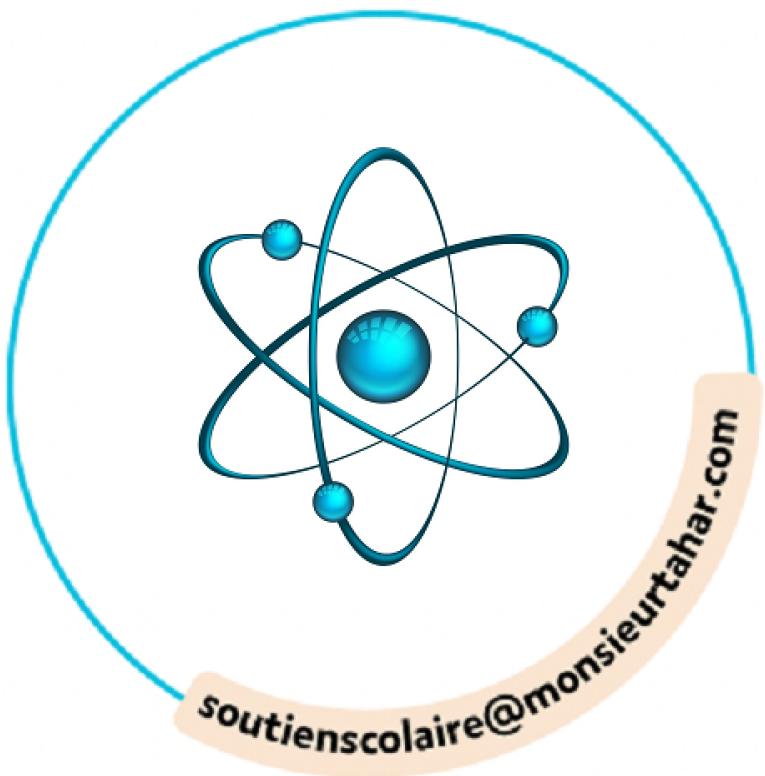


PHYSIQUE-CHIMIE



CHAPITRE 3

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

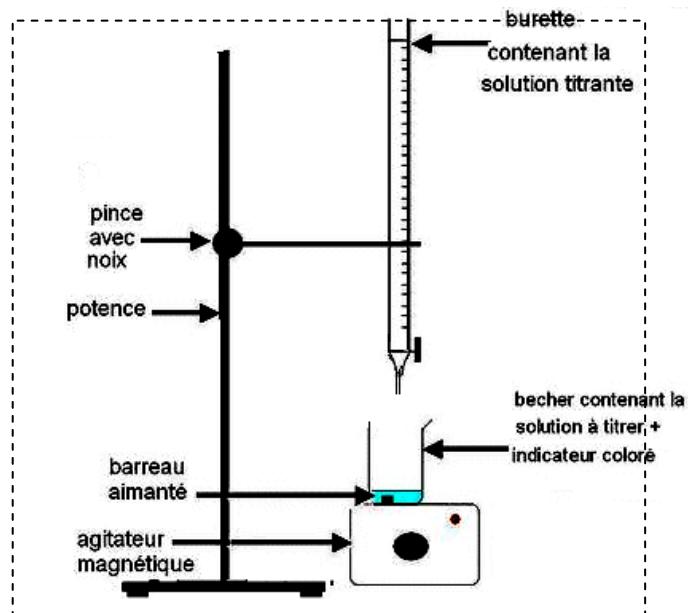
I. QU'EST-CE QU'UN DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT ? RAPPEL 1ère SPECIALITE

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 bêcher 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 stoechiométrique 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 bêcher 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 .V _A | n _E (B) = C _B V _E | 0 | 0 |
| État final à l'équivalence | X _{max} = X _E | n ₀ (A) - a.X _E | n _E (B) - b.X _E | C.X _E | d.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 :

$$\begin{cases} n_0(A) - a \cdot x_E = 0 \\ n_E(B) - b \cdot x_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où :}$$

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

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

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 : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

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

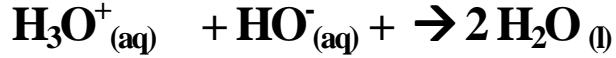
II. Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?

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.

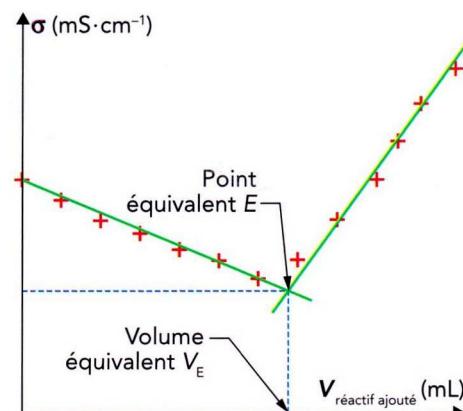
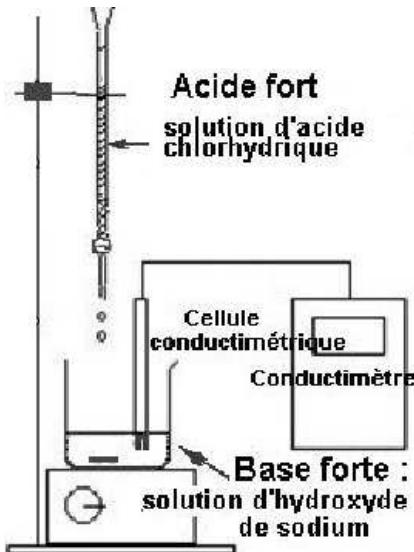
On réalise le titrage d'une **base forte**, l'hydroxyde de sodium, $\text{Na}_{(aq)} + \text{HO}_{(aq)}^-$ par un **acide fort** l'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$. La réaction de titrage a alors pour équation :



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 :

$$n(H_3\text{O}^+)_E = n(\text{HO}^-)_0 \text{ soit } C_A V_A = C_B V_E \text{ d'où } C_B = \frac{C_A V_E}{V_B}$$

Montage pour un titrage par suivi conductimétrique



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

• Avant l'équivalence :

Les ions oxonium H_3O^+ et chlorure Cl^- sont apportés par la solution d'acide chlorhydrique.

- Les ions H_3O^+ ajoutés sont tous consommés par les ions hydroxyde HO^- présents : la conductivité de la solution diminue.

- Les ions HO^- sont progressivement remplacés par les ions Cl^- moins conducteurs, car $\lambda_{\text{Cl}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$. Ainsi, avant l'équivalence, la conductivité σ de la solution dans le bêcher **diminue** ;

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

• Après l'équivalence :

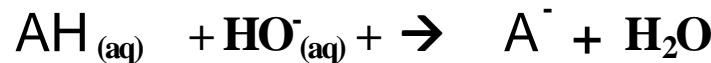
Tous les ions HO^- ont disparu donc leur conductivité est nulle.

On ajoute en excès d'ions H_3O^+ (de forte conductivité molaire ionique) et d'ions Cl^- .

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

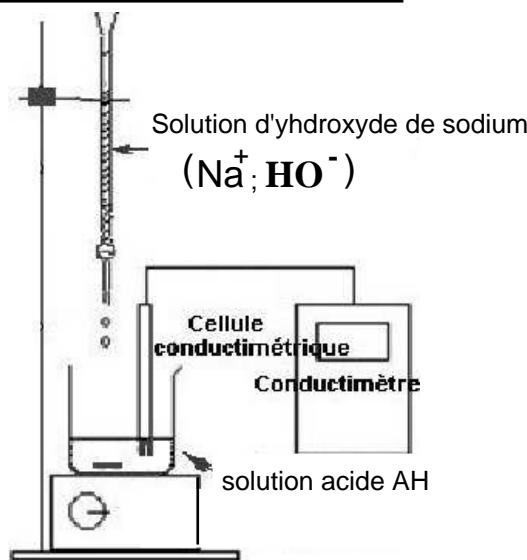
Autre exemple:

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

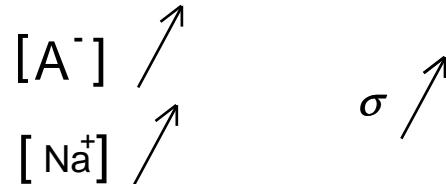


VOIR DOSAGE DU VINAIGRE

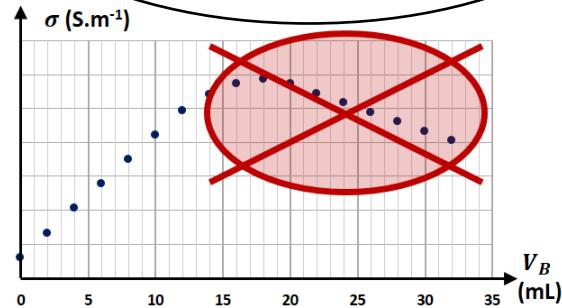
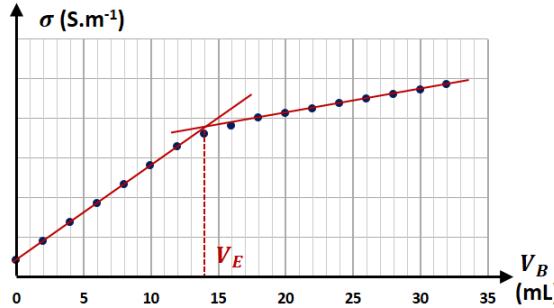
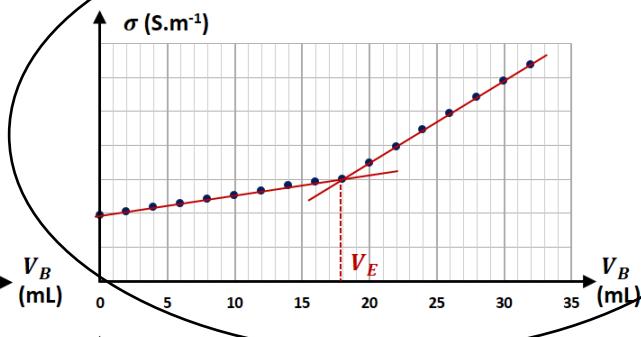
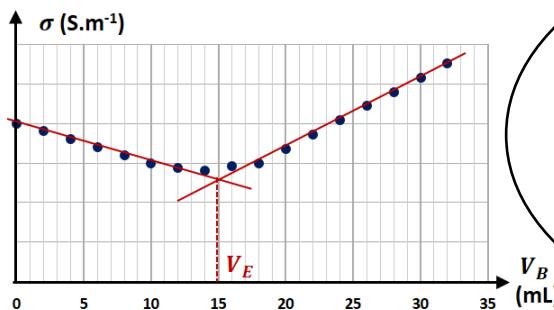
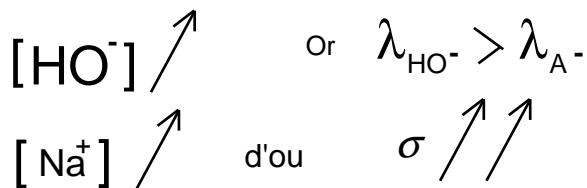
Montage pour un titrage par suivi conductimétrique



Avant l'équivalence:



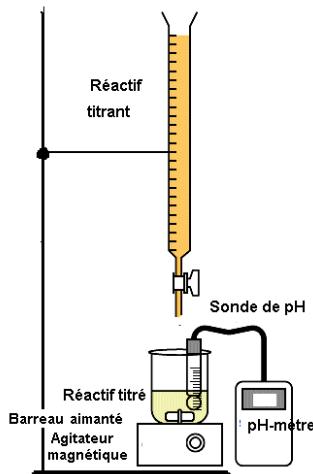
Après l'équivalence:



2) Cas d'un titrage par pH-métrie

DOSAGE D'UN ACIDE PAR UNE BASE (SOUDE)

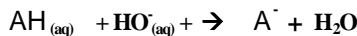
Un titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.



VOIR DOSAGE DU VINAIGRE

On réalise le titrage d'une **acide faible AH** par une base forte l'**hydroxyde de sodium (Na⁺, HO⁻)**

La réaction de titrage a alors pour équation :

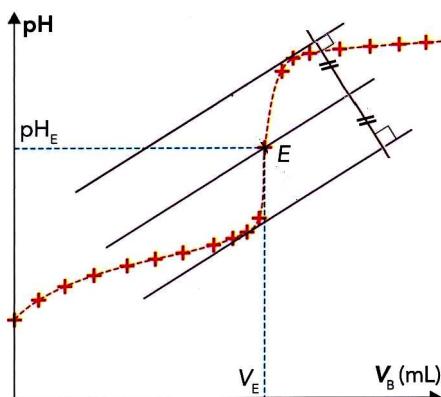


On suit l'évolution du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé et on trace $pH = f(V_B)$

Le graphe présente une brusque variation du saut de pH.

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

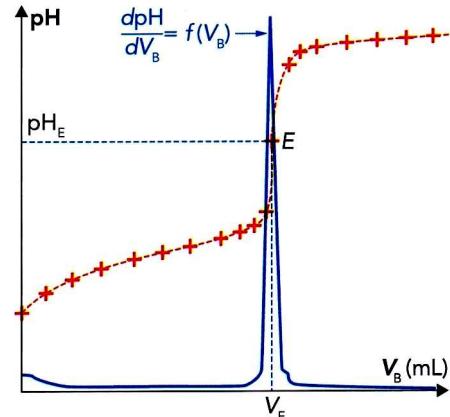
METHODE DES TANGENTES



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, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe $pH = f(V)$ détermine le point d'équivalence.

METHODE DE LA COURBE DERIVEE

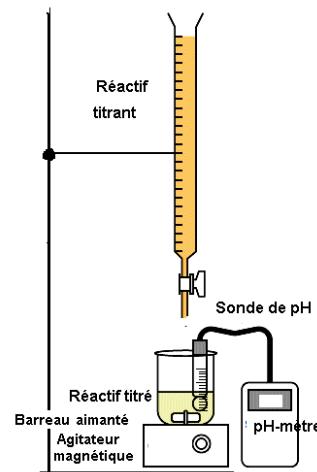


Méthode de la courbe :

À partir des points expérimentaux, un logiciel de traitement de données permet de tracer le graphe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$. Ce graphe présente un extremum pour une abscisse égale au volume équivalent V_E .

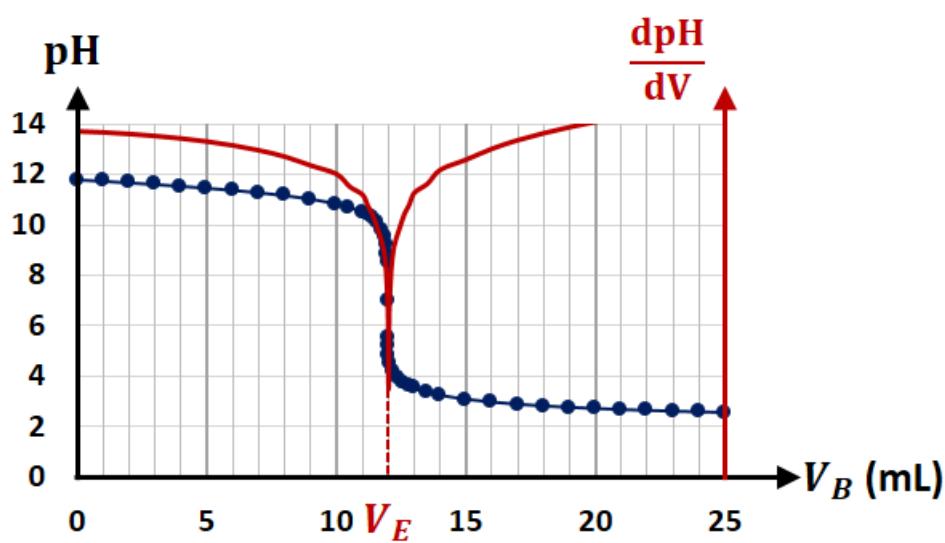
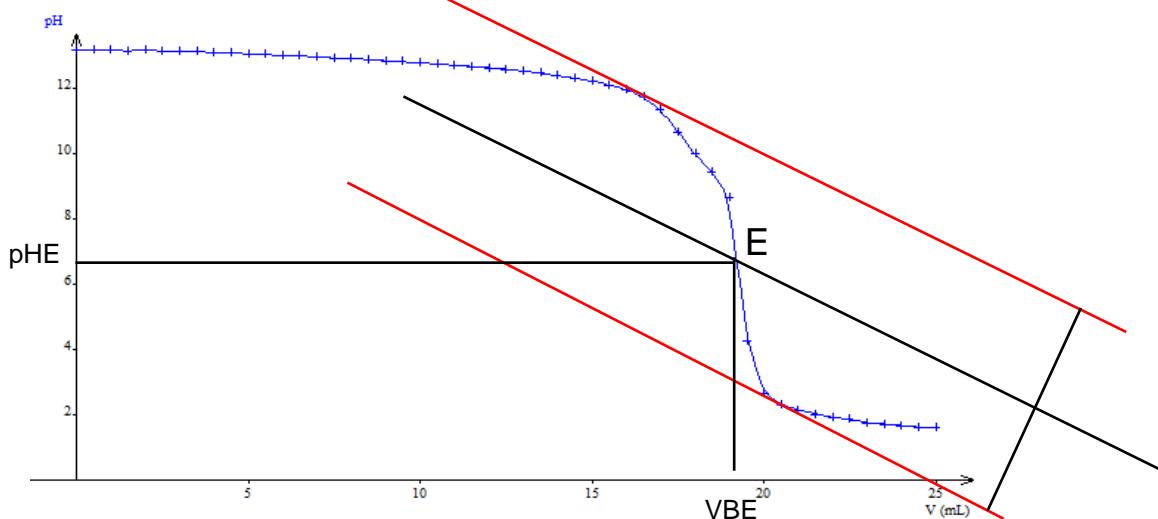
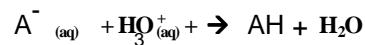
Le point d'intersection entre la droite verticale passant par l'extremum et la courbe $pH = f(V_B)$ détermine le point équivalent E .

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^-)**

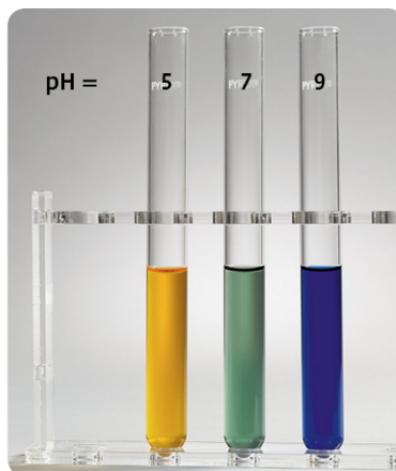
La réaction de titrage a alors pour équation :



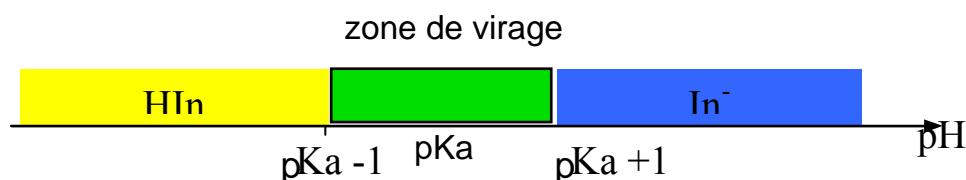
Méthode de la dérivée

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.

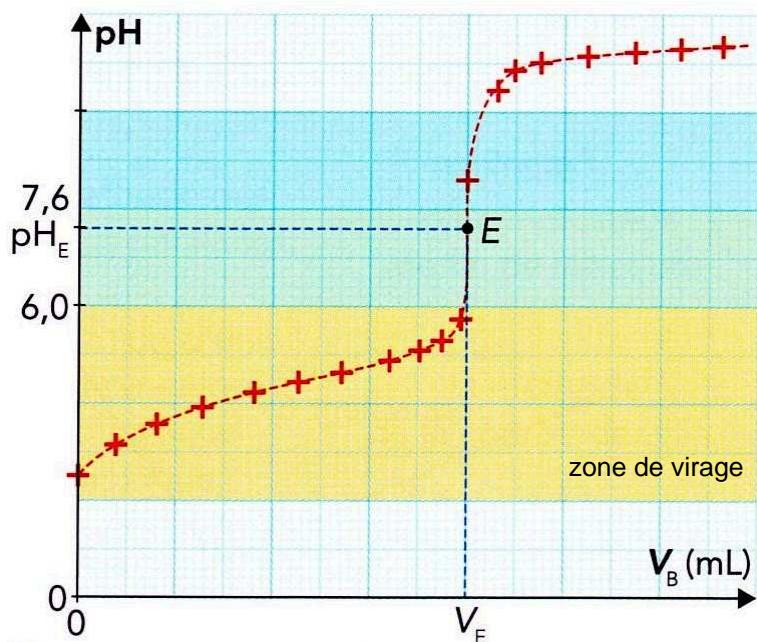


6. BBT en solution à différentes valeurs de pH. Le BBT est indicateur coloré de pK_a valant 7,1. Sa forme acide donne une couleur jaune à la solution, tandis que sa forme basique donne une couleur bleue à la solution. La zone de virage du BBT est [5,8 ; 7,6]. Pour un pH de 7, la couleur verte résulte 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 : | $6 < \text{pH zone de virage} < 8$ |
| Héliantine | $4 < \text{pH zone de virage} < 6$ |
| Phénophthaléine | $8 < \text{pH zone de virage} < 10$ |

| Indicateur coloré | Teinte de la forme acide | Teinte de la forme basique | pK_a |
|---------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| 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 |
| Phénolphthaleïne | incolore | rose | 9,1 |

Si la zone de virage de l'indictaeur coloré contient le pH à l'équivalence pH_E , il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.