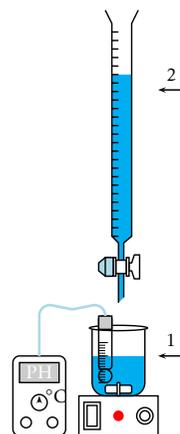


I Principe

Le but d'un dosage est de déterminer la concentration d'une espèce chimique. Dans le cas d'un dosage acido-basique, on cherchera par exemple la concentration d'un acide (fort ou faible) dans une solution. Pour réaliser le dosage, on fait réagir l'espèce à doser selon une réaction qui doit être : **unique, totale et rapide**.

On utilise un montage comme celui représenté ci-contre : l'espèce 1 à doser est introduite dans le bécher dans lequel on verse progressivement l'espèce 2, préparée dans la burette.

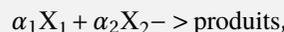
On suit dans le même temps l'évolution d'une grandeur physique (pH, couleur d'un indicateur coloré, conductivité) en fonction de la quantité d'espèce dosante versée. La grandeur physique suivie est choisie pour permettre de déterminer ce qu'on nomme le **point d'équivalence**.



Définition : Équivalence

Au **point d'équivalence** d'un dosage, l'espèce dosante et l'espèce dosée ont été introduites en proportions stœchiométriques.

Dans le cas du dosage d'une espèce X_1 par l'espèce X_2 selon :



on a à l'équivalence :

$$\frac{n_1}{\alpha_1} = \frac{n_2}{\alpha_2} \quad \text{soit} \quad \frac{c_1 V_1}{\alpha_1} = \frac{c_2 V_{\text{eq}}}{\alpha_2}, \quad (\text{résultat à connaître par cœur}),$$

en notant $n_1 = c_1 V_1$ le nombre de moles de l'espèce à doser initialement présentes dans la solution au début du dosage et $n_2 = c_2 V_{\text{eq}}$ le nombre de moles de l'espèce dosante versé à l'équivalence.

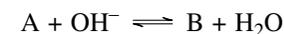
On détermine alors la concentration inconnue c_1 connaissant la concentration de l'espèce dosante c_2 , le volume initial V_1 et en mesurant le **volume à l'équivalence** V_{eq} .

II Dosages acide-base

Nous allons étudier le dosage de solutions d'acide (fort ou faible) par une solution basique. On désignera par la suite par (A/B) le couple acide-base à doser (on aura bien sûr $A = \text{H}_3\text{O}^+$, $B = \text{H}_2\text{O}$ pour un acide fort) dont on notera la concentration c_A , le volume prélevé V_A et c_B la concentration de la base dont on verse un volume V_B . Le volume de base équivalent V_{eq} vaut ici : $V_{\text{eq}} = \frac{c_A V_A}{c_B}$.

II.1 Réaction totale

Pour que la réaction soit totale, on utilise une solution de base forte. En effet la constante de la réaction :



vaut $10^{\text{p}K_e - \text{p}K_a}$, qui sera très grand pour un acide faible dont le $\text{p}K_a \leq 7$. On sait que cette condition n'est pas strictement suffisante pour assurer qu'une réaction sera totale mais ici, en raison de la stœchiométrie mole à mole, la réaction sera totale.

II.2 Système équivalent

Au cours du dosage, bien qu'on ait d'abord introduit l'acide dans l'eau (où il a pu se dissocier en partie) puis la base en plusieurs fois, on peut traiter la système comme si on avait introduit simultanément l'acide initialement non dissocié et la base en une seule fois. En effet l'état d'équilibre chimique qu'on atteindra ne dépend pas de la manière dont sont introduits les réactifs.

Plusieurs réactions peuvent alors avoir lieu : entre l'acide et la base forte, éventuellement entre l'acide faible et l'eau et enfin l'autoprotolyse de l'eau. La réaction prépondérante, qui contribue principalement à la variation des quantités de matière est bien évidemment celle avec la base forte. Si la réaction de dosage est bien totale on n'aura, pour la majeure partie du dosage, pas à se préoccuper des autres réactions. La constante de la réaction acide faible/eau vaut en effet $10^{-\text{p}K_a}$ et celle de l'autoprotolyse $10^{-\text{p}K_e} = 10^{-7}$.

On a donc le bilan de matière suivant entre la base forte et l'acide :

	A	+	OH^-	\rightarrow	B	+	H_2O
$t = 0$	$n(A)$ (mol)		$n(\text{OH}^-)$ (mol)		$n(B)$ (mol)		$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)
pour $V_b \leq V_{\text{eq}}$	$n_1 = c_a V_a$		$c_b V_b$		0		gd excès
pour $V_b \geq V_{\text{eq}}$	$c_a V_a - c_b V_b$		$\ll n_1$		$c_b V_b$		gd excès
	$\ll n_1$		$c_b V_b - c_a V_a$		$c_a V_a$		gd excès

Précisons que dans le cas de l'acide fort, la base conjuguée de l'acide $B = H_2O$ est le solvant : la quantité formée est donc négligeable devant la quantité initiale.

II.3 Dosage par colorimétrie

Nous allons voir que le pH varie brusquement autour du point d'équivalence. Dans un dosage par colorimétrie, on détermine expérimentalement l'équivalence en ajoutant dans la solution contenant l'espèce à doser un indicateur coloré dont la couleur varie brusquement suivant le pH de la solution. Il faudra avoir a priori une idée du pH à l'équivalence pour choisir un indicateur dont la **zone de virage**, *ie* domaine de pH sur lequel change la couleur de l'indicateur, contient cette valeur.

III Allure générale d'une courbe de dosage

Nous allons maintenant présenter l'allure des courbes de dosage d'acides fort et faible, ce qui nous permettra de distinguer les points importants permettant de déterminer :

- la concentration de l'acide,
- le pK_a dans le cas d'un acide faible.

III.1 Acide fort

$V_b = 0$ Avant toute introduction de base, on a $c_a V_a$ ions H_3O^+ dans un volume V_a . Le pH est donc donné par

$$pH_0 = -\log(c_a/c^\circ).$$

Il est évidemment d'autant plus faible que l'acide est concentré.

$0 < V_b < V_{eq}$ Quand on a introduit de la base, on a avant l'équivalence, à l'issue de la réaction entre l'acide faible et la base forte, $c_a V_a - c_b V_b$ ions H_3O^+ et une quantité négligeable d'ions OH^- dans un volume $V_a + V_b$. Le pH augmente donc mais doucement car $[H_3O^+]$ reste de l'ordre de c_a , inférieur à 7 si c_a n'est pas ridiculement faible.

$V_b = V_{eq}$ Au point d'équivalence, on a introduit autant d' OH^- qu'il y avait initialement de H_3O^+ . La solution équivalente est une solution dans laquelle on n'aurait introduit ni H_3O^+ ni OH^- : la quantité d'ions H_3O^+ est donc fixée par la réaction d'autoprotolyse de l'eau qu'on ne plus maintenant négliger et qui les produit en quantités égales : on a $pH = 7$.

$V_b > V_{eq}$ Après l'équivalence, on a à l'issue de la réaction entre H_3O^+ et OH^- une solution contenant $c_b V_b - c_a V_a$ ions OH^- dans le volume $V_a + V_b$ et quasiment pas d'ions H_3O^+ : leur nombre est fixé par l'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau qui, une fois encore, ne change pas beaucoup le nombre d'ions OH^- . Le pH est donc, si la concentration $[OH^-]$ n'est pas trop faible, bien supérieur à 7. Loin de l'équivalence, on a

$$pH = pK_e + \log(c_b V_b / ((V_a + V_b) c^\circ)) \xrightarrow{V_b \gg V_a} pK_e + \log \frac{c_b}{c^\circ} :$$

le pH loin de l'équivalence ne dépend que de la concentration c_b (et de la dilution).

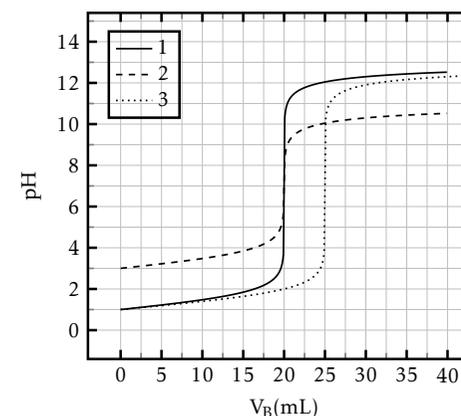
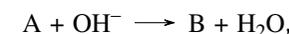


FIG. 1 : Dosage d'un acide fort par une base forte. Courbe 1 : $c_a = c_b = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$ et donc $V_e = 20 \text{ mL}$. Courbe 2 : $c_a = c_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$, $V_e = 20 \text{ mL}$. Courbe 3 : $c_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$, $c_b = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le point d'équivalence est maintenant déplacé à $V_e = 25 \text{ mL}$.

L'équivalence se manifeste par un brusque saut de pH. Celui-ci est d'autant plus grand que l'acide fort et la base forte sont concentrés, le volume équivalent V_E vaut $V_{eq} = \frac{c_a V_a}{c_b}$. Toutes ces propriétés sont représentées sur la figure 1.

III.2 Acide faible

Le dosage d'un acide faible est différent de celui d'un acide fort car la réaction de dissociation avec l'eau pour libérer un ion hydronium H_3O^+ n'est maintenant plus totale. Le problème fait maintenant intervenir deux réactions, la réaction de dosage, totale :



qui est celle qui nous intéresse, et la réaction avec l'eau, qui n'est pas totale



Quand l'acide faible est diluéⁱ on sait qu'il se comporte comme un acide fort. Son dosage présentera donc l'allure précédente, mais avec un saut de pH de faible amplitude.

En revanche si l'acide faible est suffisamment concentré, l'avancement de sa réaction avec l'eau est quasiment nul, autrement dit il est très peu dissocié. Plus précisément, le nombre d'ions H_3O^+ (égal au nombre de B) qu'il libère est négligeable devant le nombre de molécules A ⁱⁱ.

On ne va donc pas considérer le cas d'un acide faible dilué, peu intéressant, mais étudier le cas de l'acide faible concentré non dissocié pour lequel on considérera que la réaction avec la base forte est totale. L'équivalence est, à nouveau déterminée par $c_a V_a = c_b V_{eq}$.

	A	+	OH ⁻	→	B	+	H ₂ O
	$n(A)$ (mol)		$n(OH^-)$ (mol)		$n(B)$ (mol)		$n(H_2O)$ (mol)
$t = 0$	$n_1 = c_a V_a$		$c_b V_b$		0		gd excès
pour $V_b \leq V_{eq}$	$c_a V_a - c_b V_b$		$\ll n_1$		$c_b V_b$		gd excès
pour $V_b \geq V_{eq}$	$\ll n_1$		$c_b V_b - c_a V_a$		$c_a V_a$		gd excès

$V_b = 0$ Le calcul du pH à $V_b = 0$ fait intervenir la dissociation de A dans l'eau : on a vu qu'il vaut :

$$pH_0 = \frac{1}{2} (pK_a - \log(c_a / c^\circ))$$

$V_b \leq V_{eq}$ Avant l'équivalence, A et B sont présents à l'équilibre dans la solution : on peut déterminer le pH en utilisant la relation $pH = pK_a + \log([B]/[A])$. On obtient en particulier le résultat remarquable que :

$$pH_{\frac{1}{2}} = pK_a$$

à la demi-équivalence, pour laquelle la quantité de base forte versée est égale à la moitié de la quantité initiale d'acide faible. Le volume de soude versé $V_{1/2}$ vaut alors : $V_{1/2} = c_a V_a / (2c_b)$. Attention, ce résultat n'est valable que pour une solution d'acide faible suffisamment concentrée.

$V_b = V_{eq}$ Au point d'équivalence, on a une solution de base faible de concentration c_a dont le pH vautⁱⁱⁱ :

$$pHeq = \frac{1}{2} \left(pK_e + pK_a + \log \frac{c_a V_a}{(V_a + V_b) c^\circ} \right)$$

ⁱPlus précisément : $c_a \ll K_a c^\circ$.

ⁱⁱAttention cela n'empêche pas que la solution soit très acide : on peut avoir $[H_3O^+] \leq c_a$ et $[H_3O^+] \gg 10^{-7}$.

ⁱⁱⁱCe résultat sera démontré en interrogation.

$V_b \geq V_{eq}$ Avant le point d'équivalence, tant que les concentrations en A et B sont du même ordre, le pH reste proche du pK_a . En revanche, au-delà de l'équivalence, on a une solution de base faible B et de base forte OH⁻ : le pH est donc sensiblement supérieur à 7 si la concentration de soude n'est pas trop ridicule. On a donc encore une fois un saut brusque de pH au point d'équivalence qu'on pourra mettre en évidence précisément avec un indicateur coloré.

On a représenté sur la figure2 le dosage d'un acide faible concentré (trait plein) et d'un acide faible très dilué (courbe en traits interrompus). On y a également rappelé le dosage d'un acide fort (pointillés). On vérifie bien que le dosage de l'acide faible dilué a la même allure que celui de l'acide fort, les différences provenant des différences de concentration. L'allure de la courbe de l'acide faible concentré est en revanche très différente avant l'équivalence. Elle présente un point d'inflexion à la demi-équivalence $V_{1/2} = V_{eq}/2$ où $pH = pK_a$ (on a $pH > pK_a$ pour l'acide faible dilué en ce point). La valeur de son pH à l'origine est de plus supérieure à celle de l'acide fort à la même concentration. Notons que la coïncidence du pH pour $V_b = 0$ de la solution d'acide faible dilué est ici accidentelle.

En revanche toutes les courbes (acide faible dilué ou concentré, acide fort) sont pratiquement identiques après l'équivalence^{iv} : dans tous les cas, le pH est en effet déterminé uniquement par la quantité de soude versée après l'équivalence.

Conclusion

Il n'est pas indispensable de retenir les valeurs particulières du pH en chacun des points mais plutôt les propriétés remarquables de chacune des courbes :

équivalence : $c_a V_a = c_b V_b$, saut de pH d'autant plus important que l'acide et la base sont concentrés,

acide fort $pH_0 = -\log(c_a / c^\circ)$, $pH_{eq} = 7$ à l'équivalence, pas de point d'inflexion avant l'équivalence.

acide faible Comportement identique, quand il est dilué, à celui d'un acide fort. Quand il est concentré, $pH_{\frac{1}{2}} = pK_a$ à la demi-équivalence, point d'inflexion en ce même point, pH toujours supérieur à celui du dosage de l'acide fort, en particulier au point initial et à l'équivalence où $pH \geq 7$.

^{iv}la courbe de l'acide faible dilué est décalée vers les pH inférieurs car on a également dilué la base forte

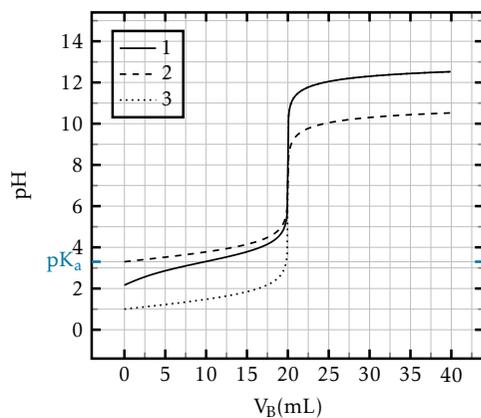


FIG. 2 : Dosage d'un acide faible par une base forte. Courbe 1 : acide faible concentré $c_a = c_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$ et donc $V_{eq} = 20 \text{ mL}$. Courbe 2 : acide faible dilué $c_a = c_b 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$, $V_{eq} = 20 \text{ mL}$. Courbe 3 : acide fort $c_a = c_b = 10^{-1} \text{ mol/L}^{-1}$, $V_a = 20 \text{ mL}$, $V_{eq} = 20 \text{ mL}$.

pour tous pH après l'équivalence dépendant principalement de la concentration de la solution de base.

Retenons également que pour être utilisable, une réaction de dosage doit être totale et produire un brusque changement de composition du système à l'équivalence, identifiable par un moyen physique (colorimétrie, mesure de pH...)