

Nov 84

Dosage acide-base à l'aide d'un micro-ordinateur

par Marc CHAPELET,

11 bis, rue Ernest-Psichari, Le Chesnay.

La réalisation de plusieurs dosages acide-base au laboratoire constitue une opération assez longue ; il n'est guère possible de montrer rapidement l'influence des divers paramètres du dosage comme les concentrations en acide ou en base ou comme la nature de l'acide ou de la base, puisque ceci nécessite de tracer plusieurs graphes et de construire des réseaux de courbes. Un micro-ordinateur connecté à une table traçante ou à un écran graphique offre donc des possibilités que des tracés manuels assez longs ne permettent guère d'aborder.

Avec des réseaux de courbe tracés à l'aide d'un micro-ordinateur, le professeur peut compléter les séances de Travaux Pratiques en montrant à ses élèves l'influence des différents paramètres du dosage acide-base.

1. L'EQUATION A PROGRAMMER.

Le calcul exposé concerne le dosage d'un triacide par une base faible. Ce cas permet aussi, très simplement, de traiter l'étude des dosages suivants :

- acide fort - base forte,
- acide fort - base faible,
- acide faible - base forte,
- acide faible - base faible,
- diacide ou triacide - base forte,
- diacide ou triacide - base faible.

Un triacide, de formule symbolisée par AH_3 , de concentration molaire c_0 , de volume v_0 , en solution dans l'eau, peut donner des ions AH_2^- , AH^{2-} , A^{3-} . Les constantes d'acidité ont pour expression :

$$K_1 = \frac{x [AH_2^-]}{[AH_3]} \quad K_2 = \frac{x [AH^{2-}]}{[AH_2^-]} \quad K_3 = \frac{x [A^{3-}]}{[AH^{2-}]}$$

si x désigne la concentration molaire $[H_3O^+]$.

La base faible B, de concentration molaire c , de volume v , en solution peut donner l'ion BH^+ . La constante de dissociation K_b a pour expression :

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} = \frac{K_e [BH^+]}{x [B]}$$

en tenant compte du produit ionique de l'eau :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad (pK_e = 14).$$

La conservation de la quantité de matière pour l'acide s'écrit :

$$[AH_3] + [AH_2^-] + [AH^-] + [A^{3-}] = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v}$$

ou encore :

$$[AH_3] \left(1 + \frac{K_1}{x} + \frac{K_1 K_2}{x^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{x^3} \right) = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v}. \quad (1)$$

La conservation de la quantité de matière pour la base s'écrit :

$$[B] + [BH^+] = \frac{c v}{v_0 + v}$$

d'où :

$$[BH^+] \cdot \left(1 + \frac{K_e}{x K_b} \right) = \frac{c v}{v + v_0}. \quad (2)$$

La neutralité électrique lors du dosage s'écrit :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] + [AH_2^-] + 2 [AH^-] + 3 [A^{3-}]$$

ou encore et en tenant compte de (1) et de (2) :

$$x + \frac{c v}{v + v_0} \cdot \frac{1}{1 + K_e/x K_b} = \dots$$

$$\dots \frac{K_e}{x} + \frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \cdot \frac{\frac{K_1}{x} + \frac{2 K_1 K_2}{x^2} + \frac{3 K_1 K_2 K_3}{x^3}}{1 + \frac{K_1}{x} + \frac{K_1 K_2}{x^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{x^3}}. \quad (3)$$

Comme il n'est pas simple de calculer x et donc le pH ($pH = -\log x$) pour chaque valeur du volume v , il faut procéder à l'opération inverse, c'est-à-dire calculer v pour différentes valeurs du pH. On obtient en arrangeant (3) :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{c_0 \cdot \left(1 + \frac{2 K_2}{x} + \frac{3 K_2 K_3}{x^2} \right) + \frac{K_e}{x} - x}{\left(\frac{x}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{x} + \frac{K_2 K_3}{x^2} \right) \cdot \frac{c}{x - \frac{K_e}{x} + \frac{1}{1 + \frac{K_e}{x K_b}}}}$$

Il est plus intéressant d'étudier la quantité $\frac{c v}{c_0 v_0} = u$, pour l'étude de la neutralisation.

D'où :

$$u = \frac{1 + \frac{2 K_2}{x} + \frac{3 K_2 K_3}{x^2} + \frac{K_e}{c_0 x} - \frac{x}{c_0}}{\frac{x}{c} - \frac{K_e}{c x} + \frac{1}{1 + \frac{K_e}{x K_b}}} \quad (4)$$

2. LE PROGRAMME.

2.1. Le principe.

— Pour des valeurs du pH variant de 0 à 14 par pas de 0,1 (ou de 0,2, ou de 0,5 par exemple), calculer $u = \frac{c v}{c_0 v_0}$.

— Ne retenir que les valeurs positives de u .

— Si le micro-ordinateur est connecté à une table traçante, on peut limiter le tracé de la courbe du dosage, aux valeurs de u comprise entre 0 et 3 (c'est suffisant dans la majorité des cas).

2.2. Les différents dosages étudiés.

Si on étudie le dosage d'un diacide, il suffit de faire $K_3 = 0$ (ce qui implique $[A^{3-}] = 0$).

Pour un monoacide faible, on pose : $K_2 = 0$ et $K_3 = 0$.

Pour un acide fort, comme AH_3 est totalement dissocié en AH_2^- , on a $[AH_3] = 0$ et on pose donc :
$$\frac{1}{K_1} = \frac{[AH_3]}{x[AH_2^-]} = 0.$$

Pour une base forte, on a donc $[B] = 0$, on pose donc :
$$\frac{1}{K_b} = 0.$$

2.3. Quelques précisions.

— Les données à introduire dans la mémoire du micro-ordinateur sont : c ; c_0 ; K_2 ; K_3 ; $\frac{1}{K_1}$; $\frac{1}{K_b}$; le pas d'étude du pH.

— Certaines erreurs fictives de calcul peuvent apparaître à cause de la tendance du micro-ordinateur à arrondir les nombres très petits (10^{-12} , 10^{-13} ,...) dans une somme. Ainsi, si le dénominateur dans l'équation (4) a une valeur de 10^{-12} , l'ordinateur arrondit à 0, ce qui donne une valeur infinie pour u . Il convient donc de disposer des tests dans le programme pour parer à la nullité du dénominateur.

Pour étudier le dosage d'une base par un acide, on fait varier v_0 et non plus v , on représente alors l'allure du pH en fonction de
$$\frac{1}{u} = \frac{c_0 v_0}{c v}.$$

3. RESULTATS.

Les courbes présentées ont été réalisées avec un micro-ordinateur SHARP PC 1500 connecté à une minitable traçante SHARP CE 150. Le pas d'étude du pH a été choisi égal à 0,1.

* Figures 1-2-3 : dosage acide fort - base forte :

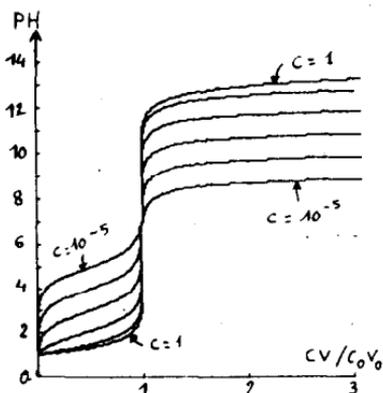
$$\frac{1}{K_1} = 0; \quad K_2 = 0 = K_3; \quad \frac{1}{K_b} = 0.$$

Le point d'équivalence se situe pour $pH = 7$ et $u = \frac{c v}{c_0 v_0} = 1$

où c_0 désigne la concentration molaire de l'acide et c désigne la concentration molaire de la base.

Le pH varie alors entre $(-\log c_0)$ et $(14 + \log c)$.

Les réseaux de courbes montrent l'influence des concentrations en acide et en base.



1

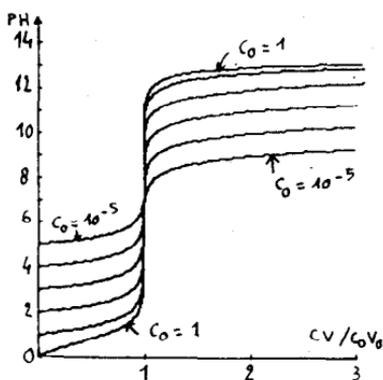
Dosage d'un acide fort par une base forte

acide chlorhydrique

$c_0 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en base (soude)

$c : 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$
 mol.l^{-1}



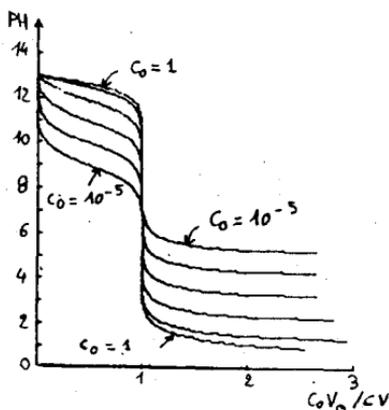
2

Dosage d'un acide fort par une base forte

soude $c = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide; c_0 (mol.l^{-1}):

$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



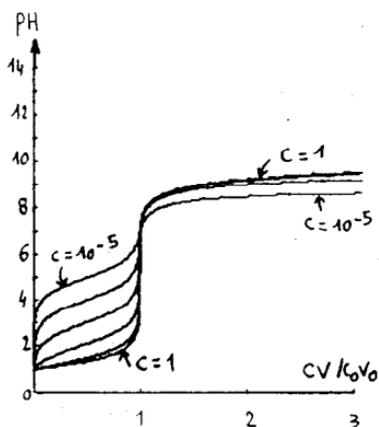
3

Dosage d'une base forte par un acide fort

soude $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide; c_0 (mol.l^{-1}):

$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$

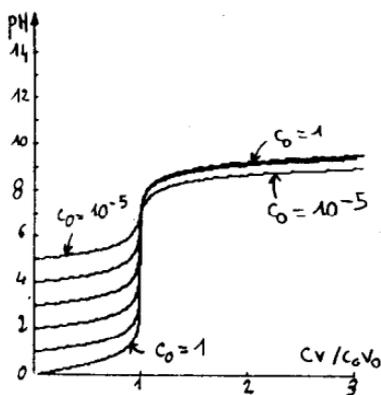


4 *
Dosage d'un acide fort
par une base faible.

acide chlorhydrique
 $c_0 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en base (ammoniaque)

$c (\text{mol.l}^{-1}) :$
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$
 $\text{pK}_b = 4,75$

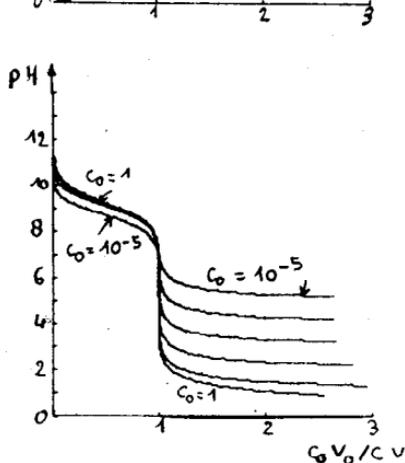


5 *
Dosage d'un acide fort
par une base faible.

ammoniaque $c=1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide fort;

$c_0 (\text{mol.l}^{-1}) :$
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



6
Dosage d'une base faible
par un acide fort.

ammoniaque $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide

$c_0 (\text{mol.l}^{-1}) :$
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$

* Figures 4-5-6 : dosage acide fort - base faible :

$$\frac{1}{K_1} = 0; \quad K_2 = 0 = K_3; \quad pK_b = 4,75$$

$$\text{Point d'équivalence : } pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log \left(\frac{c c_0}{c + c_0} \right)$$

On constate que pour $pH > 7$, le pH dépend peu des concentrations en acide et en base (de 1 à 10^{-4} mol.l⁻¹).

* Figures 7-8-9 : dosage acide faible - base forte :

$$pK_1 = 4,74; \quad K_2 = 0 = K_3; \quad \frac{1}{K_b} = 0.$$

$$\text{Equivalence pour } pH = 7 + \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{c c_0}{c + c_0} \right)$$

Pour $pH < 7$, le pH dépend peu des concentrations en acide et en base (de 1 à 10^{-4} mol.l⁻¹).

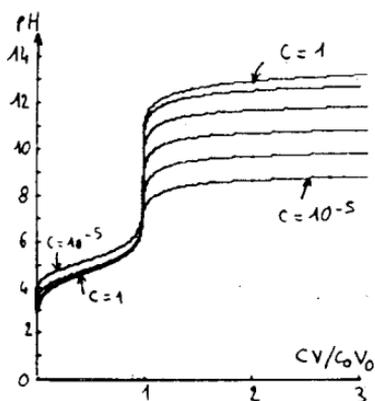
* Figures 10-11-12 : dosage acide faible - base faible :

$$pK_1 = 4,74; \quad K_2 = 0 = K_3; \quad pK_b = 4,75.$$

On constate que le pH ne dépend guère des concentrations (de 1 à 10^{-4} mol.l⁻¹).

$$\text{Equivalence pour } pH = 7 \text{ (en fait } pH \simeq 7 + \frac{1}{2} \log$$

$$\left(\frac{\frac{1}{c} + \frac{1}{c_0} + \frac{1}{K_1}}{\frac{1}{c} + \frac{1}{c_0} + \frac{1}{K_b}} \right) \text{ d'après l'équation (4) avec } u = 1.$$

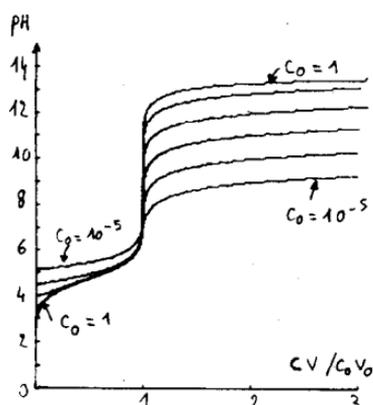


7

Dosage d'un acide faible par une base forte.

acide acétique $c_0 = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$
 $pK_1 = 4,74$

Influence de la concentration en base (soude); c (mol.l⁻¹)
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



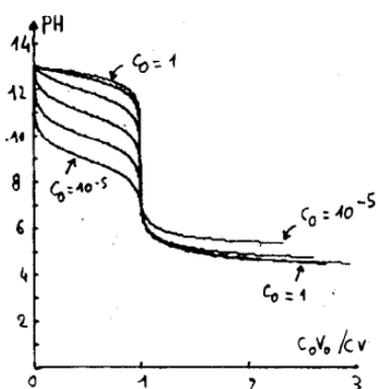
8

Dosage d'un acide faible par une base forte.

soude $c = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide acétique

c_0 (mol.l⁻¹) :
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



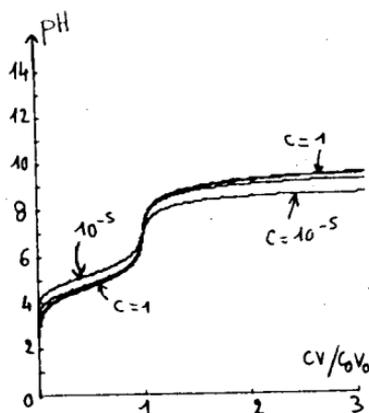
9 *

Dosage d'une base forte par un acide faible.

soude $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration en acide acétique

c (mol.l⁻¹) :
 $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



10 *

Dosage d'un acide faible
par une base faible.

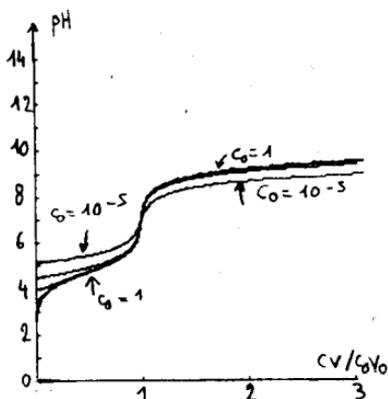
acide acétique,
 $c_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ $pK_1 = 4,74$

Influence de la concentration
en base (ammoniaque)

$c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} :$

$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$

$pK_b = 4,75$



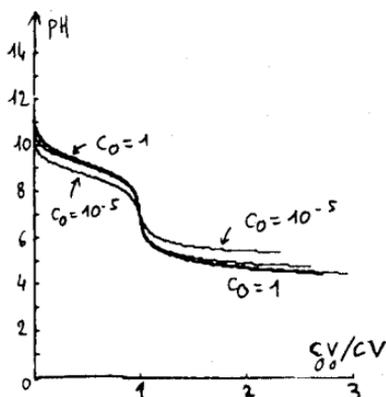
11 *

Dosage d'un acide faible
par une base faible.
ammoniaque $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration
en acide faible

$c_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} :$

$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$



12 *

Dosage d'une base faible
par un acide faible.

ammoniaque $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Influence de la concentration
en acide

$c_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} :$

$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$

* Figures 13-14 : dosage d'un triacide par une base forte :

$$pK_1 = 2,1; \quad pK_2 = 7,2; \quad pK_3 = 12; \quad \frac{1}{K_b} = 0.$$

On constate que le pH ne dépend pratiquement pas des concentrations en acide et en base entre la première et la deuxième équivalence (2^e demi-équivalence pour $pH = pK_2 = 7,2$).

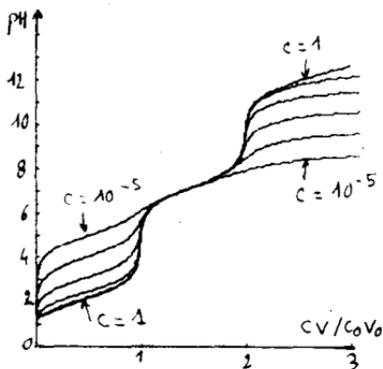
Première équivalence pour $pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) + \frac{1}{2} \log \left(1 + K_1 \cdot \frac{c + c_0}{c c_0} \right)$; le dernier terme n'est pas négligeable dès que c ou $c_0 < 10^{-2}$ mol.l⁻¹.

Deuxième équivalence pour $pH = \frac{1}{2} (pK_2 + pK_3) - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{K_e}{K_3} \cdot \frac{2c_0 + c}{c c_0} \right)$; le dernier terme n'est pas négligeable aux faibles concentrations.

* Figure 15 : dosage triacide par base faible :

$$pK_1 = 2,1; \quad pK_2 = 7,2; \quad pK_3 = 12; \quad pK_b = 4,75.$$

Le pH ne dépend guère des concentrations après la première équivalence.



13

Dosage d'un triacide par une base forte.

acide phosphorique
(H_3PO_4)

$$pK_1 = 2,1 \quad pK_2 = 7,2$$

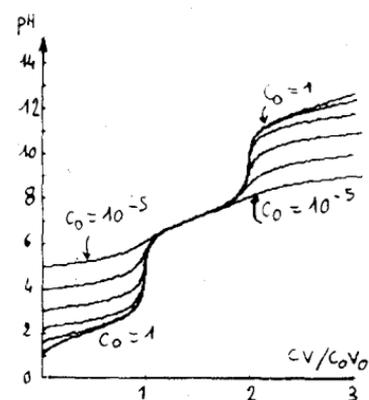
$$pK_3 = 12$$

$$c_0 = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

Influence de la concentration en base (soude)

c (mol.l⁻¹) :

$$1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$$



14

Dosage d'un triacide
par une base forte.

$$c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Influence de la concentration en triacide

$$c_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} : 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$$

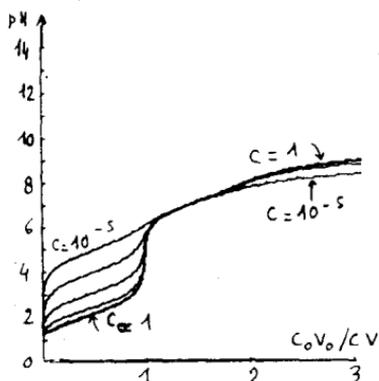
15 *

Dosage d'un triacide
par une base faible.

$$(\text{H}_3\text{PO}_4) : c_0 = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

Influence de la concentration en base faible
(ammoniaque $\text{pK}_b = 4,75$)

$$c \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} : 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$$



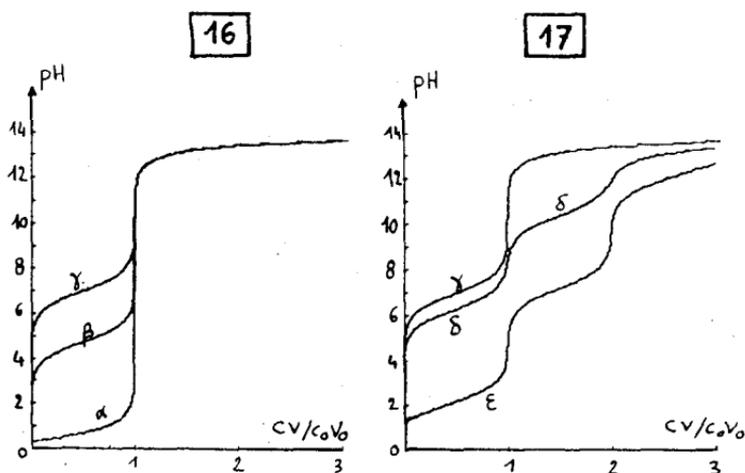
* Figures 16-17 : dosage d'un acide par une base forte. Influence de la nature de l'acide.

Pour un monoacide de concentration donnée c_0 , plus l'acide est faible (donc pK_1 grand), plus la valeur du pH de l'acide seul ($u = 0$) et la valeur du pH à l'équivalence ($u = 1$) sont grandes (fig. 16). Remarquons que le diacide (γ) se comporte comme un monoacide faible ($\text{pK}_1 = 7$), car la valeur de pK_2 est très élevée ($\text{pK}_2 = 15$).

Dans le cas des diacides ou triacides, la première équiva-

lence se produit à $\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$; la figure 17 permet

donc de comparer les constantes d'acidité des divers acides; on procède de la même manière avec la seconde équivalence.



Dosage d'un acide par une base forte.
Influence de la nature de l'acide.

base (soude) : $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

acide : $c_0 = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

(α) : acide fort (acide chlorhydrique)

(β) : monoacide faible (acide acétique)
 $pK_1 = 4,74$

(γ) : diacide (H_2S ; $pK_1 = 7$; $pK_2 = 15$)

(δ) : diacide (H_2CO_3 ; $pK_1 = 6,3$; $pK_2 = 10,4$)

(ϵ) : triacide (H_3PO_4 ; $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 7,2$;
 $pK_3 = 12$)

* Pour l'exploitation détaillée des réseaux de courbes, on peut se reporter aux nombreux manuels et traités de chimie ; ce n'est pas le sujet principal de cet article.

Les réseaux de courbes des dosages acide-base obtenus à l'aide d'un micro-ordinateur, permettent non seulement d'étudier l'influence des concentrations en acide et en base, et de la nature de l'acide ou de la base, mais ils permettent également de se rendre compte des conditions d'application des formules utilisées en pHmétrie.

(*) N.D.L.R. : Le tracé expérimental des courbes des réseaux 4, 5, 9, 10, 11, 12 n'est pas utilisé dans la pratique.