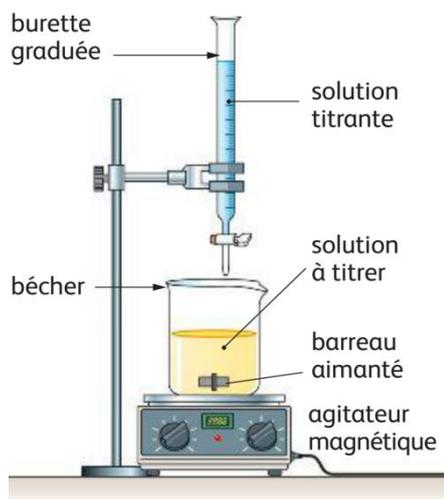


**1 GENERALITES SUR LES DOSAGES PAR TITRAGE DIRECT (RAPPELS DE PREMIERE)**

➤ *Principe et montage expérimental*

**Définitions**



**Schéma du montage expérimental d'un titrage**

- Un **dosage** est une technique expérimentale qui permet de déterminer précisément la quantité de matière (inconnue) ou la concentration molaire (inconnue) d'une espèce chimique dans une solution ;
- Un dosage par titrage direct (ou **titrage direct**) est un cas particulier du dosage qui s'appuie sur une réaction chimique, appelée **réaction support de titrage**, qui doit être ..... et .....
- Au cours d'un dosage par titrage (ci-contre), l'**espèce chimique** ..... réagit avec une espèce chimique de concentration connue (avec précision), appelée **espèce chimique** .....
- Le volume (précis) de solution contenant l'espèce chimique titrée s'appelle **la prise d'essai**.

Remarque : un dosage par titrage est une technique expérimentale (dosage) dite destructive : l'espèce chimique titrée disparaît à l'issue du titrage.

➤ *Équivalence d'un dosage par titrage direct*

Lors d'un titrage, on introduit progressivement la **solution** ..... **dans** un volume connu de **solution** .....

**Définition**

L'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits dans des proportions ..... est appelé l'..... **du titrage**.

Exemple : On réalise le titrage d'une solution A, de concentration inconnue  $C_A$  et de volume  $V_A$ , par une solution B, de concentration connue  $C_B$ .

Soit  $V_B$ , le volume de solution B versé et  $V_{B,E}$ , le volume de réactif titrant (solution B) versé à l'équivalence :

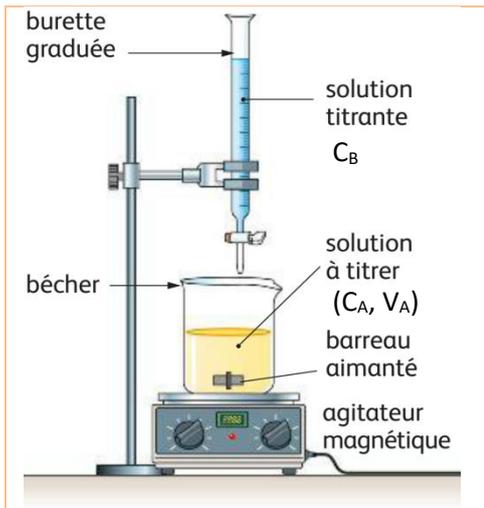
	$V_B < V_{B,E}$	$V_B = V_{B,E}$	$V_B > V_{B,E}$
Réactif limitant ?			

⇒ **L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant, à l'instant où les réactifs ont été entièrement .....**

Équation de la réaction support du titrage :		REACTIFS		PRODUITS	
		$aA$	+ $bB$	$\rightarrow$ $cC$	+ $dD$
État du système	Avancement (mol)	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
État initial	$x = 0$	$n_0(A)$	$n_E(B)$	0	0
Équivalence	$x_E$	$n_0(A) - a x_E$	$n_E(B) - b x_E$	$c x_E$	$d x_E$

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont limitants, donc :

$$n(A)_0 - a x_E = 0 \text{ ET } n(B)_E - b x_E = 0 \Leftrightarrow x_E = \frac{n(A)_0}{a} \text{ ET } x_E = \frac{n(B)_E}{b}$$



$\Rightarrow$  À l'équivalence, il y a une relation entre la quantité de matière de réactif titré initialement introduit et la quantité de matière de réactif titrant versé :



Que l'on peut aussi écrire :



Ainsi, on peut déterminer la concentration de la solution titrée !

#### Remarques :

- $x_E$  correspond au  $x_{\max}$  du tableau d'avancement de la réaction support du titrage puisque cette réaction est totale et univoque ;
- $V_{B,E}$  est aussi appelé « volume équivalent » ;
- Le repérage de l'équivalence peut se faire de diverses manières : la plus simple consiste à utiliser un indicateur de fin de réaction (un changement de teinte du mélange réactionnel (on parle alors de titrage colorimétrique vu en Première), la mesure d'une grandeur physico-chimique, etc.).

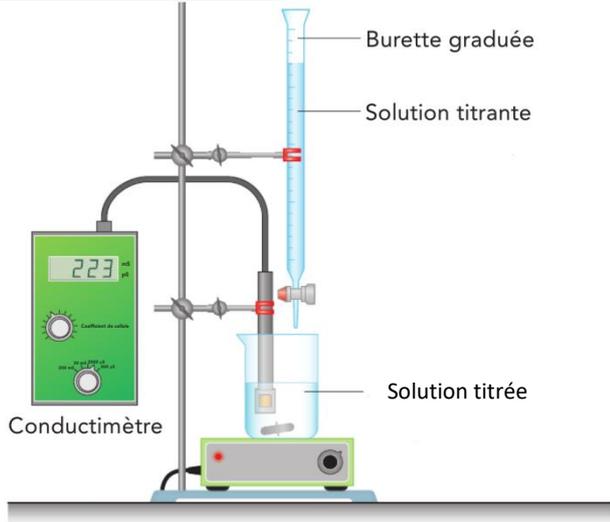
## 2 TITRAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

### ➤ Généralités

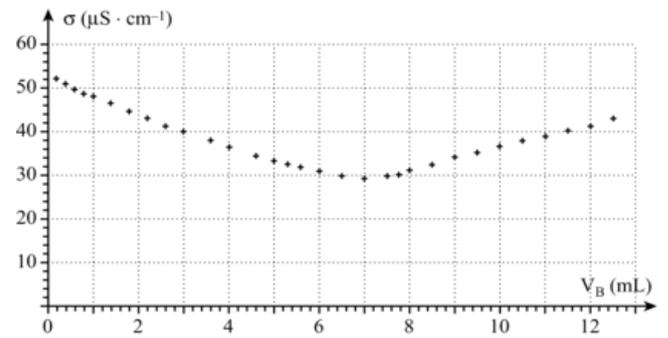
#### Définitions

- Un **titrage conductimétrique** consiste à suivre l'évolution de la **conductance G** ou de la **conductivité  $\sigma$**  de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante.
- La **courbe de titrage** est la courbe  **$G = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$**  [respectivement  **$\sigma = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$** ] donnant les variations de la conductance G [respectivement de la conductivité  $\sigma$ ] en fonction du volume de solution titrante versée.

Montage expérimental :

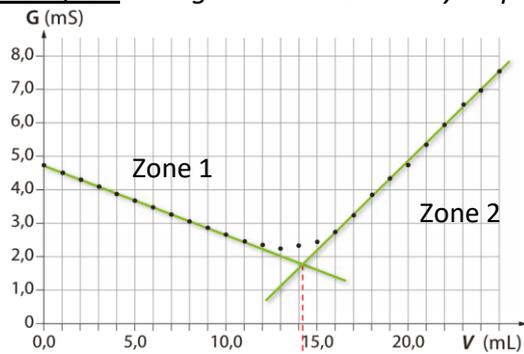


Courbe de titrage :

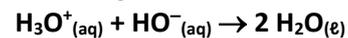


Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.

Exemple : Dosage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium



La réaction support du titrage est :



On sait que la conductivité d'une solution est donnée par :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

Avant l'équivalence (zone 1)

$\sigma =$

Après l'équivalence (zone 2)

$\sigma =$

Interprétation de la courbe :

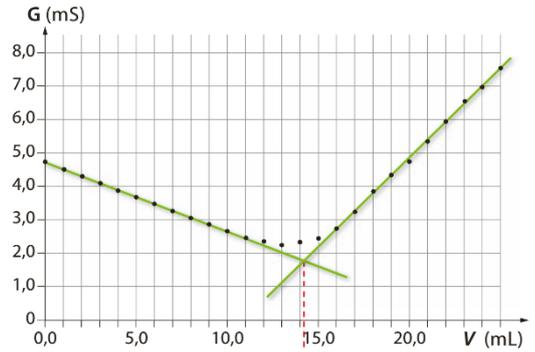
- Zone 1 : avant l'équivalence, il y a diminution de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  puisqu'ils sont consommés
- Zone 2 : après l'équivalence, les ions  $\text{HO}^-$ , très mobiles, introduits par la soude et les ions  $\text{Na}^+$  spectateurs qui continuent à s'accumuler, font croître fortement la conductance mesurée.

Ions	Evolution des quantités	
	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$		
$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$		
$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$		
$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$		

➤ **Équivalence d'un titrage conductimétrique**

Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir du nuage de points (courbe) obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux (la plupart du temps) meilleures approximations linéaires (par modélisation) de chaque partie du nuage de points :

⇒ Dans tous les cas, ces deux droites se coupent en un point (correspondant au changement de pente de la courbe) : ce point représente l'équivalence. On lit alors son abscisse pour obtenir le volume équivalent  $V_{BE}$ .



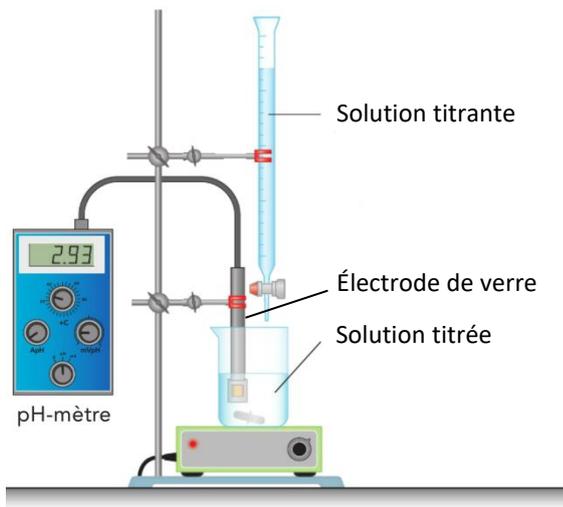
### 3 TITRAGE DIRECT PAR PH-METRIE

➤ **Généralités**

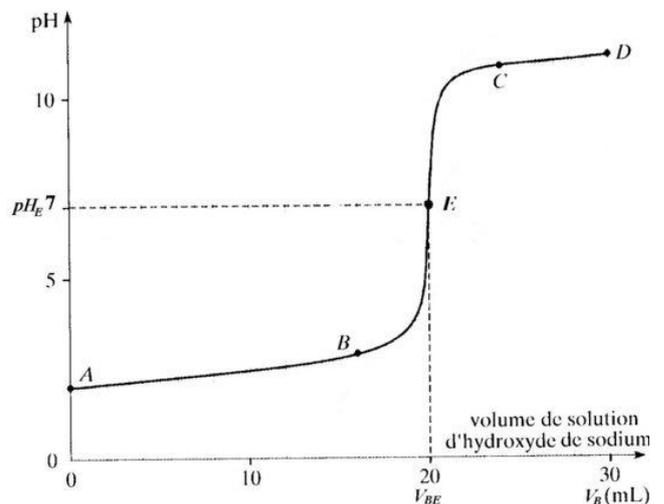
**Définitions**

- Un **titrage pH-métrique** consiste à suivre l'évolution du pH de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante. La réaction support du titrage est une réaction acido-basique entre un couple titrant et un couple titré ;
- La **courbe de titrage** pH-métrique est la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$  donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante versée.

Montage expérimental :



Courbe de titrage :

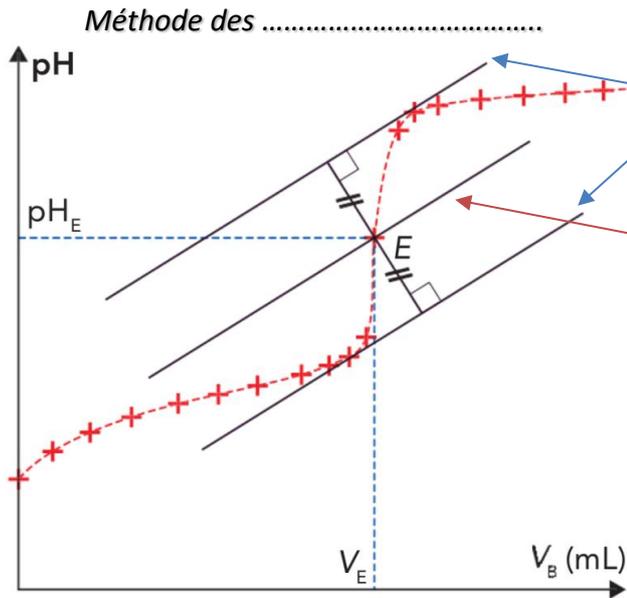


➤ **Équivalence d'un titrage par pH-métrie**

À l'équivalence, la quantité de matière de l'espèce titrée et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction support du titrage.

→ L'équivalence est repérée expérimentalement lorsqu'il se produit une brusque variation du pH, appelée « ..... ».

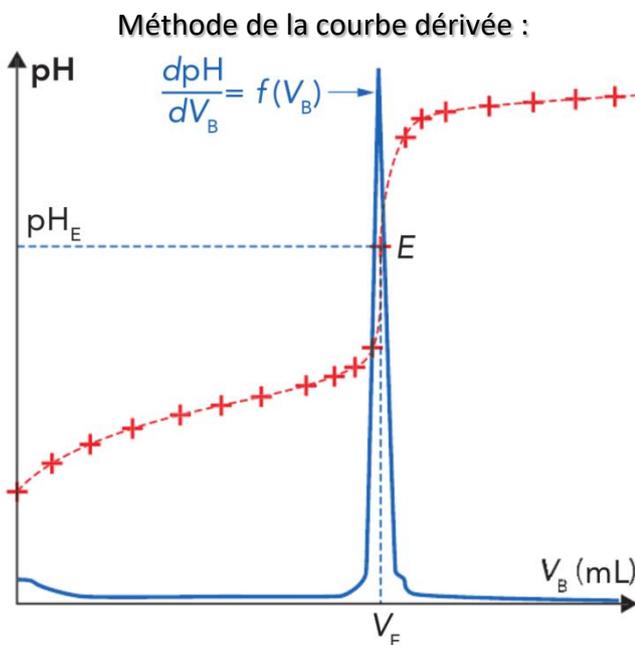
On peut déterminer expérimentalement les coordonnées du point d'équivalence sur la courbe de titrage par deux méthodes :



① On trace deux tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$ , parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion ;

② On trace une droite parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci.

→ Cette dernière droite coupe la courbe de titrage au point d'équivalence E, d'abscisse  $V_E$  et d'ordonnée  $\text{pH}_E$  ;



Il suffit de représenter, sur la courbe de titrage, la courbe  $\frac{d\text{pH}}{dV} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$ . L'abscisse de l'extremum de cette courbe correspond au volume  $V_E$  de solution titrante versée à l'équivalence.

### ➤ Titrage colorimétrique

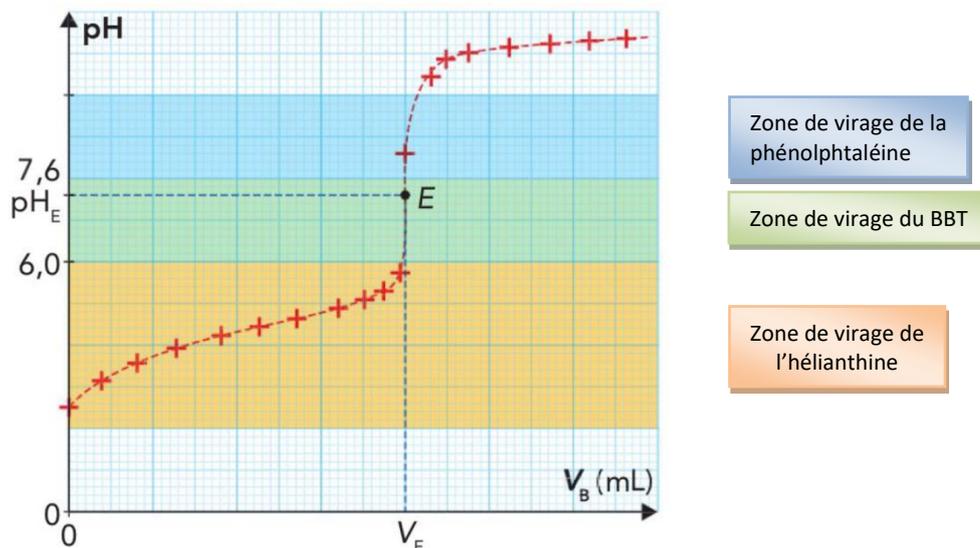
#### Définition

Le **titrage colorimétrique** (ou par **indicateurs colorés**) est une méthode d'analyse par titrage qui se base sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

#### Principe :

Dans le cas d'un titrage pH-métrique, on réalise le titrage en ajoutant, dans la solution titrée, quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique dont la **zone de virage** (ou zone de **teinte sensible**) doit englober le saut de pH à l'équivalence du titrage, c'est-à-dire que la zone de pH du changement de couleur de l'indicateur coloré doit contenir le pH à l'équivalence du titrage acido-basique.

Exemple : titrage colorimétrique de l'aspirine



⇒ L'équivalence du titrage est repérée par le ..... (zone de virage) de l'indicateur coloré

L'ESSENTIEL A RETENIR

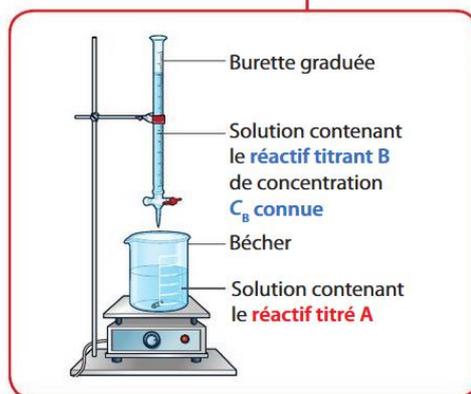
1 L'analyse par une méthode chimique

Dosage par titrage

Titration de A par B  
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Relation à l'équivalence :

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



Solution **titrante** préparée par dilution d'une solution commerciale :

- de densité  $d$  connue :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

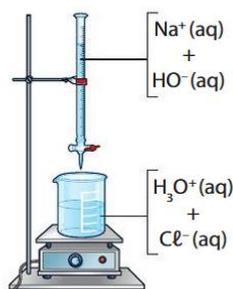
(Sans unité)      (Même unité)

- de titre massique en pourcent en B  $P_m(B)$  connu :

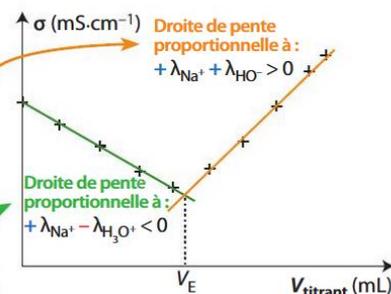
$$P_m(B) = \frac{m(B)}{m_{\text{tot}}}$$

(Même unité)

3 La composition d'un système



Ions	Évolution des quantités	
	$V < V_E$	$V > V_E$
$\text{Na}^+$	↗	↗
$\text{HO}^-$	0	↗
$\text{H}_3\text{O}^+$	↘	0
$\text{Cl}^-$	=	=



## 2 Les méthodes de suivi d'un titrage

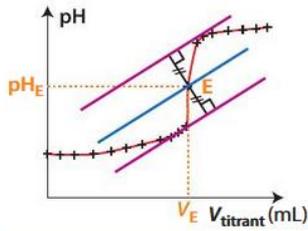
### Suivi par pH-métrie

Si réaction acide-base

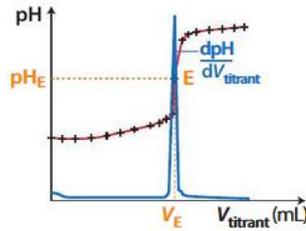
- pH-mètre
- sonde de pH-métrie

### Repérage de l'équivalence

#### Méthode des tangentes



#### Méthode de la dérivée

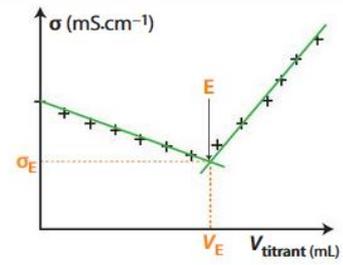


### Suivi par conductimétrie

Si variation de quantités d'espèces ioniques

- conductimètre
- cellule de conductimétrie

### Repérage de l'équivalence



Term Spé PC Livres chapitre 3	Chimie <b>Séquence 3 : Méthodes chimiques d'analyses</b>		Plan de travail
<p>— Parcours obligatoire</p> <p>... Parcours individualisé</p>	Je travaille seul 		
	Je travaille pour aider ou être aidé 		
	Je travaille en équipe 		
1. Découvrir	<p> <b>Je mets en pratique</b> </p> <p><input type="checkbox"/> AE1 : Le lait de Marguerite</p> <p><input type="checkbox"/> AE2 : Des antioxydants ! C'est bon pour la santé </p>	<p> <b>J'ai besoin de quelques rappels</b></p> <p><input type="checkbox"/>  Ce que tu connais de la Première </p>	<p> <b>Je consulte les ressources</b></p> <p><input type="checkbox"/>  Ce que tu as appris </p> <p><input type="checkbox"/> Je consulte mon cours</p>
	2. S'exercer et remédier	<p> <b>Je fais des exercices</b> </p> <p><input type="checkbox"/> parcours bleu (facile) : ..... exercices</p> <p><input type="checkbox"/> parcours jaune (moyen) : ..... exercices</p> <p><input type="checkbox"/> parcours rouge (difficile) : ..... exercices</p> <p><input type="checkbox"/> Je résous un type BAC </p>	<p> <b>Je fais des choix en fonction de mes réussites et difficultés</b></p> <p><input type="checkbox"/>  Je me teste sur les QCM bilan</p> <p><input type="checkbox"/>  Je fais des exercices résolus en appliquant les bons réflexes </p>
3. Structurer et réviser		<p> <b>Je structure mes connaissances</b> </p> <p><input type="checkbox"/> Je réalise une trace écrite (une fiche de révision) ou une carte mentale avec les mots clés</p> <p><input type="checkbox"/>  Je mémorise avec les flashcards</p>	<p> <b>Je révise</b> </p> <p><input type="checkbox"/> J'organise mes révisions</p> <p><input type="checkbox"/> Je refais les exercices sans la correction, je reprends mon cours, je consulte les ressources</p> <p><input type="checkbox"/>  Je fais d'autres types bacs</p>
	4. Se tester	<p><b>Je vérifie que je maîtrise les objectifs de la séquence</b>    </p>	
<p> Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.</li> <li>Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante.</li> <li>Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.</li> <li>Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.</li> <li>Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe à l'aide de données </li> </ul>			