

Dosage acide-base

Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Combien d'acide y a-t-il vraiment dans un vinaigre « à 7° » ? Pour le savoir sans deviner, on réalise un **dosage acide-base** : on verse goutte à goutte une base de concentration connue jusqu'à neutraliser exactement l'acide, puis un petit calcul donne la concentration cherchée. Ce chapitre explique la méthode, la lecture de la courbe de pH et le choix d'un indicateur coloré.

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

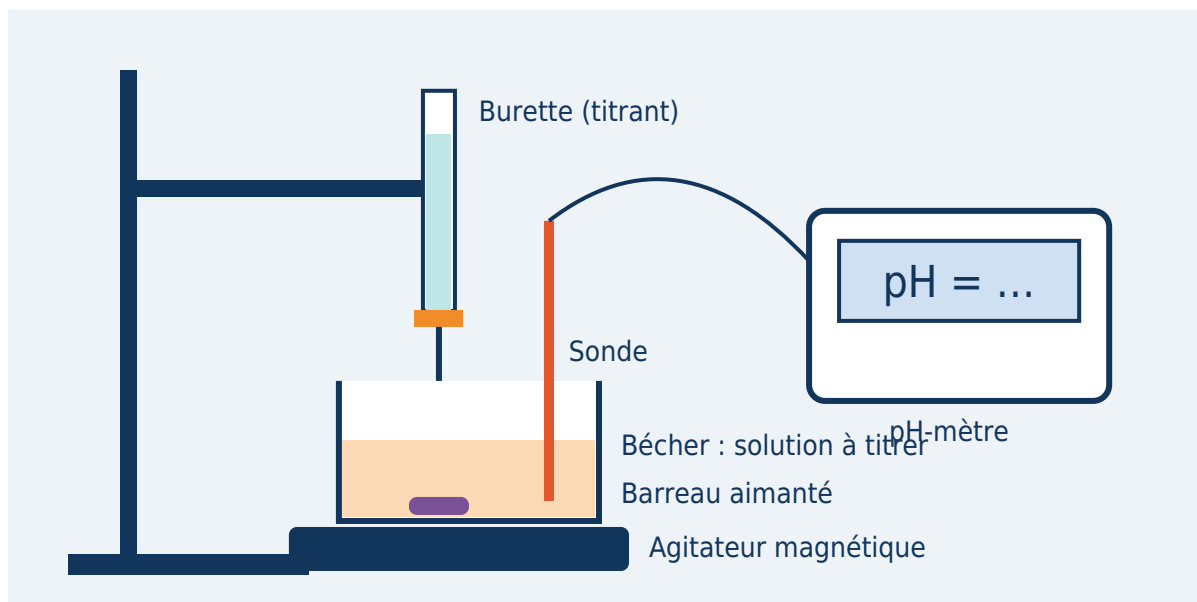
Le dosage acide-base : principe et réaction support

Doser (ou titrer) une espèce chimique, c'est déterminer sa **concentration** dans une solution. Le **dosage par étalonnage** compare une grandeur mesurée (absorbance, conductivité) à celle de solutions connues, sans réaction chimique. Le **dosage par titrage** repose, lui, sur une **réaction chimique** entre l'espèce à doser (le réactif titré, de concentration inconnue) et une espèce de concentration connue (le réactif titrant, versé à la burette).

PROPRIÉTÉ

La réaction support du titrage doit être **unique** (aucune réaction parasite), **rapide** et **totale**. Pour un dosage acide-base, c'est un transfert de proton quasi total : $K > 10^4$.

Pour doser un acide AH avec de la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$), la réaction support est $\text{AH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$, de constante $K = 10^{(14 - \text{pK}_a)}$: même pour l'acide éthanóïque ($\text{pK}_a = 4,8$), $K = 10^{9,2}$. Le dispositif comprend une burette graduée contenant le titrant, un bécher avec un volume V_A prélevé à la pipette jaugée, un agitateur magnétique et, selon le suivi choisi, un pH-mètre ou un conductimètre.



Montage d'un dosage avec suivi pH-métrique : le titrant est versé progressivement dans la solution agitée.

L'équivalence : la relation fondamentale

DÉFINITION

À l'**équivalence**, les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de l'équation de réaction : le réactif titré et le réactif titrant sont tous deux entièrement consommés. Le volume de titrant versé à ce moment est le **volume équivalent V_E** .

Pour la réaction $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est titré et B titrant, la quantité de matière de A initiale et celle de B versée à l'équivalence sont liées par $n_A \div a = n_{B,E} \div b$.

FORMULE À RETENIR

$$c_A \cdot V_A \div a = c_B \cdot V_E \div b \text{ soit } c_A = (a \div b) \cdot c_B \cdot V_E \div V_A$$

c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, volumes dans la même unité. Pour une réaction 1 pour 1 : $c_A V_A = c_B V_E$.

APPLICATION NUMÉRIQUE

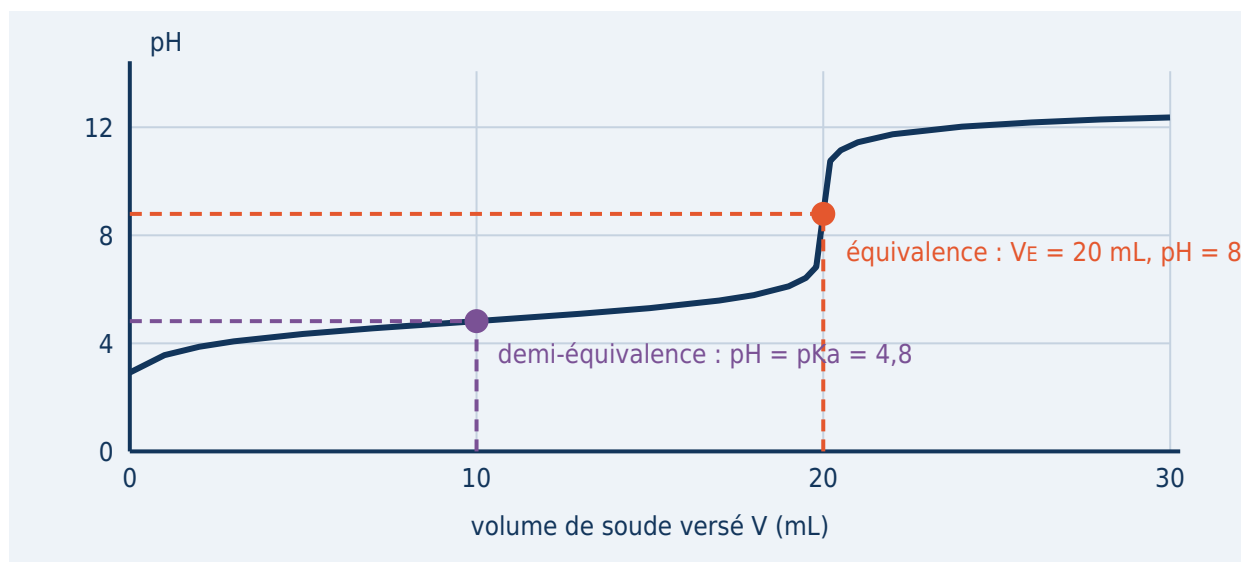
On dose $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique par de la soude de concentration $c_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'équivalence est atteinte pour $V_E = 12,4 \text{ mL}$. La réaction est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ($a = b = 1$), donc $c_A = 0,100 \times 12,4 \div 20,0 = \mathbf{6,20 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

EXEMPLE AVEC UN DIACIDE

L'acide sulfurique H_2SO_4 cède deux protons : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($a = 1$, $b = 2$). Pour $V_A = 10,0 \text{ mL}$ et $V_E = 15,0 \text{ mL}$ de soude à $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $c_A = (1 \div 2) \times 0,200 \times 15,0 \div 10,0 = \mathbf{0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

Suivi pH-métrique : lire la courbe $\text{pH} = f(V)$

En mesurant le pH après chaque ajout de titrant, on obtient une courbe en forme de S. Près de l'équivalence, le pH **saute brutalement** de plusieurs unités pour quelques gouttes. Pour repérer V_E , deux méthodes : la **méthode des tangentes** (on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis la parallèle équidistante ; elle coupe la courbe au point d'équivalence) et la **courbe dérivée** dpH/dV , dont le maximum a pour abscisse V_E .



Titration de 20,0 mL d'acide éthanoïque (0,10 mol/L) par la soude (0,10 mol/L) : saut de pH à $V_E = 20$ mL.

Trois types de titrages et le pH à l'équivalence

Le pH à l'équivalence dépend de l'espèce présente à ce moment. Pour un acide fort titré par une base forte, il ne reste que des ions spectateurs : **pH = 7** à 25 °C. Pour un **acide faible** titré par une base forte, la solution contient la base conjuguée A^- : **pH > 7** (8,75 pour l'acide éthanoïque ci-dessus). Pour une **base faible** titrée par un acide fort, la solution contient l'acide conjugué : **pH < 7** (environ 5,3 pour l'ammoniac).

PROPRIÉTÉ

Lorsqu'un acide faible est titré par une base forte, au volume $V_E \div 2$ (demi-équivalence), $n(\text{AH}) = n(A^-)$: **pH = $\text{p}K_a$** . Cette lecture permet de déterminer le $\text{p}K_a$ du couple.

EXEMPLE

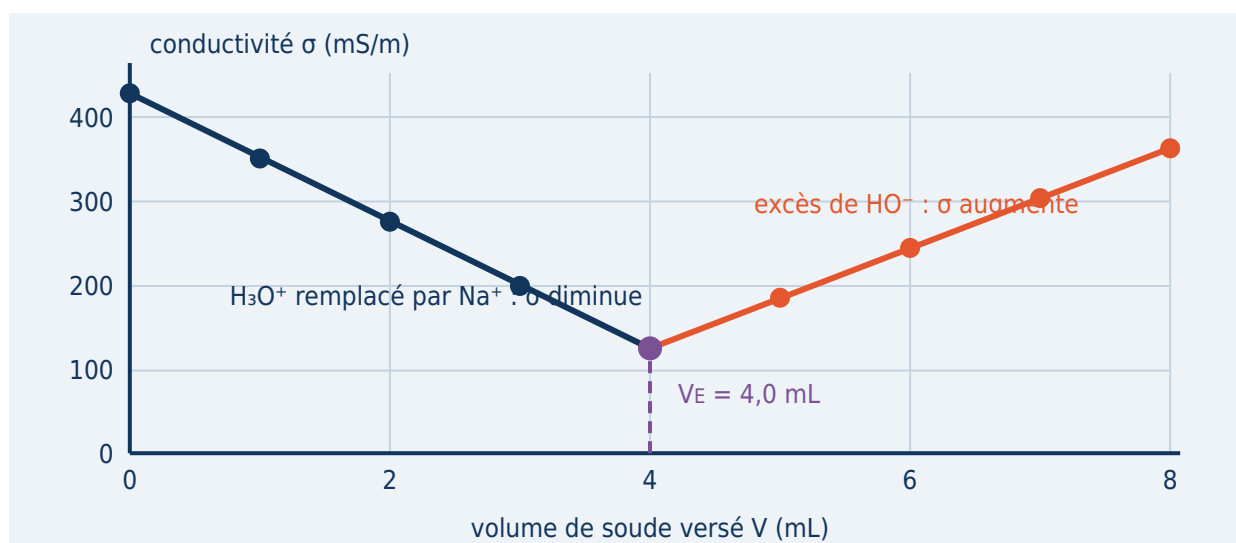
Avant l'équivalence, pour $V = 5,0$ mL de soude à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ versés dans 2,0 mmol d'acide éthanoïque : $n(\text{HO}^-) = 0,50$ mmol, $n(\text{AH})$ restant = 1,5 mmol, $n(A^-)$ formé = 0,50 mmol. Alors $\text{pH} = 4,8 + \log(0,50 \div 1,5) = \mathbf{4,3}$, valeur lue sur la courbe.

Repérer l'équivalence avec un indicateur coloré

Sans pH-mètre, on ajoute au bécher quelques gouttes d'un **indicateur coloré acido-basique**. On le choisit pour que sa **zone de virage contienne le pH à l'équivalence** : la teinte change alors exactement quand le saut de pH se produit. La phénolphthaléine (8,2 à 10,0) convient pour l'acide éthanoïque ($\text{pH}_E = 8,75$) ; le bleu de bromothymol (6,0 à 7,6) convient pour un acide fort par une base forte ($\text{pH}_E = 7$) ; le rouge de méthyle (4,2 à 6,2) convient pour l'ammoniac titré par un acide fort ($\text{pH}_E \approx 5,3$). Le titrage colorimétrique est rapide, mais moins précis que le suivi pH-métrique : l'équivalence est repérée à la goutte près (environ 0,05 mL).

Suivi conductimétrique

La conductivité d'une solution vaut $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$, somme sur tous les ions, où λ_i est la conductivité molaire ionique : à 25 °C, $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9$, $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0$, $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$. Pendant le titrage de l'acide chlorhydrique par la soude, les ions H_3O^+ très conducteurs sont remplacés par des ions Na^+ peu conducteurs : σ **diminue** jusqu'à l'équivalence, puis **augmente** car les ions HO^- s'accumulent. L'équivalence correspond à l'intersection des deux droites.



Dosage conductimétrique de 2,0 mmol d'acide chlorhydrique dans 200 mL par la soude à 0,50 mol/L : l'intersection des deux droites donne $V_E = 4,0 \text{ mL}$.

ERREUR FRÉQUENTE

Le volume d'eau ajouté dans le bécher avant le titrage **ne change pas V_E** : la quantité de matière à doser reste la même (mais elle diminue les variations de conductivité relatives si le volume est trop grand). Autre piège : prendre pour V_A le volume total du bécher au lieu du volume de la prise à la pipette jaugée.

Précision du résultat

Le résultat $c_A = c_B V_E \div V_A$ est entaché d'incertitudes : lecture de la burette, volume de la

pipette, concentration du titrant. Pour des grandeurs indépendantes, les incertitudes relatives se composent en quadrature : $u(c_A) \div c_A = \sqrt{[(u(c_B) \div c_B)^2 + (u(V_E) \div V_E)^2 + (u(V_A) \div V_A)^2]}$. On compare ensuite le résultat à une valeur de référence, par exemple celle de l'étiquette, en calculant l'écart relatif.

L'essentiel à retenir

- Un titrage repose sur une réaction support unique, rapide et totale.
- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $c_A V_A \div a = c_B V_E \div b$.
- On repère V_E par la méthode des tangentes, la courbe dérivée, un indicateur coloré ou la cassure d'une courbe de conductivité.
- $pH_E = 7$ (fort/fort), supérieur à 7 (acide faible/base forte), inférieur à 7 (base faible/acide fort).
- Pour un acide faible, $pH = pK_a$ à $V_E \div 2$.
- Un indicateur est adapté si sa zone de virage contient pH_E .
- Un résultat se donne avec son incertitude et se compare à une valeur de référence.