Dosages par titrage en terminale

pH-métrie et conductimétrie

Pour trouver le volume à l'équivalence, repère le saut de pH ou l'intersection des deux droites de conductivité. Exploite ensuite ce volume avec les coefficients de la réaction pour calculer la concentration de la solution dosée. Cette fiche de spécialité physique-chimie détaille les deux méthodes sur des courbes corrigées pas à pas.

Courbe du titrage pH-métrique

Courbe du titrage conductimétrique

Dilution et erreurs de mesure

Exercices corrigés

Le principe du dosage par titrage

Un **dosage** vise à déterminer la quantité de matière, la concentration ou la masse d'une espèce. Lors d'un **titrage**, on atteint ce but en faisant réagir cette espèce, appelée titrée, avec une espèce titrante apportée par une solution de concentration connue. La réaction support doit être rapide, totale à l'échelle de la mesure et suffisamment sélective pour relier le volume versé à l'espèce recherchée.

L'**équivalence** est atteinte quand les quantités initiale d'espèce titrée et versée d'espèce titrante sont dans les proportions de l'équation. Avant ce point, le titrant ajouté est le réactif limitant. Après, l'espèce titrée est le réactif limitant et le titrant est en excès. Le volume versé au point d'équivalence est noté V_{E}.

La relation à l'équivalence

Si l'équation consomme a unités de l'espèce titrée A pour b unités de l'espèce titrante B, on écrit la relation suivante avec les concentrations molaires C_{A}, C_{B} et le volume prélevé V_{A}.

$$\boldsymbol{C_{A} \times V_{A} / a = C_{B} \times V_{E} / b}$$

Pour calculer une quantité de matière en mol avec $n = C \times V$, prends un volume en litres si C est en mol/L. Dans un rapport de deux volumes, tu peux les laisser tous les deux en mL. Équilibre l'équation avant de remplacer les valeurs.

• **En pH-métrie**, le pH-mètre mesure le pH du mélange. On relève V_{E} dans la zone où le pH varie le plus rapidement.

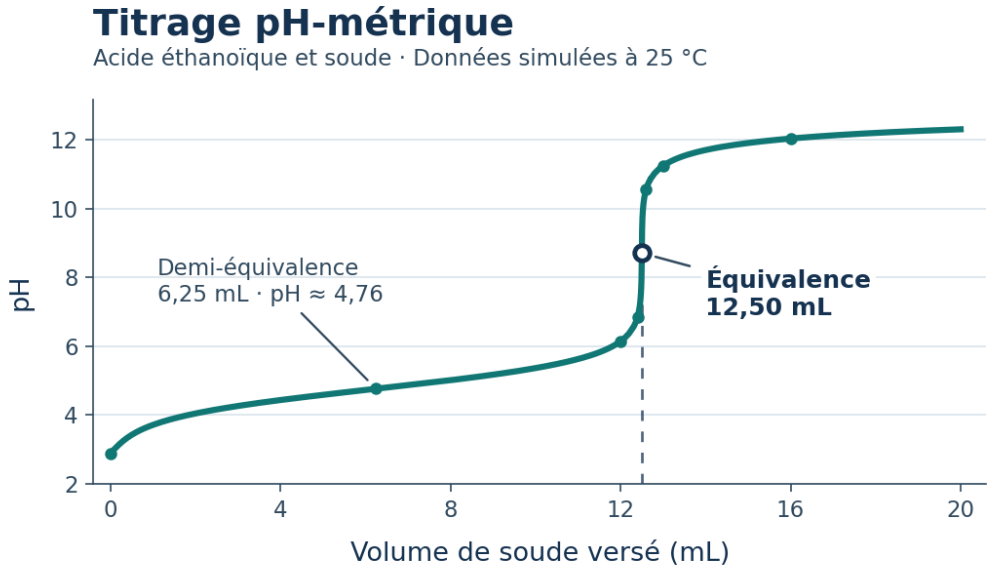
• **En conductimétrie**, le conductimètre mesure la conductivité σ du mélange. On relève V_{E} à l'intersection des deux portions linéaires, lorsqu'elles sont bien définies.

Choisir le suivi. Un saut de pH net permet de suivre une réaction acide-base avec un pH-mètre. Une variation marquée des contributions ioniques permet un suivi conductimétrique. C'est le cas aussi lors d'une précipitation. Dans le sujet officiel 25-PYCJ2ME1, les ions chlorure sont ainsi dosés par des ions argent.

Titrage pH-métrique · Trouver l’équivalence dans le saut de pH

On titre **10,00 mL d’acide éthanoïque** avec une solution d’hydroxyde de sodium à **0,0800 mol/L**. L’ion hydroxyde réagit avec l’acide suivant une proportion 1:1.

$CH_3COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$



Données simulées à 25 °C. L’axe horizontal correspond au volume de titrant versé.

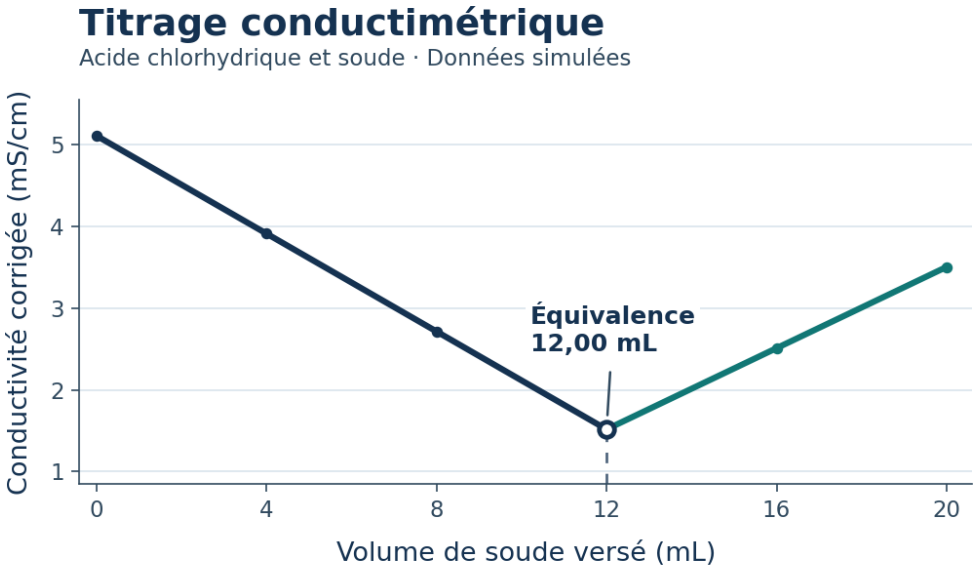
Lecture. Entre 12,40 et 12,60 mL, le pH passe de 6,85 à 10,55. Le volume lu au point d’inflexion est proche de **12,50 mL**. Sur le graphe de la dérivée, on prend l’abscisse du maximum de d(pH)/dV pour cette courbe croissante. Pour une courbe décroissante, on cherche le minimum de la dérivée au niveau du saut. Avec les tangentes parallèles, trace deux tangentes de même pente de part et d’autre du saut, puis la parallèle située à égale distance des deux. L’intersection de cette droite médiane avec la courbe donne le volume à lire.

Calcul. Avec les coefficients 1:1, C_A = 0,0800 × 12,50 / 10,00 = **0,100 mol/L**. À l’équivalence de cet exemple, le pH vaut environ 8,70. L’ion éthanoate formé réagit avec l’eau et rend la solution légèrement basique.

Repère complémentaire. À la demi-équivalence, V = 6,25 mL. Les quantités d’acide éthanoïque et d’ion éthanoate sont alors voisines dans le modèle usuel, d’où pH ≈ pK_a ≈ 4,76 pour ce couple à 25 °C.

Titrage conductimétrique · Lire les deux pentes

On prélève **20,00 mL d'une solution d'acide chlorhydrique**, puis on ajoute 80,0 mL d'eau déionisée dans le bécher. Le titrant est une solution d'hydroxyde de sodium à **0,100 mol/L**. La réaction support est **$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l)$**.



Données simulées pour une solution diluée. La correction de dilution du graphique est expliquée ci-dessous.

Lecture et calcul. Les deux droites se croisent à **12,00 mL**. Pour cet exemple, la conductivité corrigée vaut 2,72 mS/cm à 8,00 mL, 1,52 à l'équivalence et 2,51 à 16,00 mL. La concentration recherchée est 0,100 × 12,00 / 20,00 = **0,0600 mol/L**. Les 20,00 mL correspondent au prélèvement qui contient la quantité d'acide dosée.

Pourquoi la pente change. Avant l'équivalence, chaque ajout de soude consomme H_3O^+ et apporte Na^+. La conductivité molaire ionique de Na^+ vaut environ 5,01 mS·m²/mol, contre 34,98 mS·m²/mol pour H_3O^+ à 25 °C dans le modèle dilué. Remplacer une même quantité de H_3O^+ par Na^+ fait donc baisser la conductivité corrigée. Après l'équivalence, l'ajout apporte des ions Na^+ et HO^- qui s'accumulent. Les ions Cl^- jouent le rôle de spectateurs. Leur quantité vaut 1,20 mmol tout au long du dosage, tandis que leur concentration diminue à mesure que le volume augmente.

Exploiter une courbe et contrôler le résultat

Que faire si la dilution modifie les pentes ?

Dans le modèle des solutions diluées, la conductivité est la somme des contributions des ions, chacune proportionnelle à la concentration de l'ion considéré. Ici V_0 désigne le volume total dans le bécher avant tout ajout de titrant, soit environ **100 mL**. À chaque mesure prise après un ajout de volume V, on multiplie la conductivité mesurée par $(V_0 + V) / V_0$ pour tracer la conductivité corrigée. Par exemple, à 12,00 mL, 1,354 mS/cm × 112 / 100 donne environ 1,517 mS/cm.

C'est une correction de tracé pour tenir compte de l'augmentation du volume pendant le titrage. Si le sujet donne une courbe brute avec deux portions bien alignées, lis directement l'intersection des deux droites ajustées. L'équivalence peut aussi correspondre à deux pentes de même signe. Son repère est alors le changement de pente.

Établir la composition avant et après l'équivalence

Dans l'exemple pH-métrique, on part de **1,00 mmol** d'acide éthanoïque et chaque mL de titrant apporte **0,0800 mmol** de HO^-. Dans le modèle de transformation totale, il suffit de comparer les quantités des réactifs dans les proportions de l'équation.

• **À 8,00 mL**, les 0,640 mmol de HO^- ajoutés sont consommés. Il reste 0,360 mmol d'acide et 0,640 mmol d'ion éthanoate ont été formés.

• **À 15,00 mL**, on a ajouté 1,20 mmol de HO^-. Les 1,00 mmol d'acide introduits ont réagi. Il reste 0,200 mmol de HO^- en excès et on a formé 1,00 mmol d'ion éthanoate.

Ces quantités décrivent le bilan de la réaction support dans l'approximation du programme. Pour prévoir finement le pH à l'équivalence, le modèle de la courbe tient aussi compte des équilibres acide-base de l'eau et du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

Quatre contrôles avant de rendre la copie

1. Unité de lecture. Lis l'abscisse du saut ou de l'intersection dans l'unité de l'axe. Note le volume avec une précision adaptée aux graduations du graphique.

2. Conditions de mesure. Étalonne le pH-mètre selon la notice, maintiens une agitation régulière et attends la stabilisation avant de relever les valeurs. Près du saut, utilise des pas d'ajout plus petits.

3. Volume de titrant. Utilise le volume versé, obtenu à partir de la différence entre les lectures finale et initiale de la burette. Une bulle dans la pointe peut fausser ce volume.

4. Concentration recherchée. Si tu as d'abord dilué la solution dans une fiole, le titrage donne la concentration de la solution prélevée. Applique ensuite le facteur de dilution pour retrouver la concentration de la solution mère.

L'effet d'une erreur de lecture sur la concentration

Dans l'exemple pH-métrique, lire 12,40 mL au lieu de 12,50 mL conduit à 0,0992 mol/L au lieu de 0,100 mol/L, soit un écart relatif de **0,80 %**. Pour un même prélèvement et un même titrant, la concentration calculée est proportionnelle au volume équivalent. Une erreur relative sur le volume équivalent se transmet donc dans la même proportion au résultat.

Trois exercices corrigés de titrage

Exercice 1 · Courbe de pH décroissante

On dose 15,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium par de l'acide chlorhydrique à 0,120 mol/L. La courbe de pH baisse. La dérivée d(pH)/dV atteint un minimum à 10,0 mL dans la zone du saut. Détermine le volume équivalent, écris l'équation et calcule la concentration de la base.

Corrigé

Le volume équivalent vaut **10,0 mL**. La réaction $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O$ consomme une mole de chaque réactif par mole d'avancement. La concentration de la base est 0,120 × 10,0 / 15,0 = **0,0800 mol/L**.

Exercice 2 · Retrouver l'intersection à partir de deux droites

On titre un prélèvement de 25,0 mL d'acide chlorhydrique par de la soude à 0,100 mol/L. Les deux droites ajustées sont $\sigma_1 = 4{,}26 - 0{,}300\ V$ et $\sigma_2 = -1{,}23 + 0{,}249\ V$, avec V en mL et σ en mS/cm. Trouve le volume équivalent et la concentration de l'acide dans le prélèvement.

Corrigé

À l'intersection, $\sigma_1 = \sigma_2$, donc $5{,}49 = 0{,}549\ V$. Le volume équivalent vaut **10,0 mL**. Avec les coefficients 1:1, la concentration recherchée vaut 0,100 × 10,0 / 25,0 = **0,0400 mol/L**.

Exercice 3 · Équivalence avec des coefficients 2 et 5

On prélève 10,00 mL d'eau oxygénée, contenant H_2O_2. À l'équivalence, on a versé 12,00 mL d'une solution de permanganate à 0,0200 mol/L. Calcule la concentration molaire de l'eau oxygénée à partir de l'équation en milieu acide.

$$\mathbf{2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O}$$

Corrigé

On engage $0{,}0200 \times 0{,}01200 = 2{,}40 \times 10^{-4}$ mol de permanganate. Il faut 5 moles de H_2O_2 pour 2 moles de MnO_4^-. Le prélèvement contenait donc $6{,}00 \times 10^{-4}$ mol de H_2O_2, soit **0,0600 mol/L**.

Questions fréquentes

Le pH à l’équivalence vaut-il toujours 7 ?

À 25 °C, le modèle usuel donne pH ≈ 7 pour un titrage entre un acide fort et une base forte. Pour un acide faible titré par une base forte, l’ion formé peut rendre le milieu basique. La courbe d’acide éthanoïque de cette fiche donne pH ≈ 8,70.

Pourquoi ajouter de l’eau avant un titrage conductimétrique ?

L’eau facilite l’immersion de la sonde et augmente le volume initial du mélange. Le volume de titrant ajouté représente alors une plus petite fraction du volume total. L’équivalence dépend de la quantité initiale de l’espèce titrée dans le prélèvement.

Quelle différence entre le volume prélevé et le volume équivalent ?

Le volume prélevé V_A vient de la solution à doser. Le volume équivalent V_E est le volume de titrant ajouté jusqu’aux proportions stœchiométriques. Chacun intervient avec la concentration de sa solution.

Pour s’entraîner avec les sujets du bac

• Programme de spécialité physique-chimie de terminale. La partie « Analyser un système par des méthodes chimiques » détaille les compétences attendues pour les deux suivis de titrage.

• Bac 2025, 25-PYCJ2ME1. Titrage conductimétrique des ions chlorure dans l’exercice 2 et titrage pH-métrique de l’acide éthanoïque dans l’exercice 3.

• Bac 2026, 26-PYCJ1AN1. Une courbe pH-métrique décroissante et sa dérivée dans l’exercice 1.