



Cours n°3

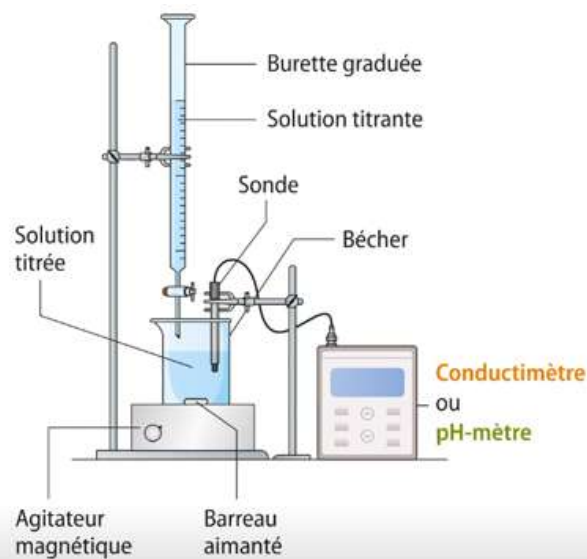
« Analyser un système chimique par des méthodes chimiques »
titrage : colorimétrique, pHmétrique et conductimétrique

Les compétences à acquérir

- Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.
- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.
- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe à l'aide de données sur les conductivités ioniques molaires.
- Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.
- Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.

**I- Principe d'un dosage par titrage pHmétrique ou conductimétrique : (Rappel de 1^{ère})**

Un dosage par titrage d'une espèce chimique X en solution, consiste à déterminer sa concentration ou sa quantité à l'aide d'une réaction chimique.



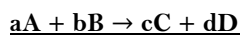
Etape 1 : La solution S1 dont on cherche la concentration C_1 ou la quantité est appelée solution à titrer. Un volume peu V_1 de la solution à titrer est introduit dans le bécher.

Nous prendrons ici un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) dont la concentration que l'on cherche est notée C_b

Etape 2 : La solution S2 qui va nous permettre de doser / de titrer la solution à titrer est appelée solution titrante. La solution titrante dont on connaît précisément sa concentration C_2 est introduite dans la burette.

Nous prendrons ici une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Etape 3 : Lorsque l'on verse la solution S2 dans le bécher contenant la solution S1, une transformation chimique a lieu que l'on peut écrire sous la forme générale :

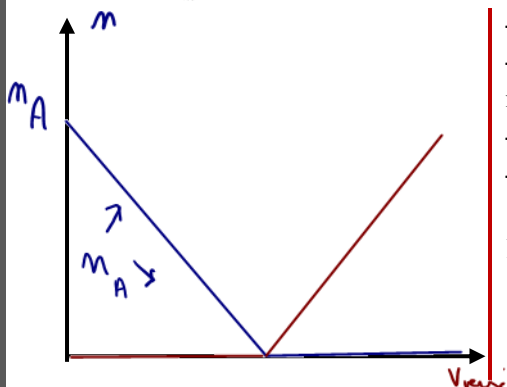


Cette transformation, pour être utilisée dans un dosage doit être :

où A est l'espèce contenue dans solution S1 (bécher) et B celle contenue dans la solution S2 (burette)

- totale
- rapide
- unique

Si l'on suit l'évolution des concentrations des quantités des espèces A et B au cours du dosage alors on obtient les courbes suivantes



- Au début la quantité n_A est maximale et n_B est nulle.
- A la première goutte versée, n_A diminue et n_B est nulle; la réaction étant totale, L'espèce A est en excès.
- On continue à verser jusqu'au moment où il n'y a plus de l'espèce A.
- Si l'on continue à verser : Il n'y a plus de l'espèce A et l'espèce B est en excès.

Il apparaît un point particulier où les quantités de A et B sont nulles.

$$n_A(\dots) = n_B(\dots)$$

C'est l'équivalence.



Etape 4 : Le dosage est ... *fini*

C'est à partir du point d'équivalence que l'on va pouvoir déterminer la **quantité initiale de $n^i(A)$** présente dans le bécher puis la **concentration de l'espèce A**

Étudions ce qu'il se passe à l'équivalence en effectuant un tableau d'avancement :

Equation chimique		$a.A + b.B \rightarrow c.C + d.D$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités exprimées en moles			
Etat initial	$x = 0$	$n^i(A)$	$n^i(B) = n^{versée}(B)$		
Etat intermédiaire	x	$n(A) = m_A^i - ax$	$m(B) = m^{versée}(B) - bx$	$m(C) = cx$	$m(D) = dx$
Etat final Equivalence	$x = x_{eq}$	$n^f(A) = m_A^i - ax_{eq}$	$m^f(B) = m^{versée}(B) - bx_{eq}$		

A l'équivalence : $n^f(A) = 0$ et $n^f(B) = 0$ pour une même valeur de x_{eq}

Recherche de x_{eq}

et

$$\begin{cases} n^f(A) = m_A^i - ax_{max} = 0 \\ n^f(B) = m_B^{versée} - bx_{max} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{eq} = \frac{m_A^i}{a} \\ x_{eq} = \frac{m_B^{versée}(B)}{b} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{eq} = \frac{m_A^i}{a} = \frac{m_B^{versée}}{b} \end{cases}$$

Définition de l'équivalence :

A l'équivalence

- les réactifs (A et B) ont été **introduits** dans les proportions stoechiométriques

$$\frac{m_A^i}{a} = \frac{m_B^{versée}}{b}$$

- Les quantités des réactifs dans le bécher sont **nulle**... $n^f(A) = 0$... mol et $n^f(B) = 0$... mol

- la quantité de B a été versée en quantité suffisante pour **consommer** tout la quantité de A présente dès le départ dans le bécher.

Interprétation de l'équivalence :

- **A l'équivalence**, nous avons versé un volume V_{eq} appelé volume à l'équivalence dont la valeur sera obtenue **expérimentalement**

- Peut-on déterminer $n^{versée}(B)$? $m_B^{versée} = C_2 V_{eq}$

- Nous pouvons donc déterminer $n^i(A)$ puis la concentration C_1

$$\frac{m_A^i}{a} = \frac{m_B^{versée}}{b} \Rightarrow \frac{C_1 \times V_1}{a} = \frac{C_2 V_{eq}}{b} \Rightarrow C_1 = \frac{a C_2 V_{eq}}{b \times V_1}$$

Dans le cas particulier :

- où la solution S1 est une **solution d'hydroxyde de sodium** ($Na^+ + HO^-$) dont la concentration que l'on cherche est notée C_b et le volume dans le bécher est V_1

- et la solution S2 est d'**acide chlorhydrique** ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L

Ecrire l'équation de dosage	A l'équivalence : donner l'expression de C_b pour le volume V_{eq}
$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$ A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques	$\frac{m_{HO^-}^{versée}}{1} = \frac{m_{H_3O^+}^{versée}}{1} \Rightarrow C_b V_1 = C_a \times V_{eq}$ $\Rightarrow C_b = \frac{C_a V_{eq}}{V_1}$

II- Dosage par titrage pHmétrique ou conductimétrique

1- Réalisation, en laboratoire d'une solution titrante :

Ici nous allons fabriquer **1 litre** une solution titrante **S2** (dans la **burette**) d'**acide chlorhydrique** ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ à partir d'une solution commerciale dont voici l'étiquette.
Comprendre l'étiquette !

Acide chlorhydrique

CAS : 7664-93-9

$M = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Bidon de 1 L, 23%, $d = 1,12$



a- Le titre massique ou pourcentage massique : 23 %

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

Le titre massique w d'une solution, appelé aussi pourcentage massique, est le quotient de la masse de soluté $m_{\text{soluté}}$ contenu dans un échantillon de solution par la masse de cet échantillon m_{solution} . Il s'exprime en pourcentage et est sans unité

b- La densité d et masse volumique ρ :

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

La masse volumique est quotient de la masse de la solution par le volume de cette solution

Elle s'exprime en g/L

$$d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

La densité de la solution d_{solution} est le quotient de la masse volumique ρ_{solution} de la solution par la masse volumique de l'eau ρ_{eau}

Les 2 masses volumiques doivent avoir la même unité.

c- Concentration molaire C et concentration massique C_m :

Concentration molaire C

$$C = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{sol}}}$$

Concentration massique C_m

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{sol}}} \text{ avec } m_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} \times \eta_{\text{soluté}}$$

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}} \times \eta_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow C_m = C \times \eta_{\text{soluté}}$$

d- Quelle sont les relations entre ces différentes valeurs ? Et quel est le volume à prélevé V_p pour fabriquer la solution titrant S_2 ?

Recherchons les relations entre w et C ou C_m . Calculons la concentration molaire de la solution commerciale

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \text{ avec } \begin{cases} m_{\text{soluté}} = m_{\text{soluté}} \times \eta_{\text{soluté}} \\ m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}} \text{ et } \rho_{\text{solution}} = d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} \end{cases}$$

$$\text{donc } w = \frac{m_{\text{soluté}} \times \eta_{\text{soluté}}}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{solution}}}$$

$$\Rightarrow w = \frac{C \times \eta_{\text{soluté}}}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}} \Rightarrow C = \frac{w \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}{\eta_{\text{soluté}}}$$

A savoir refaire

Calcul du volume V_p à prélever de la solution commerciale pour obtenir **1 litre** une solution titrante **S2** d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

Calcul de la concentration molaire de la solution mère S_0

$$C = \frac{0,23 \times 36,5}{1,12 \times 1,00} = 7,5 \text{ mol/L}$$

Calcul du V_p

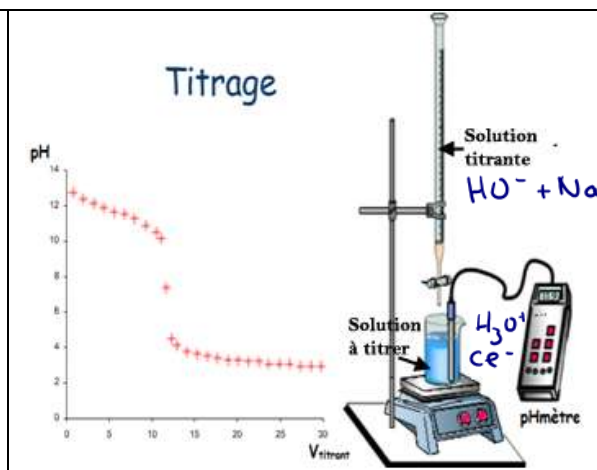
$$m_{\text{mélangé } S_0} = m_{\text{médicament } S_1} \Rightarrow C \times V_p = C_a \times V_a$$

$$\Rightarrow V_p = \frac{C_a \times V_a}{C} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 1,0}{7,5} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 13 \text{ mL}$$

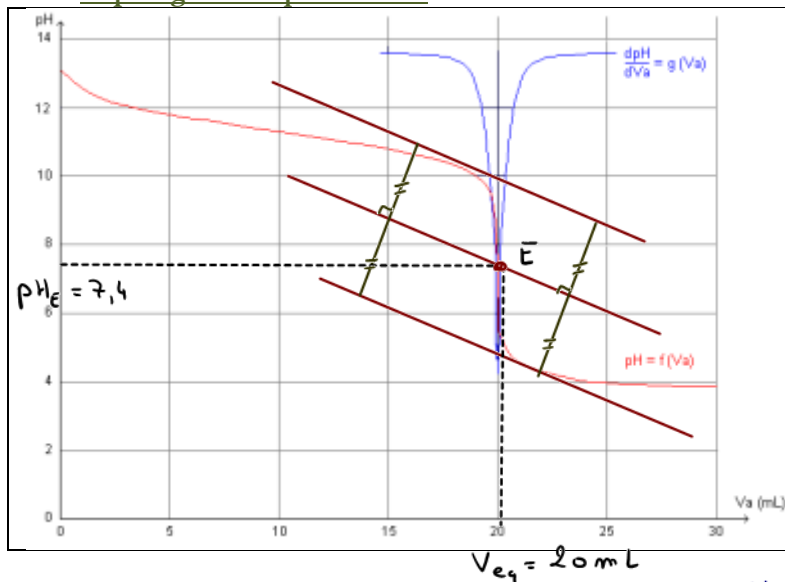
4- Dosage par pHmètrie :

a- Le montage :

- la burette est lavée avec de l'eau distillée puis avec de la solution titrante.
- Le 'zéro' de la burette est fait en dépassant les graduations puis en versant dans le bécher poubelle pour faire le 'zéro' précisément.
- La solution à titrer est introduite dans le bécher avec l'agitateur magnétique.
- La cellule pH-métrique est introduite verticalement de façon à éviter de toucher l'agitateur en mouvement modéré et de verser avec la burette sur cette cellule.
- De façon à immerger totalement la cellule, il est possible d'ajouter de l'eau distillée : Cela ne modifie pas le dosage puisque la quantité à titrer ne change pas.



b- Repérage de l'équivalence :



Méthode des tangentes parallèles :

- Tracer une première tangente à la courbe (un peu avant)
- Tracer une deuxième tangente parallèle à la première (un peu après le saut de pH).

Graphiquement, on lit $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ et $\text{pH}_{eq} = 7,4$

- Avec la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV} = f(V)$

représente les pentes en chaque point (dérivée). A l'équivalence il y a un changement de variation de pente : cela correspond à l'extremum.

c- Interprétation de la courbe : Equation de dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

- Avant l'équivalence : H_3O^+ est le réactif limitant. $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0 \text{ mol}$ des HO^- sont consommés. $[\text{HO}^-] \downarrow$ et $[\text{Na}^+]$ reste constante (\approx) $[\text{Cl}^-] \uparrow$

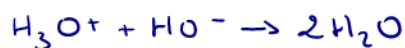
- A l'équivalence : $[\text{HO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0 \text{ mol}$ (négligeable) $[\text{Na}^+]$ reste constante $[\text{Cl}^-] \uparrow$ } changement de réactif limitant.

Après l'équivalence : HO^- est le nouveau réactif limitant. HO^- a été entièrement consommé. $[\text{HO}^-] \approx 0 \text{ mol}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$ $[\text{Na}^+]$ reste constante et $[\text{Cl}^-] \uparrow$

d- Exploitation du volume à l'équivalence :

Calcul de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) par une solution de d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)

On a déjà montré que



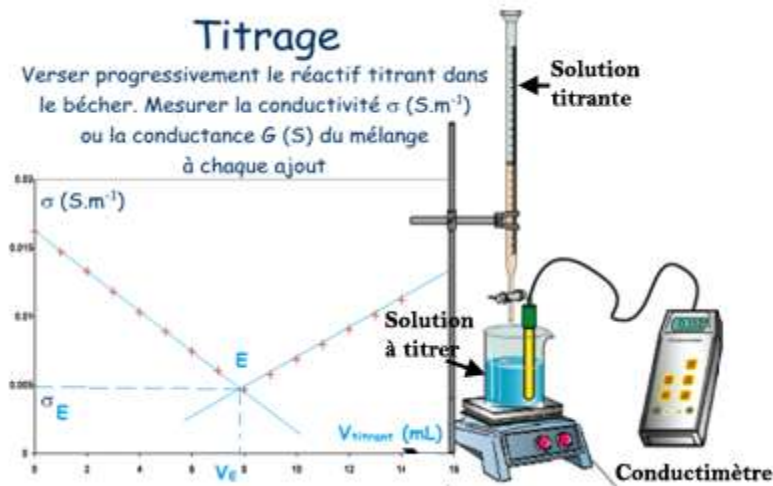
A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques

$$\frac{m_{\text{adote}}}{1} = \frac{m_{\text{vené}}}{1} \Rightarrow C_b V_1 = C_a \times V_{eq}$$

$$\Rightarrow C_b = \frac{C_a V_{eq}}{V_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20}{10} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

5- Dosage par conductimétrie :

a- Le montage :



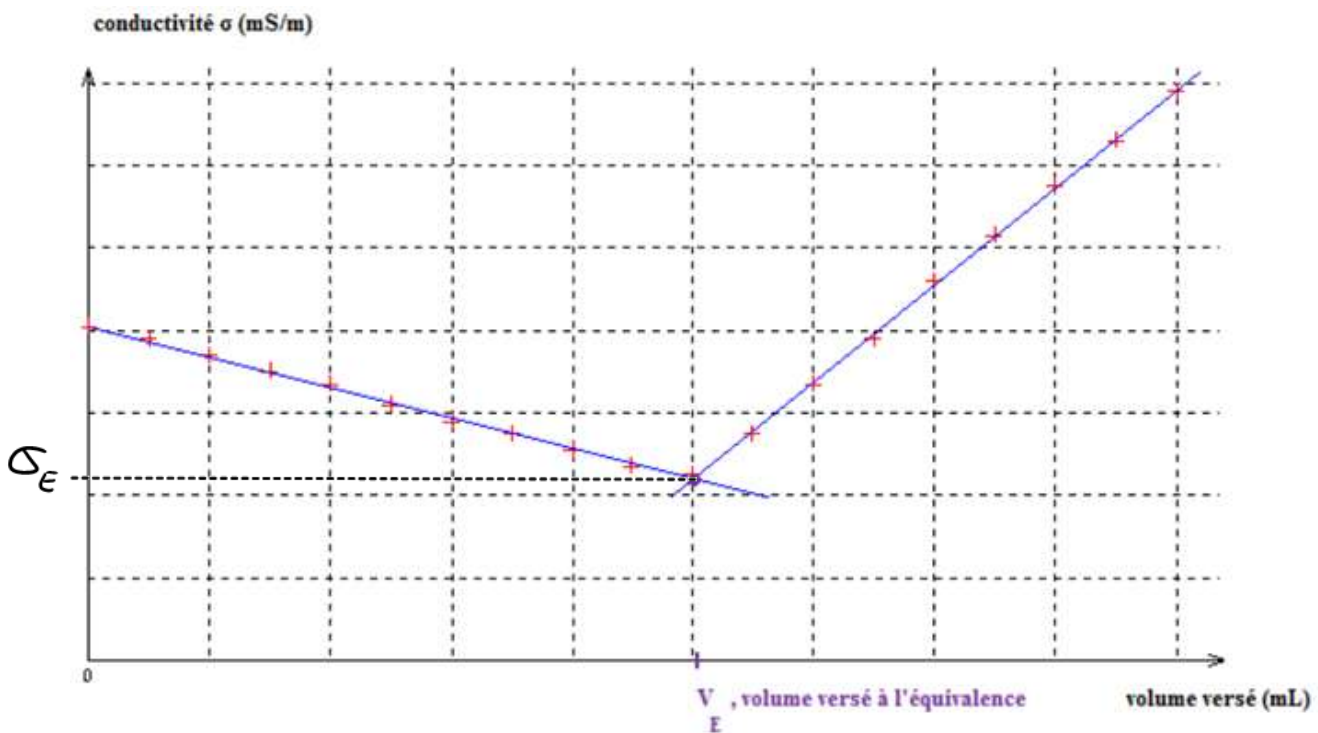
b- Principe :

Un titrage conductimétrique peut être réalisé lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

Si au cours d'un titrage conductimétrique la dilution est négligeable, le graphe $\sigma = f(V_{\text{solution titrante}})$ est constitué de deux 1/2 droite.

Le **point d'intersection** de ces droites permet de repérer le volume à équivalence du titrage.

c- Réalisation du dosage de la solution S1 d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) par la solution S2 de d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$)



d- Interprétation de la courbe $\sigma = f(V_{\text{solution titrante}})$

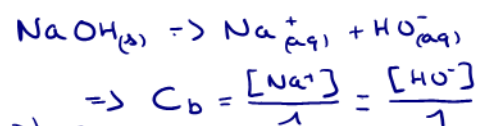
- Pour $V_{\text{solution titrante}} = 0$ mL :

- Quels sont les ions présents dans le bécher ? $Na^+ + HO^-$

- Donnez l'expression et calculer la conductivité σ_0

$$\sigma_0 = \lambda_{Na^+} [Na^+]_0 + \lambda_{HO^-} [HO^-]_0$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = \lambda_{Na^+} \times C_b + \lambda_{HO^-} \times C_b = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \times C_b$$



- Avant l'équivalence : H_3O^+ est le réactif limitant et $[HO^-] \rightarrow$ avec $[Na^+]$ constante et $[Cl^-]$
 $\lambda_{HO^-} \rightarrow \lambda_{Cl^-}$ donc la conductivité σ diminue.....

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{ce}^-} \times [\text{ce}^-]$$

- A l'équivalence : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \approx 0 \text{ mol}$

$$\sigma_{\text{E}} = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{ce}^-} [\text{ce}^-]$$

Après l'équivalence : HO^- est le réactif limitant $[\text{HO}^-] \approx 0 \text{ mol}$
 $[\text{Na}^+]$ constante $[\text{ce}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow$

$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ étant la plus élevée alors σ augmente fortement

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{ce}^-} \times [\text{ce}^-]$$

Conductivités molaires ioniques

Ions	λ (mS m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	34,98
HO ⁻	19,86
Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35
NH ₄ ⁺	7,34
NO ₃ ⁻	7,142
Ag ⁺	6,19
Na ⁺	5,01
CH ₃ COO ⁻	4,09
Li ⁺	3,87
Ca ²⁺	11,9