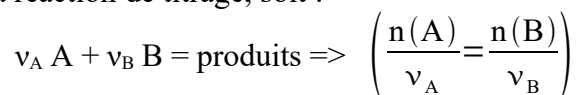


Cours S2 A.5 : Dosage acido-basique volumétrique, pH-métrie et conductimétrie

Réaction de dosage et point équivalent

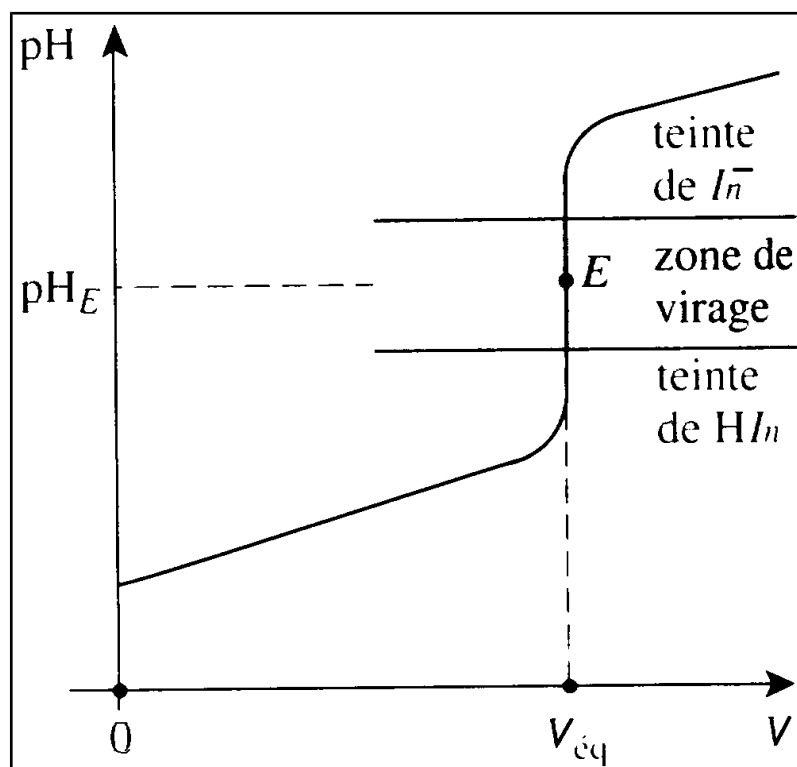
- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et « totale » ($K^{\circ} > 10^3$).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit :



Dosage acido-basique volumétrique direct

- Pour un dosage acido-basique, on a un brusque saut de pH au point équivalent si les conditions sont réunies (en particulier il faut $K^{\circ} > 10^3$).

Alors l'utilisation d'un indicateur coloré dont les formes acide (HIn) et basique (In⁻) sont de couleur différente permet de repérer l'équivalence et de mesurer le volume de réactif titrant mis à réagir avec l'espèce à analyser au point équivalent. Le pH à l'équivalence doit appartenir à la zone de virage.



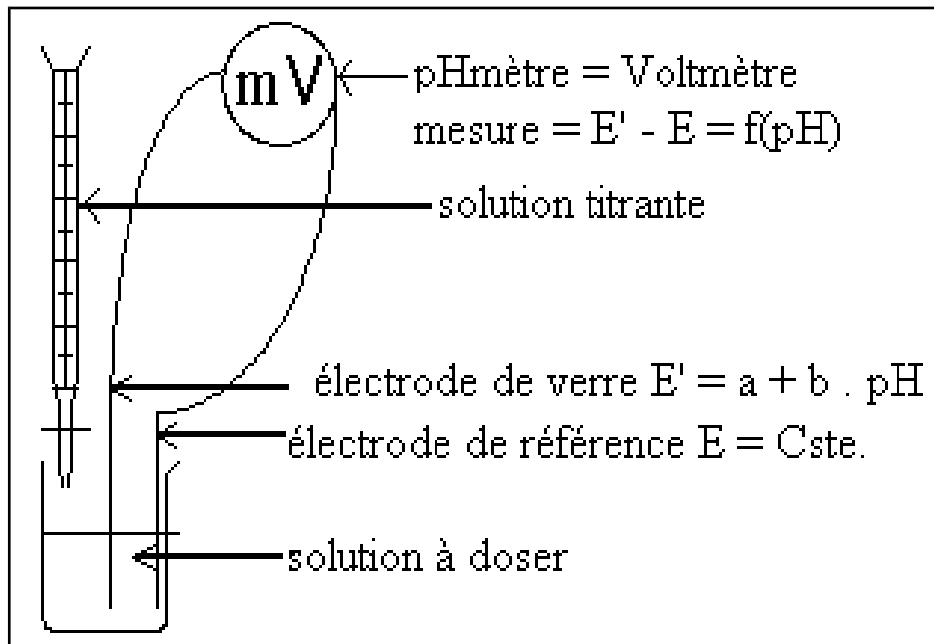
- Exemple d'indicateurs colorés usuels :

	Couleur forme acide	pH de la zone de virage (cf. figure)	Couleur forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,2 – 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,0 – 10,0	Rouge

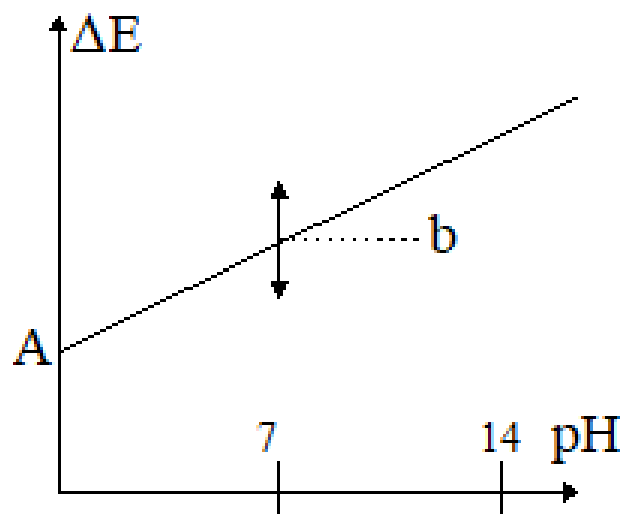
Dosage pH-métrique (ou potentiométrique)

- On mesure une différence de potentiel (ddp) à courant nul, notée e ou ΔE , entre une électrode de verre sensible à la concentration des ions H_3O^+ et une électrode de référence :

$$\Delta E = E_{\text{verre}}(H_3O^+) - E_{\text{réf}}$$

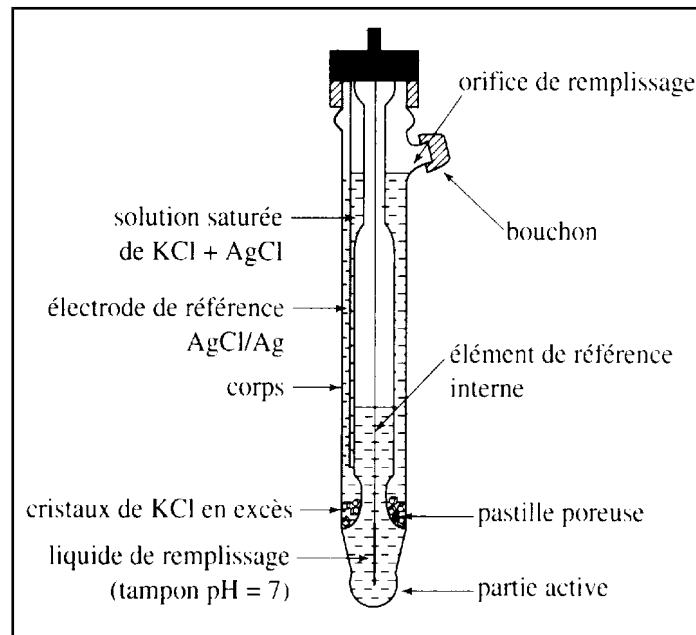


- L'électrode de verre est constituée d'une partie active qui est sensible à la différence de pH entre la solution interne (pH_0) qui la constitue et la solution dans laquelle elle est plongée.
- Son potentiel est une fonction linéaire du pH : $E_{\text{verre}}(H_3O^+) = E' = a + b \cdot pH$
- L'électrode de référence a un potentiel constant : $E_{\text{réf}} = E = \text{Cste.}$
- Donc ΔE , la ddp mesurée par un voltmètre (pH-mètre) entre les deux électrodes séparées ou combinées, est une fonction affine du pH :
 $\Delta E = A + b \cdot pH$, où A et b dépendent des conditions réelles de l'utilisation des électrodes.



- Il faut donc étalonner le pH-mètre afin d'en fixer les valeurs respectives.

- En pratique, on utilise une « sonde pH-métrique » ; il s'agit en fait d'une électrode de verre combinée qui contient les deux électrodes, celle de verre et celle de référence

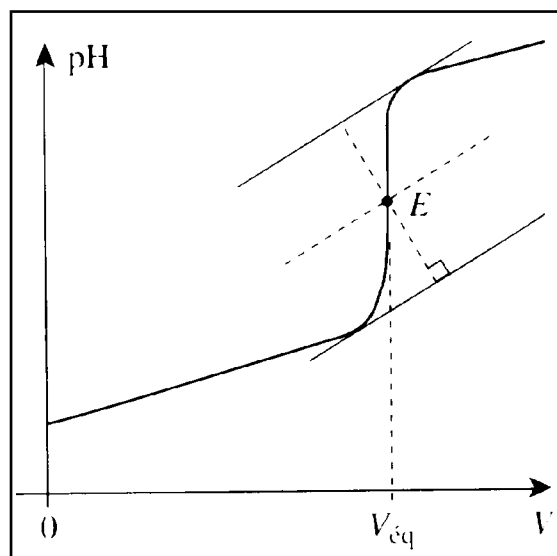


Électrode de verre combinée

- Pour étalonner le pH-mètre, on utilise :
 - Une solution à $\text{pH} \approx 7$ pour fixer la valeur au milieu du domaine (translation verticale) ;
 - Une solution à $\text{pH} \approx 4$ (dosage d'un acide) ou à $\text{pH} \approx 9$ (dosage d'une base) pour fixer la pente de la droite (rotation autour du point pivot à $\text{pH} \approx 7$).
- On suit alors au cours du dosage la variation de ΔE donc du pH en fonction du volume V de l'espèce titrante utilisée à l'aide d'un pH-mètre.

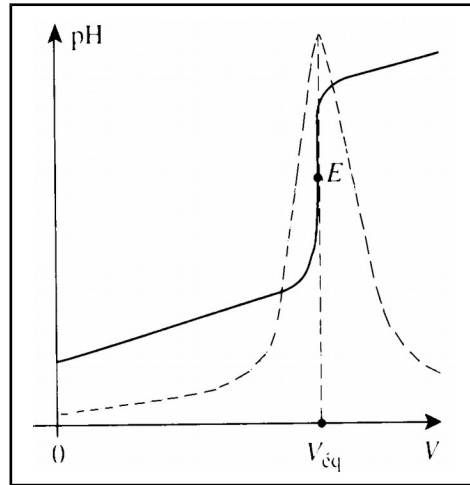
Les courbes de titrages $\text{pH} = f(V)$

- On a pris l'habitude de tracer $\text{pH} = f(V)$ dont l'allure est caractérisée par un brusque saut de pH avec un point d'inflexion au point équivalent, que l'on peut déterminer par la méthode des tangentes (cf. classe de terminale).



Méthode des tangentes

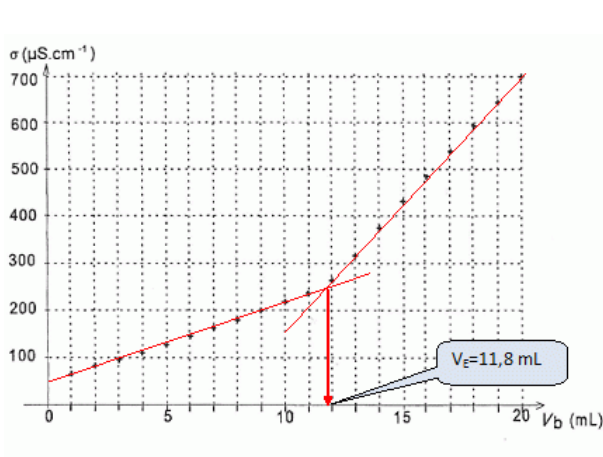
- Mais le tracé de $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$ qui est moins utilisée est tout aussi intéressant, car la fonction présente un maximum au point équivalent. En effet, l'existence d'un point d'inflexion pour $pH = f(v)$ implique $\left(\frac{d^2 pH}{(dV)^2}\right) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{dpH}{dV}\right)\right) = 0$, donc $g(V)$ possède un maximum.



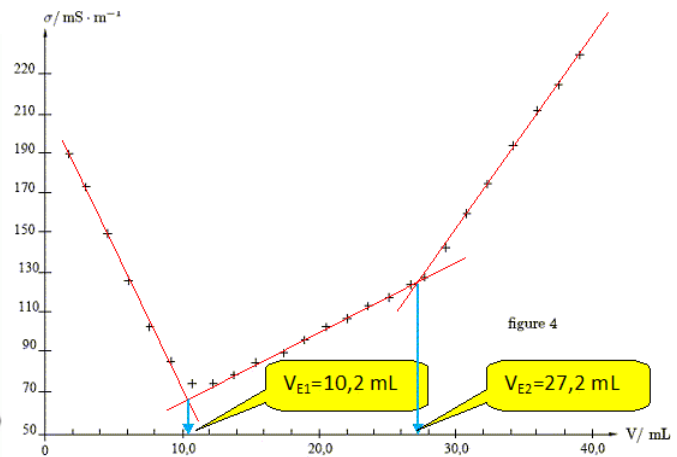
Tracé de $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$

Dosage conductimétrique

- On suit le dosage en mesurant la conductivité σ avec une cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre ; la chaîne de mesure doit tout d'abord être étalonnée en utilisant une solution ionique de concentration et température connues (en pratique on utilise une solution de chlorure de potassium KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Ensuite on trace la conductivité σ ou la conductivité corrigée $\sigma \times V_T$ (pour éviter le problème de dilution provoqué par l'ajout de la solution introduit par la burette) en fonction du volume V du réactif titrant utilisée pour effectuer le dosage.
- On obtient un graphe pour lequel on observe des portions affines dont on va repérer par prolongement le (ou les) intersection(s) respective(s) pour déterminer le (ou les) volume(s) équivalent(s).



dosage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par NaOH



dosage du mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HCl}$ par NaOH