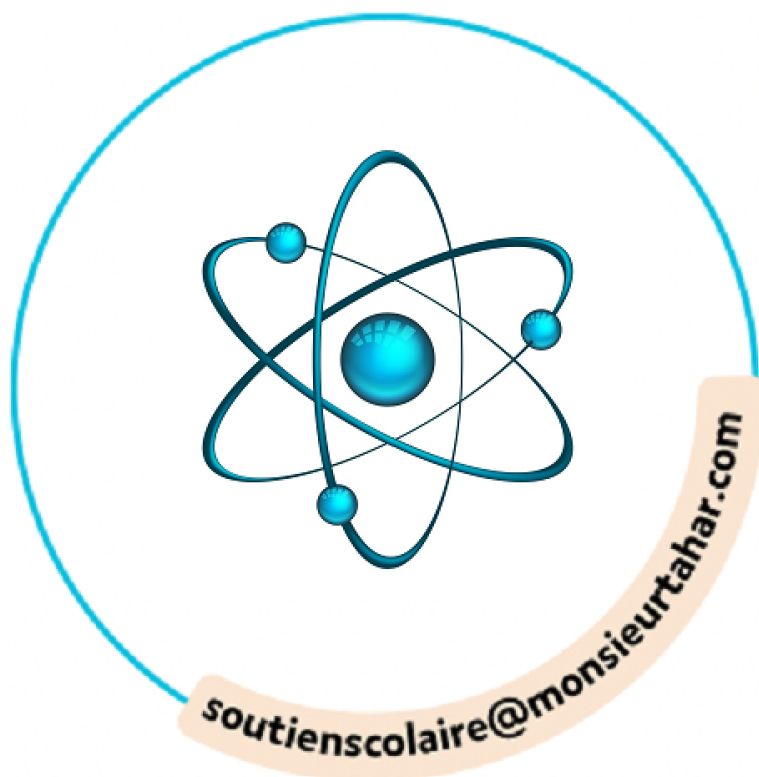


# PHYSIQUE-CHIMIE



## CHAPITRE 3

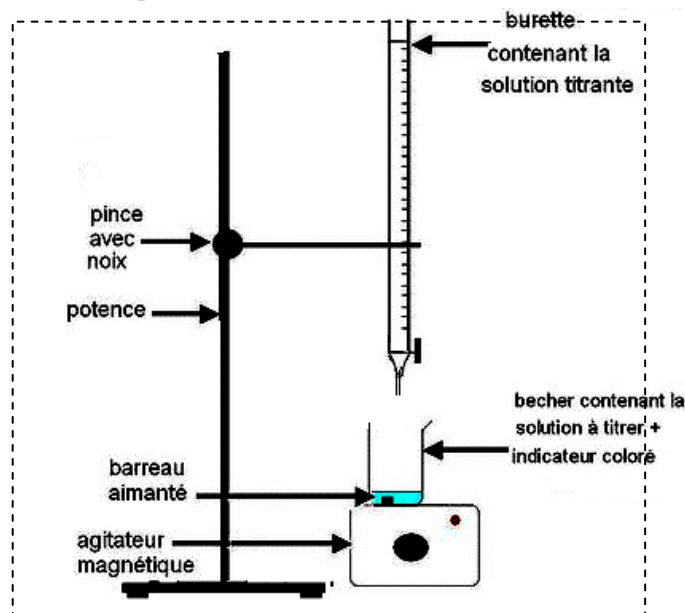
# Chapitre 3 : Analyse d'un système chimique par méthodes chimiques

## I. QU'EST-CE QU'UN DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT ? RAPPEL 1ère SPECIALITE

### 1) Réaction de support d'un titrage:

Un dosage par titrage direct est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique. La réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire totale, rapide et unique.

Un **réactif titrant**, de concentration **connue**, réagit avec un **réactif titré** dont on cherche la concentration. Le réactif titré peut être placé, selon les circonstances, dans le bécher ou dans la burette graduée. Le suivi du titrage peut être réalisé de différentes façons : par colorimétrie par conductimétrie, par pH-métrie, etc. Cette méthode de dosage est dite destructive, car la réaction chimique consomme l'espèce à doser.



### 2) Équivalence d'un titrage

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique du réactif titrant et du réactif titré. Les deux réactifs sont alors totalement consommés.

A l'équivalence, tous les réactifs ont réagi dans les proportions stoechiométriques.

Le repérage de l'équivalence dépend de la technique de titrage utilisée.

### 3) Relations à l'équivalence d'un titrage

Soit A le réactif initialement présent dans le bécher et B le réactif ajouté à la burette graduée. La relation entre les quantités de matière mélangées à l'équivalence peut se déduire d'un tableau d'avancement :

Équation de titrage		a A	+	b B	→	c C	+	d D
État du système	Avancement	n(A)		n(B)		n(C)		n(D)
État initial à l'équivalence	x = 0	$n_0(A) = C_A \cdot V_A$		$n_E(B) = C_B V_E$		0		0
État final à l'équivalence	$X_{\max} = X_E$	$n_0(A) - a \cdot X_E$		$n_E(B) - b \cdot X_E$		$C \cdot X_E$		$d \cdot X_E$

La quantité  $n_E(B)$  n'est pas apportée par un ajout unique, mais progressivement grâce à la burette graduée.

Cependant, on écrit  $n_E(B)$  dans le tableau d'avancement comme si cette quantité était apportée en un seul ajout.

À l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés donc :

$$\begin{cases} n_0(A) - a \cdot x_E = 0 \\ n_E(B) - b \cdot x_E = 0 \end{cases}$$

d'où :

$$x_E = \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

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

ou : Les relations précédentes peuvent être obtenues directement en exploitant le fait qu'à l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du titrage :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{À l'équivalence : } \frac{n_A(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_E}{b}$$

## II. Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?

### 1) Cas d'un titrage par conductimétrie

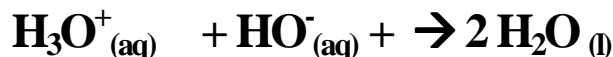
Un titrage conductimétrique peut être envisagé lorsque support du titrage fait intervenir des ions. Si au cours d'un titrage conductimétrique la dilution est négligeable, le graphe  $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$  est constitué de deux droites.

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

+

On réalise le titrage d'une **base forte**, l'hydroxyde de sodium,  $\text{Na}_{(aq)} + \text{HO}_{(aq)}^-$  par un **acide fort** l'acide chlorhydrique,  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ .

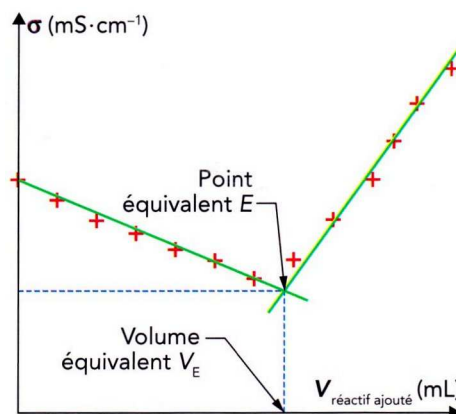
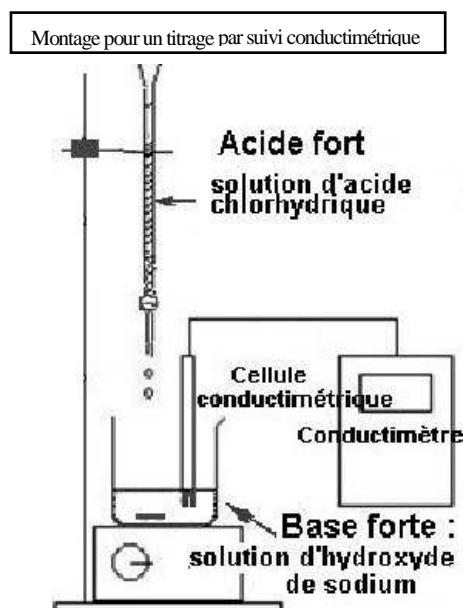
La réaction de titrage a alors pour équation :



On note  $V_E$  le volume versé à l'équivalence. À l'équivalence, on a réalisé un mélange stœchiométrique d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$  et d'ions hydroxyde  $\text{HO}_{(aq)}^-$  et, ainsi :

$$n(\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+) = n(\text{HO}_{(aq)}^-) \quad \text{soit} \quad C_A V_A = C_B V_E \quad \text{d'où} \quad C_B = \frac{C_A V_E}{V_B}$$

-



L'ajout d'une grande quantité d'eau dans le bécher permet de négliger l'effet de dilution lors du titrage.

#### • Avant l'équivalence :

Les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  sont apportés par la solution d'acide chlorhydrique.

- Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutés sont tous consommés par les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  présents : la conductivité de la solution diminue.
- Les ions  $\text{HO}^-$  sont progressivement remplacés par les ions  $\text{Cl}^-$  moins conducteurs, car  $\lambda_{\text{Cl}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$ .

Ainsi, avant l'équivalence, la conductivité  $\sigma$  de la solution dans le bécher **diminue** ;

*la pente du graphe  $\sigma = f(V)$  est négative.*

#### • Après l'équivalence :

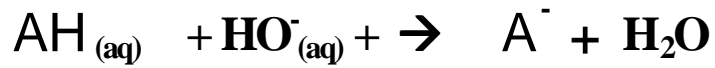
Tous les ions  $\text{HO}^-$  ont disparu donc leur conductivité est nulle.

On ajoute en excès d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (de forte conductivité molaire ionique) et d'ions  $\text{Cl}^-$ .

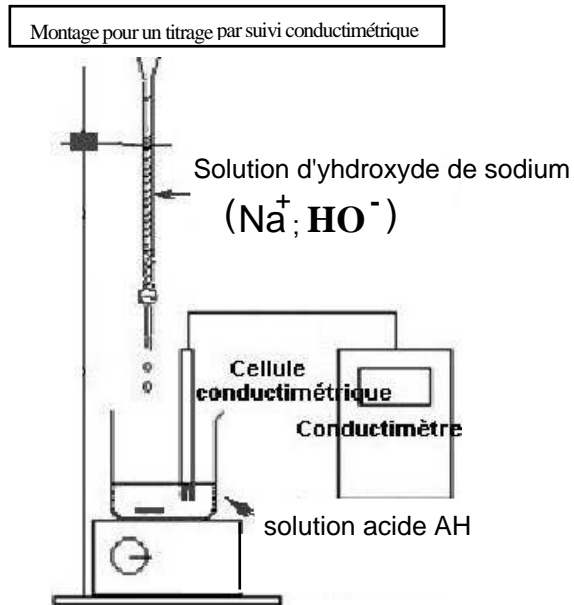
Ainsi, après l'équivalence, la conductivité  $\sigma$  de la solution dans le bécher **augmente** ; *la pente du graphe  $\sigma = f(V)$  est positive.*

Autre exemple:

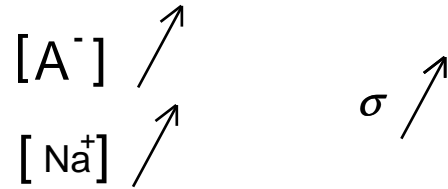
On réalise le titrage d'une **acide faible AH** par une base forte l'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ )  
La réaction de titrage a alors pour équation :



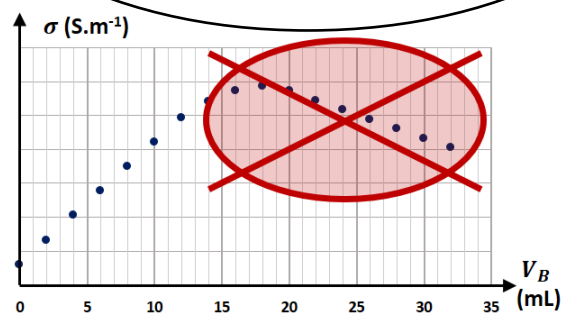
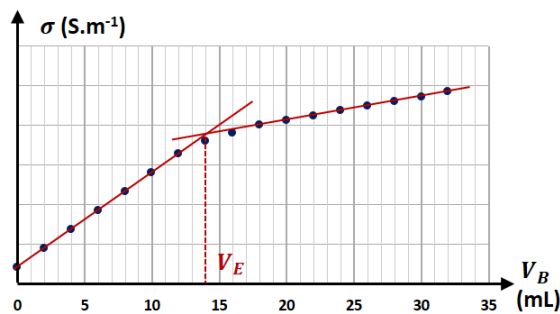
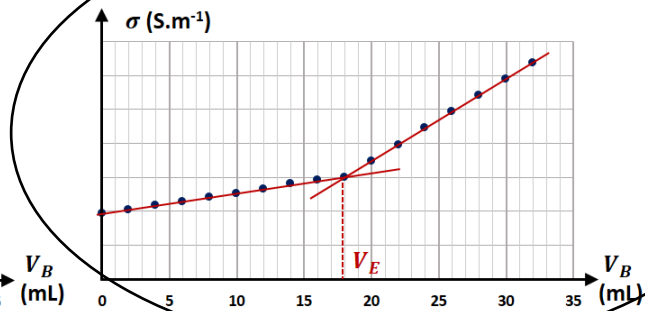
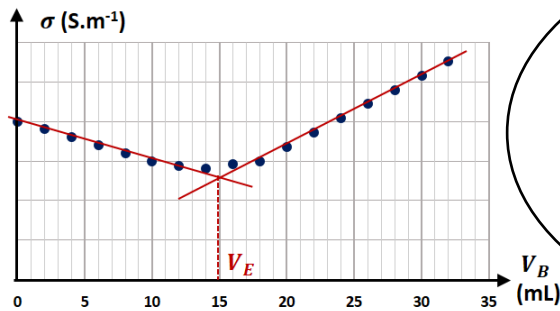
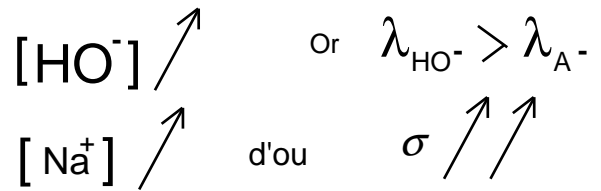
VOIR DOSAGE DU VINAIGRE



Avant l'équivalence:



Après l'équivalence:

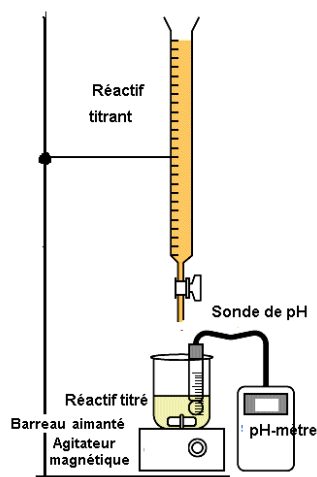


## 2) Cas d'un titrage par pH-métrie

### DOSAGE D'UN ACIDE PAR UNE BASE ( SOUDE )

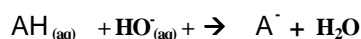
Un titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.

VOIR DOSAGE DU VINAIGRE



On réalise le titrage d'une **acide faible AH** par une base forte l'hydroxyde de sodium (  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$  )

La réaction de titrage a alors pour équation :

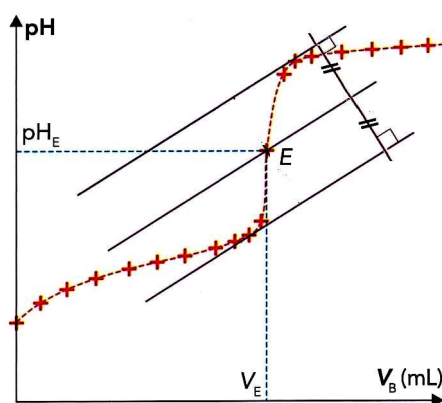


On suit l'évolution du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé et on trace  $\text{pH} = f(V_b)$

Le graphe présente une brusque variation du saut de pH.

La détermination de VBE peut s'effectuer par deux méthodes:

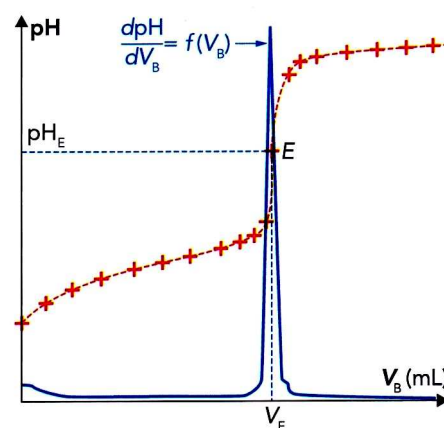
#### METHODE DES TANGENTES



On trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.

On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celles-ci. Son intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$  détermine le point d'équivalence.

#### METHODE DE LA COURBE DERIVEE



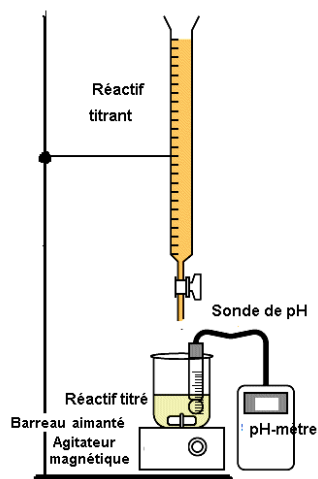
#### Méthode de la courbe :

À partir des points expérimentaux, un logiciel de traitement de données permet de tracer le graphe  $\text{dpH}/\text{d}V_B = f(V_B)$ .

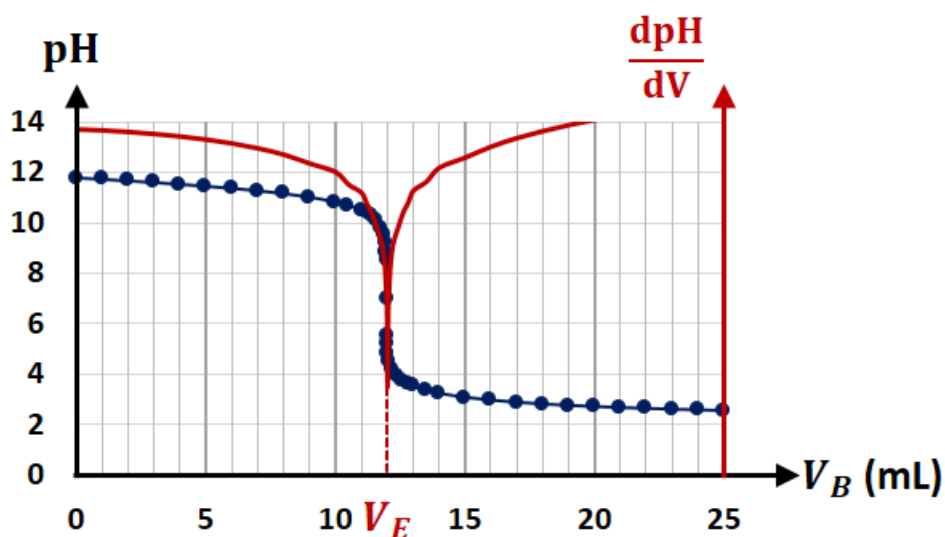
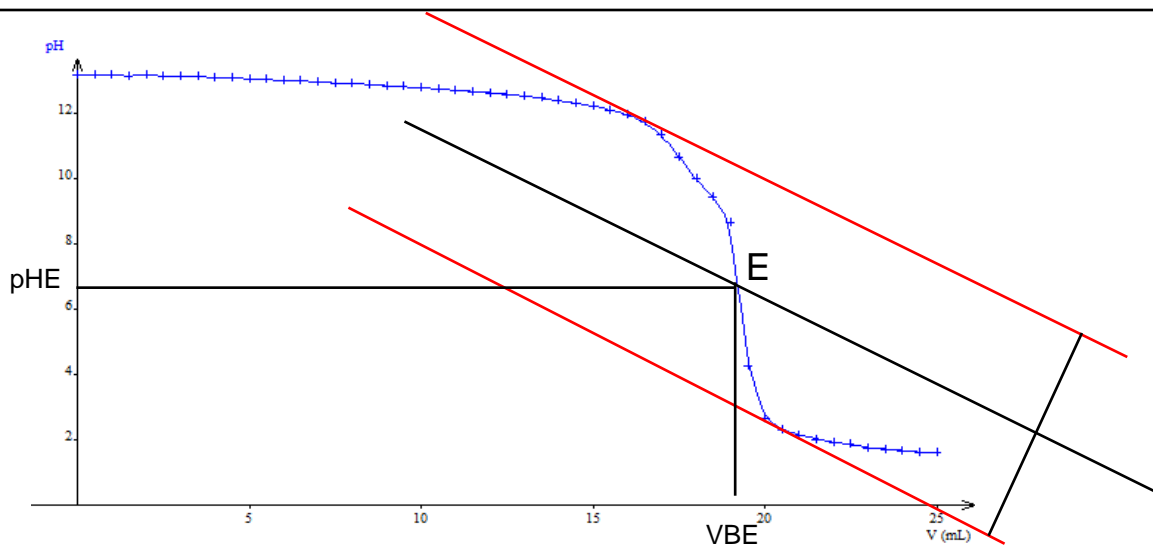
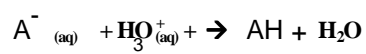
Ce graphe présente un extremum pour une abscisse égale au volume équivalent  $V_E$

. Le point d'intersection entre la droite verticale passant par l'extremum et la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  détermine le point équivalent **E**.

## DOSAGE D'UNE BASE PAR UN ACIDE ( acide chlorhydrique )



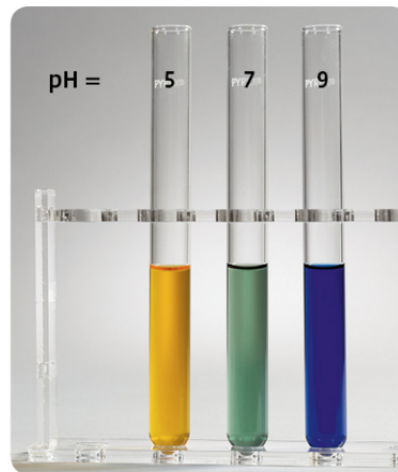
On réalise le titrage d'une **base faible**  $A^-$  par une **acide fort** l'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ / Cl^-$ )  
 La réaction de titrage a alors pour équation :



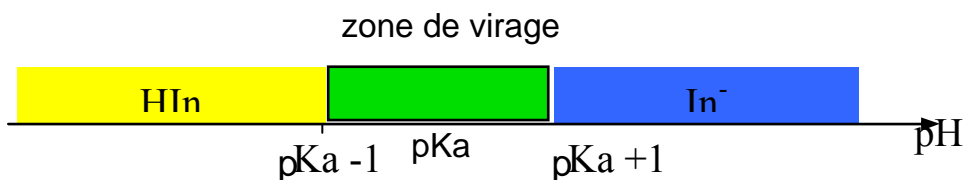
**Méthode de la dérivée**

### 3) Cas d'un titrage par colorimétrie

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide base dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes.

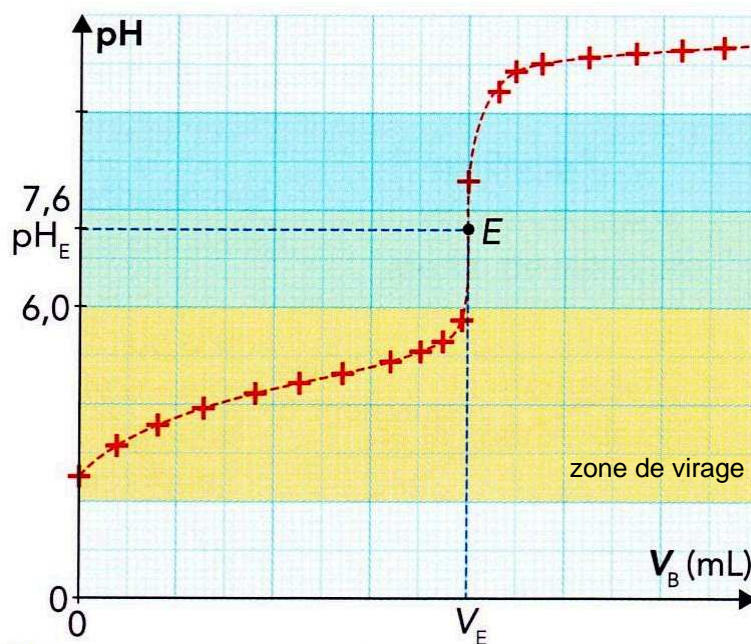


6. BBT en solution à différentes valeurs de pH. Le BBT est indicateur coloré de  $pK_a$  valant 7,1. Sa forme acide donne une couleur jaune à la solution, tandis que sa forme basique donne une couleur bleue à la solution. La zone de virage du BBT est  $[5,8 ; 7,6]$ . Pour un pH de 7, la couleur verte résulte de la synthèse additive des couleurs jaune et bleu.



La notion de pka sera traitée dans le chapitre "Force des acides et des bases"

L'équivalence d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base peut être repérée par une brusque variation de la couleur de la solution titrée en introduisant un indicateur coloré dont la **zone de virage est intégralement comprise dans le saut de pH** associé au titrage



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

#### Exemple d'indicateurs colorés

BBT :	6 < pH zone de virage < 8
Héliantine	4 < pH zone de virage < 6
Phénophtaléine	8 < pH zone de virage < 10

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Teinte de la forme basique	pK <sub>a</sub>
Hélianthine	rouge	jaune	3,7
Rouge de méthyle	rouge	jaune	5,2
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,8
Rouge de crésol	jaune	rouge	8
Phénolphtaléine	incolore	rose	9,1

**Si la zone de virage de l'indicateur coloré contient le pH à l'équivalence pH<sub>E</sub>, il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.**