

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 1C. Méthodes chimiques d'analyse

CHAP 03-POLY Dosage pH-métrique et conductimétrique

1. Dosage par titrage direct

Un dosage par titrage direct est une méthode permettant de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une solution qui met en jeu une réaction chimique appelée **réaction..... du titrage.**

La réaction support du titrage doit être..... et unique.

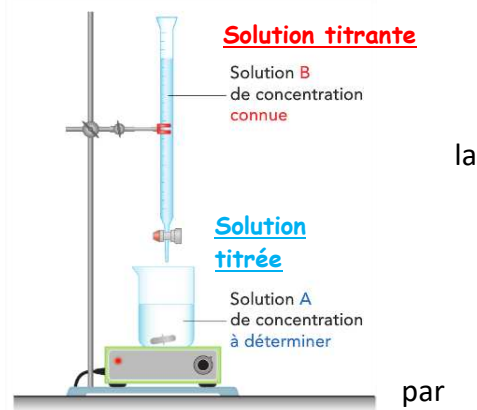
Il s'agit d'une **méthode de dosage** puisque la réaction chimique consomme l'espèce à doser.

Un titrage nécessite :

- Une **solution titrée** qui contient le réactif dont la **concentration** ou quantité est
- Une **solution** qui contient un réactif de **concentration connue.**

En général, le réactif titré est placé dans et la solution titrante dans

Le suivi du titrage peut être réalisé par conductimétrie, par pH-métrie, colorimétrie...etc.



1.1 Equation de la réaction support du titrage

a) titrage d'un acide fort par une base forte

Le seul acide présent dans une solution d'acide fort est l'ion oxonium H_3O^+ .

De même, la seule base présente dans une solution de base forte est l'ion hydroxyde HO^- .

L'équation de la réaction support du **titrage d'un acide fort par une base forte** est :

Ex : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une sol. de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

b) titrage d'un acide faible par une base forte

L'équation de la réaction support du **titrage d'un acide faible HA par une base forte** est :

Ex : titrage d'une solution d'acide acétique $CH_3COOH_{(aq)}$ par une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

c) titrage d'une base faible par un acide fort

L'équation de la réaction support du titrage d'une base faible B par un acide fort est :

Ex : titrage d'une solution d'ammoniac $NH_3_{(aq)}$ par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$).

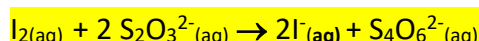
d) Cas général

L'équation de la réaction support du titrage d'une espèce A par une espèce titrante B est :



où a, b, c et d représentent les différents coefficients stœchiométriques.

Ex : l'équation de la réaction support du titrage d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) s'écrit :



1.2 Equivalence d'un titrage

Soit un titrage au cours duquel on introduit progressivement une solution contenant l'espèce titrante B dans une solution de volume V_A contenant l'espèce à titrée A.

Dans la première partie du titrage, l'espèce titrante ajoutée est entièrement consommée et la quantité de réactif titré diminue.

L'équivalence du titrage est l'instant précis où le réactif titré est entièrement
 L'équivalence se produit lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions

A l'équivalence, la relation qui traduit la stœchiométrie entre la quantité de réactif titré et la quantité de réactif titrant versé s'écrit :

$$\frac{n_A^{\text{titré}}}{a} = \frac{n_B^{\text{versé à l'équivalence}}}{b}$$

De cette relation on peut déduire la concentration C_A de l'espèce A présente dans la solution titrée en fonction de la concentration C_B de l'espèce B présente dans la solution titrante :

$$\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$$

où V_E encore appelé le volume équivalent est le volume de solutionqu'il faut ajouter à la solution titrée pour atteindre l'équivalence.

1.3 Détermination de l'équivalence

a) titrage pH-métrique

Lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido- basique, on peut réaliser un titrage pH-métrique au cours duquel on suit l'évolution du pH après chaque ajout de solution titrante.

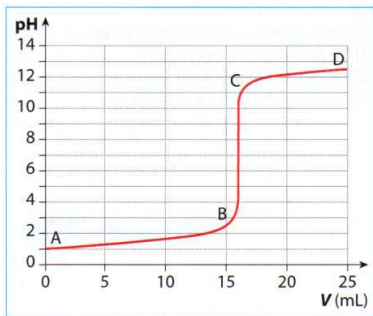
L'équivalence est repérée par une brusque variation du pH, appelée

La courbe de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{réactif ajouté}})$ présente 3 parties.

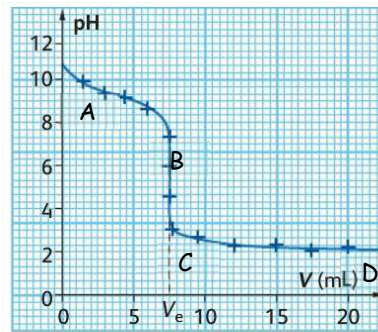
- Dans la partie AB, le réactif est en excès, le pH varie et est acide (basique) si l'espèce est acide (basique).
- Dans la partie BC, la variation de pH est : de pH. Le d'équivalence se situe dans cette partie de la courbe.

Il est nécessaire de « » les mesures au voisinage du volume équivalent !

- Dans la partie CD, le réactif titrant est en excès, le pH varie peu et est basique (acide) si l'espèce est basique (acide).



17 La courbe de titrage d'un acide par une base.



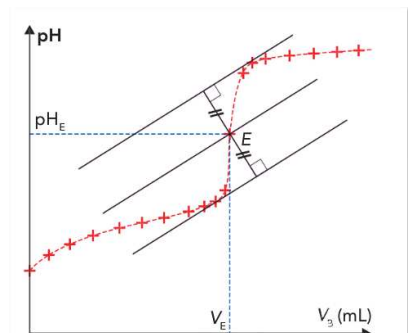
9 Courbe de titrage d'une base par un acide

L'équivalence correspond au point d'..... de la courbe $\text{pH} = f(V)$.

Il existe plusieurs techniques pour le déterminer.

Méthode des parallèles

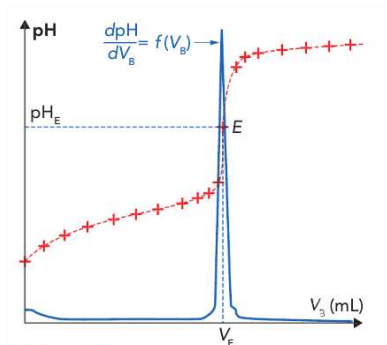
- tracer d'abord deux tangentes parallèles situées avant et après le saut du pH.
- Tracer ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci.
- Son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V)$ détermine le point équivalent E de coordonnées $(V_E ; \text{pH}_E)$



Doc. 9 Détermination du point équivalent par la méthode des tangentes parallèles,

Méthode de la courbe

- A partir des points expérimentaux, un logiciel de traitement de données permet de tracer le graphe $\frac{dpH}{dV} = f(V)$. Ce graphe présente un extremum pour une abscisse égale au volume équivalent V_E .
- Le point d'intersection entre la droite verticale passant par l'extremum et la courbe $pH=f(V)$ détermine le point équivalent E.



Doc. 10 Détermination du point équivalent par la méthode de la courbe dérivée (en bleu), pour le titrage réalisé

b) titrage conductimétrique

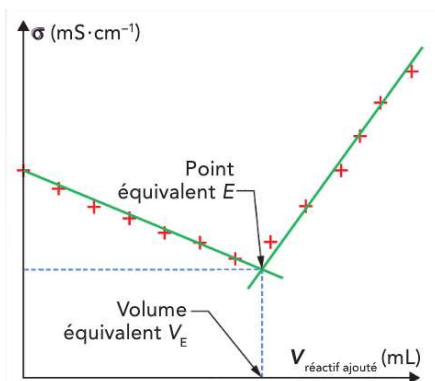
Lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des, on

peut réaliser un titrage conductimétrique au cours duquel on suit l'évolution de la conductivité de la solution après chaque ajout de solution titrante.

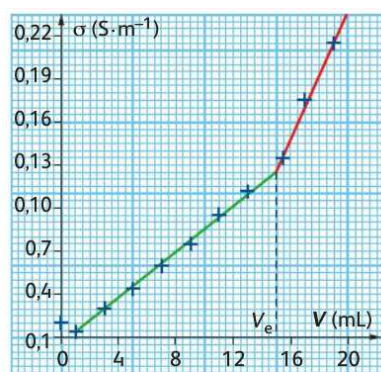
Si au cours du titrage conductimétrique, la est négligeable (le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit devant le volume initial de solution à titrer),

le graphe $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$ est constitué de deux droites.

Le de ces droites permet de repérer l'équivalence du titrage.



Doc. 6 Exemple de suivi conductimétrique d'un titrage et détermination du point équivalent E.



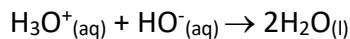
11 Courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

Il de « resserrer » les mesures au voisinage du volume équivalent !

Interprétation du changement de pente

La conductivité dépend de tous les ions présents dans la solution, y compris les ions

Exemple du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) dont l'équation support du titrage est :



$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = \dots\dots\dots$$

$$\sigma = \dots\dots\dots$$

Avant l'équivalence :

σ_{Cl^-} est constante car $[Cl^-] \approx cste$ si on néglige la dilution

σ_{Na^+} augmente car $[Na^+] \uparrow$ quand on ajoute la solution titrante

$\sigma_{H_3O^+}$ diminue car $[H_3O^+] \downarrow$ au fur et à mesure que les ions H_3O^+ sont consommés par les ions HO^- versés

$\sigma_{HO^-} = 0$ car les ions HO^- ajoutés sont tous consommés (réactif titrant limitant).

$\sigma_{H_3O^+}$ plus fortement que σ_{Na^+} car $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$ donc

globalement, la conductivité σ La pente du graphe $\sigma = f(V)$ est

$\lambda_{H_3O^+}$	$= 34,98 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{HO^-}	$= 19,86 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{Cl^-}	$= 7,63 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{Na^+}	$= 5,01 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Doc. 8 Conductivité ionique molaire de quelques ions.

Après l'équivalence :

σ_{Cl^-} est constante car $[Cl^-] \approx cste$ si on néglige la dilution

σ_{Na^+} augmente car $[Na^+] \uparrow$ quand on ajoute la solution titrante

$\sigma_{H_3O^+} = 0$ car les ions H_3O^+ ont été entièrement consommés (réactif titré limitant)

σ_{HO^-} augmente car $[HO^-] \uparrow$, les ions HO^- ajoutés ne sont plus consommés

Globalement, la conductivité σ La pente du graphe $\sigma = f(V)$ est

c) Titrage colorimétrique ; indicateur de fin de réaction

- Lorsque le réactif titré, le réactif titrant ou un produit de la réaction est, on peut suivre l'évolution de la couleur de la solution et réaliser un titrage colorimétrique.

L'équivalence est repérée par le de la solution.

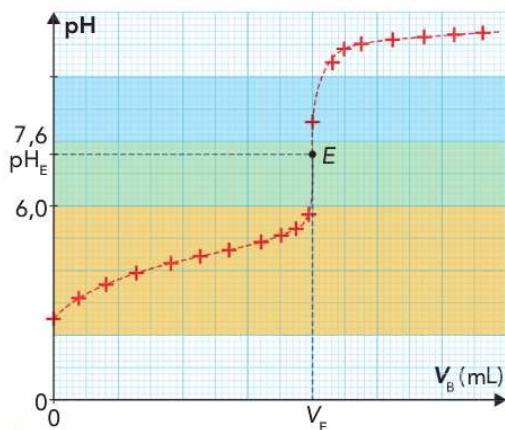
Exemple : titrage d'une solution incolore de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par une solution violette de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$). Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- sont en, la solution est Après l'équivalence, les ions MnO_4^- sont en, la solution est

- Si aucune des espèces titrée, titrante ou produite n'est colorée, on peut ajouter à la solution un indicateur de fin de réaction c'est-à-dire une espèce qui la couleur du milieu avant et après

L'équivalence est repérée par le **changement de couleur** de la solution.

Exemple : Les indicateurs colorés acido-basiques sont des indicateurs de fin de réaction.

Pour qu'un indicateur coloré soit utilisable lors d'un titrage acide-base, il faut que sa zone de virage soit comprise dans le saut de pH. Autrement dit, la zone de virage de l'indicateur coloré doit la valeur du pH à l'équivalence pH_E .



Doc. 14 Un indicateur coloré adapté, ici le bleu de bromothymol, permet de repérer l'équivalence du titrage acido-basique

Indicateur	IndH	Zone de virage	Ind ⁻	pK _a
Hélianthine	rouge	3,1-4,4	jaune	3,7
Vert de bromocrésol	jaune	3,8-5,4	bleu	4,7
Rouge de méthyle	rouge	4,4-6,2	jaune	5,2
Bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6	bleu	7,0
Phénolphaléine	incolore	8,2-10	rouge	9,4

1.4 Résultats d'un titrage

Un titrage doit être réalisé avec beaucoup de soin. En effet, plusieurs sources d'erreurs peuvent avoir pour conséquence une **incertitude sur le résultat de la mesure**.

- **incertitudes liées** : mauvais ajustement des niveaux lors du pipetage, lors de la lecture du volume V_E sur la burette, etc.;

- **incertitudes liées** : imprécisions des méthodes graphiques ou visuelles lors de la détermination du volume équivalent V_E ; imprécision de la valeur de la concentration de la solution titrante, etc.;

- **incertitudes liées** : par exemple une tolérance de $\pm 0,02$ mL pour une pipette jaugée et de $\pm 0,05$ mL pour une burette graduée.

La concentration de la solution titrée est déterminée avec un intervalle de confiance tenant compte de l'ensemble des sources d'erreur et s'exprime avec un nombre de égal à celui de la donnée la précise.