



## Cours n°3

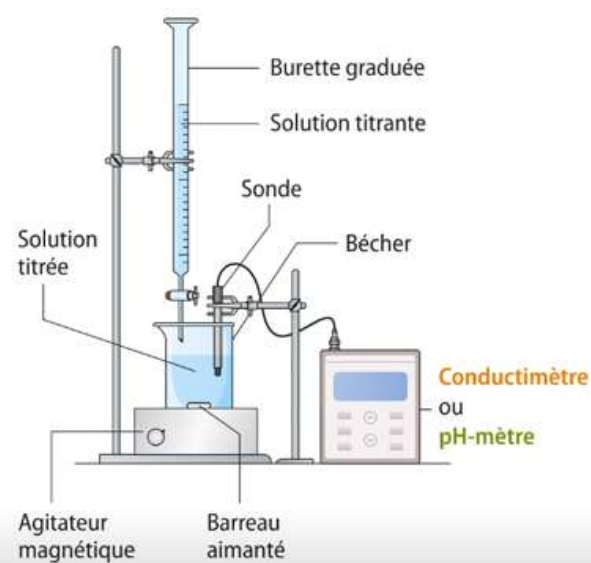
« Analyser un système chimique par des méthodes chimiques »  
**titrage : colorimétrique, pHmétrique et conductimétrique**

**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<sup>ère</sup>)**

Un dosage par titrage d'une espèce chimique X en solution,.....  
 .....  
 .....



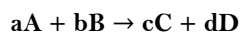
**Etape 1 :** La **solution S1** dont on cherche la concentration  $C_1$  ou la quantité est appelée .....  
 Un volume .....  $V_1$  de la **solution** ..... est introduit dans .....

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** .....  
**La solution** ..... dont on connaît ..... sa concentration  $C_2$  est introduite dans .....

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)

- .....
- .....
- .....

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 ..... et  $n_B$  est .....
- A la première goutte versée,  $n_A$  ..... et  $n_B$  est .....; la réaction étant totale, L'espèce A est en .....
- 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 .....

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

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

C'est .....

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

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**

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

Equation chimique		...	+	...	→	...	+	...
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	$x$	$n(A) =$						
Etat final <b>Equivalence</b>	$x = x_{eq}$	$n^f(A) =$						

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

Recherche de  $x_{eq}$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} n^f(A) = \dots = \dots \\ n^f(B) = \dots = \dots \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} x_{eq} = \\ x_{eq} = \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} x_{eq} = \\ = \end{array} \right.$$

**Définition de l'équivalence :**

**A l'équivalence**

- les réactifs (A et B) ont été .....
- Les quantités des réactifs dans le bécher sont .....  $n^f(A) = \dots$  mol et  $n^f(B) = \dots$  mol
- la quantité de B a été versée en quantité suffisante pour ..... 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  $n^{versée}(B)$  ?

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

--	--

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 $V_{eq}$

## 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 %

$w =$

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  $m_{\text{solution}}$ . Il s'exprime en pourcentage et est sans unité

#### b- La densité $d$ et masse volumique $\rho$ :

$\rho_{\text{solution}} =$

La masse volumique est quotient de la masse de la solution par le volume de cette solution  
Elle s'exprime en .....

$d_{\text{solution}} =$

La densité de la solution  $d_{\text{solution}}$  est le quotient de la masse volumique  $\rho_{\text{solution}}$  de la solution par la masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{eau}}$   
Les 2 masses volumiques doivent avoir .....

#### c- Concentration molaire $C$ et concentration massique $C_m$ :

Concentration molaire  $C$

Concentration massique  $C_m$

$C_m =$

#### d- Quelle sont les relations entre ces différentes valeurs ? Et quel est le volume à prélevé $V_p$ pour fabriquer la solution titrant **S2** ?

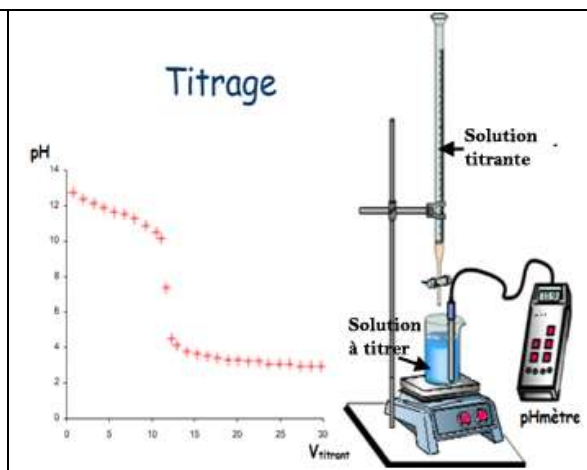
Recherchons les relations entre  $w$  et  $C$  ou  $C_m$ . Calculons la concentration molaire de la solution commerciale

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  $C_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

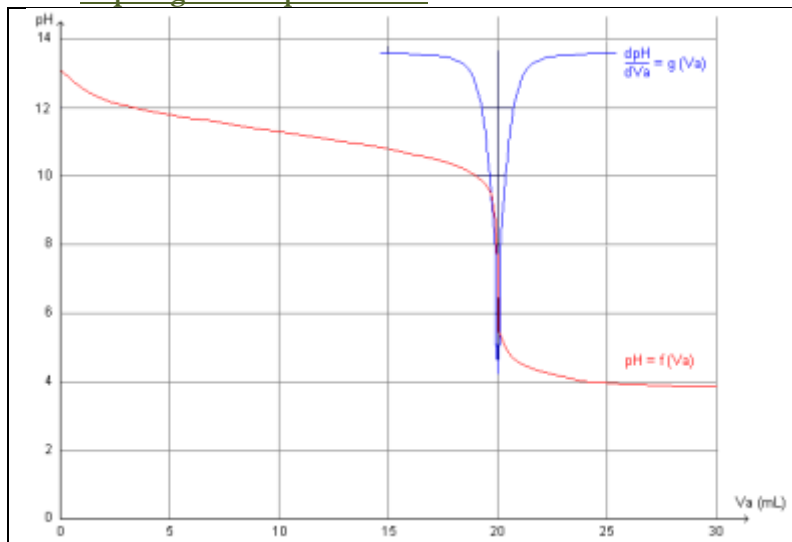
#### 4- Dosage par pHmétrie :

##### 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  $V_{\text{eq}} =$   
 et  $\text{pH}_{\text{eq}} =$

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

.....  
 .....  
 .....

##### c- Interprétation de la courbe : Equation de dosage :

- Avant l'équivalence : .....

- A l'équivalence : .....

Après l'équivalence : .....

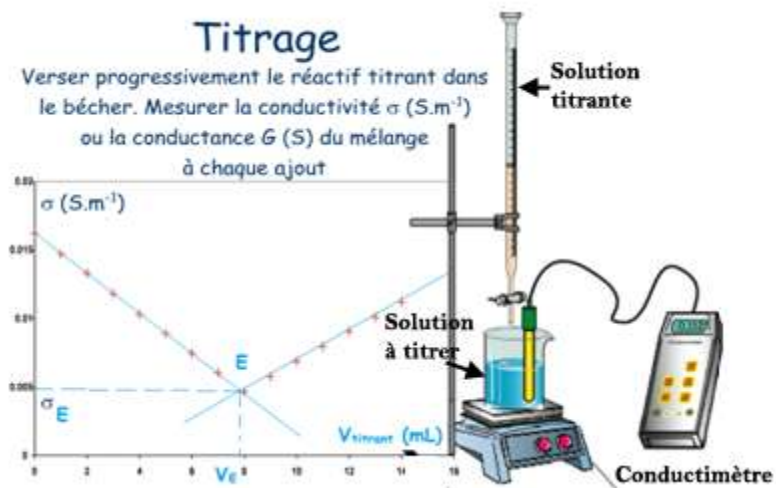
##### d- Exploitation du volume à l'équivalence :

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

.....  
 .....

5- Dosage par conductimétrie :

a- Le montage :



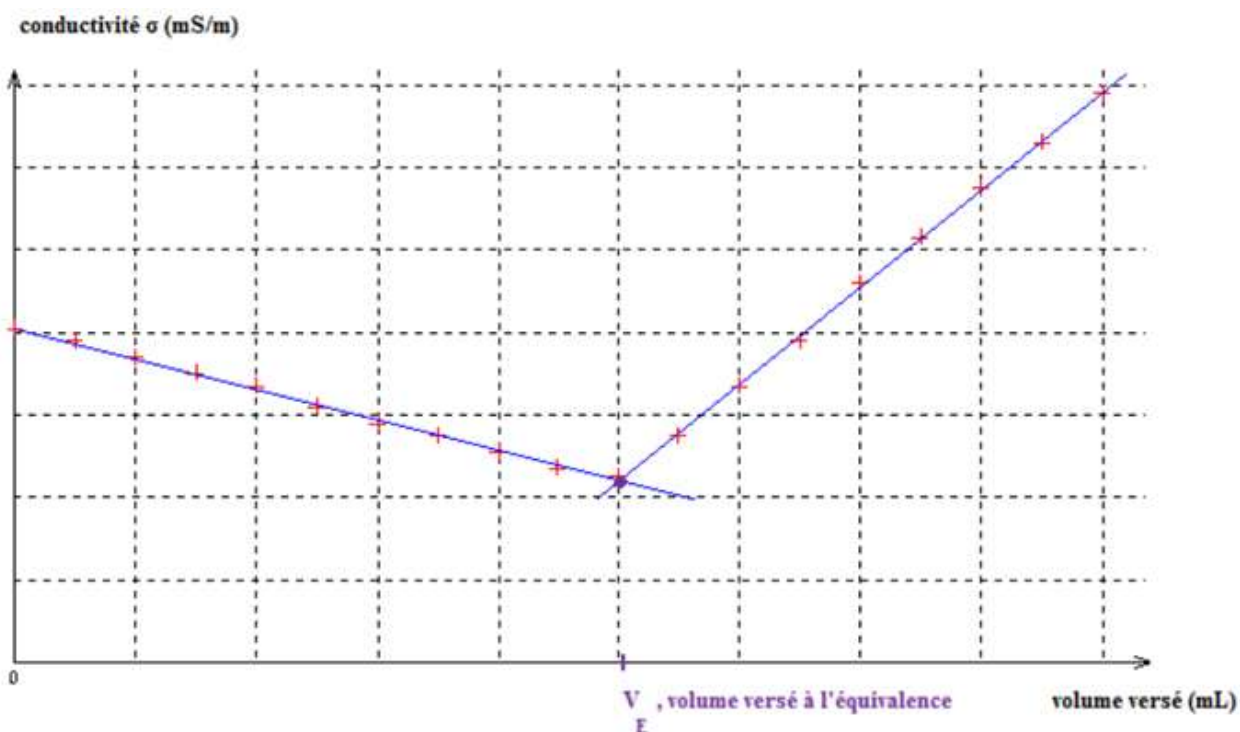
b- Principe :

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

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

Le **point d'intersection** de ces droites permet de repérer ..... du titrage.

c- Réalisation du dosage de la solution S1 d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) par la solution S2 de d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ )



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

- Pour  $V_{\text{solution titrante}} = 0 \text{ mL}$  :
  - Quels sont les ions présents dans le bécher ? .....
  - Donnez l'expression et calculez la conductivité  $\sigma_0$

- Avant l'équivalence : .....

.....

.....

.....

$$\sigma =$$

- A l'équivalence : .....

.....

.....

$$\sigma =$$

Après l'équivalence : .....

.....

.....

$$\sigma =$$

#### Conductivités molaires ioniques

Ions	$\lambda$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	34,98
HO <sup>-</sup>	19,86
Cl <sup>-</sup>	7,63
K <sup>+</sup>	7,35
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,34
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,142
Ag <sup>+</sup>	6,19
Na <sup>+</sup>	5,01
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
Li <sup>+</sup>	3,87
Ca <sup>2+</sup>	11,9