

Physique chimie terminale S
Transformation chimique en solution
aqueuse

Chapitre III : Dosages acidobasique et
d'oxydoréduction

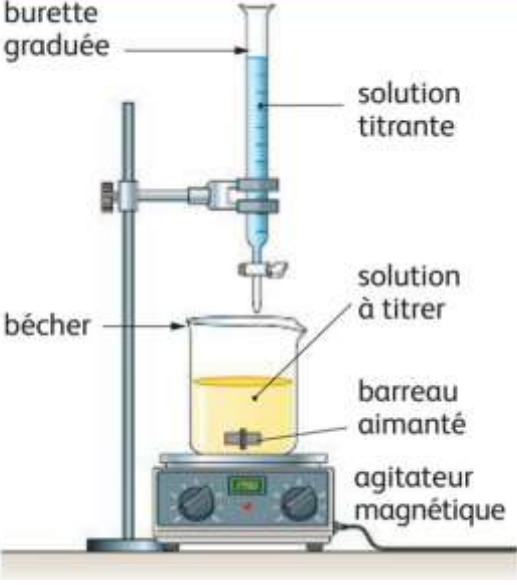
Objectif d'apprentissage	Contenus
<ul style="list-style-type: none"> • Résoudre une situation problème mettant en œuvre un contrôle de qualité à partir de la réalisation d'un dosage acido-basique • Résoudre une situation problème mettant en œuvre un contrôle de qualité à partir d'un dosage d'oxydoréduction 	<p>Dosages acido-basiques et d'oxydoréduction par titrage</p> <p>Principe d'un titrage par :</p> <ul style="list-style-type: none"> - colorimétrie (changement de couleur), - pH-métrie (évolution de la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$) - conductimétrie (mesure de la conductivité) <p>Dosage par étalonnage conductimétries</p>

Table des matières

I. Dosage par titrage direct	4
1. Définition :	4
1) Équivalence d'un dosage par titrage direct	5
II. Titrage pH-métrique.....	5
1) Définition :	5
2) Principe du titrage pH-métrique	6
3) Equivalence d'un titrage par pH-métrique	6
a) Méthode des tangentes :	6
a) Méthode de la courbe dérivée :	7
III. Titrage colorimétrique	8
1. Définition :	8
2. Principe d'un titrage colorimétrique	8
3. Principaux indicateurs colorés acido-basiques.....	9
IV. Titrage conductimétrie.....	10
1. Solution électrolytique	10
2. Conductance	10
3. Conductivité	11
4. Principe d'un titrage conductimétrie et	12
5. Point d'équivalence :	12
V. Dosage par étalonnage conductimétrie.....	13
1. Définition	13
2. Principe d'un dosage par étalonnage :	13

I. Dosage par titrage direct

1. Définition :

Montage expérimental	Explication
 <p>The diagram illustrates a direct titration setup. A burette, labeled 'burette graduée', is filled with 'solution titrante' (titrant solution) and is suspended by a clamp on a vertical stand. Below the burette is a beaker, labeled 'bêcher', containing 'solution à titrer' (analyte solution). The beaker is placed on a magnetic stirrer, labeled 'agitateur magnétique', which contains a 'barreau aimanté' (magnetic stir bar). The entire setup is used to precisely measure the volume of titrant added to the analyte solution.</p>	<p>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 ;</p> <ul style="list-style-type: none">▪ 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 rapide, totale et univoque. On parle de réaction quantitative : le réactif limitant est entièrement consommé ;▪ Au cours d'un dosage par titrage (ci-contre), l'espèce chimique titrée réagit avec une espèce chimique de concentration connue (avec précision), appelée espèce chimique titrant ;▪ Le volume (précis) de solution contenant l'espèce chimique titrée s'appelle la prise d'essai.

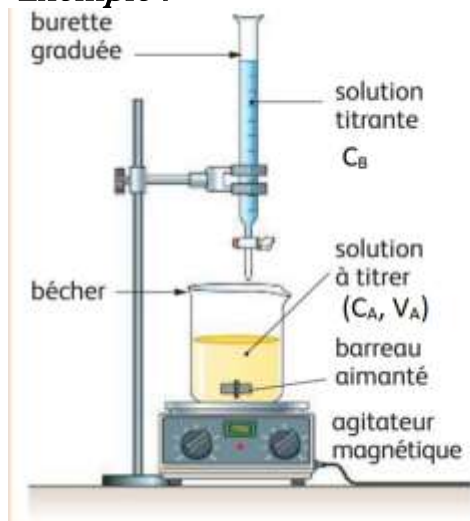
Remarque : un dosage par titrage est une technique expérimentale (dosage) dite destructive : l'espèce chimique titrée disparaît à l'issue du titrage.

1) Équivalence d'un dosage par titrage direct

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

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

Exemple :



⇒ 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 :

$$\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_E}{b}$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_{B,E}}{b}$$

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

$$C_A = \frac{a}{b} \times C_B \times \frac{V_{B,E}}{V_A}$$

II. Titrage pH-métrique

1) Définition :

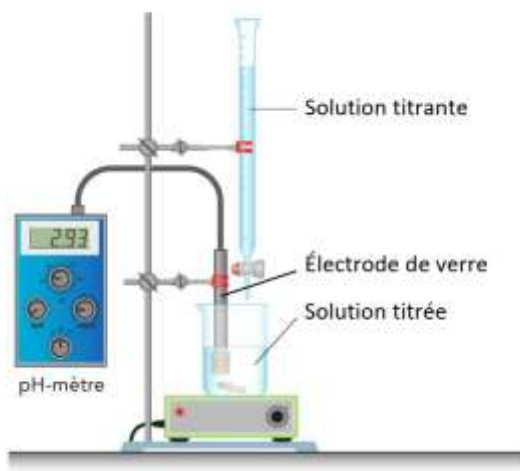
Un **titrage pH-métrique** consiste à suivre l'évolution du pH de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante. La réaction support du titrage est une réaction acido-basique entre un couple titrant et un couple titré ;

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.

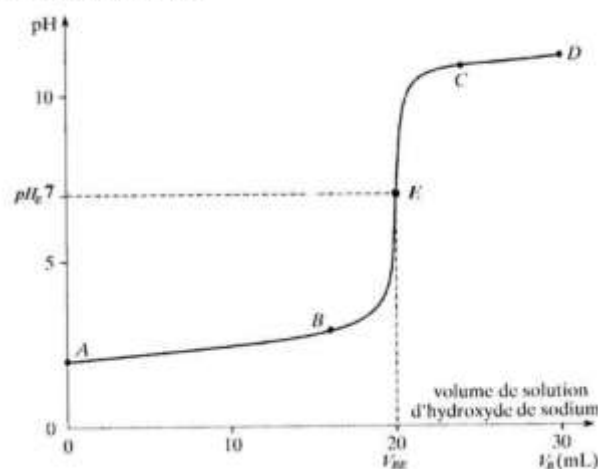
2) Principe du titrage pH-métrique

On mesure le pH de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, il faut ajouter la solution titrante millilitre par millilitre avant et après l'équivalence mais « resserrer » les versements au voisinage de l'équivalence, c'est à dire pour : $V_{E-1\text{ mL}} < V_{\text{sol. titrante versée}} < V_{E+1\text{ mL}}$

Montage expérimental :



Courbe de titrage :



3) Equivalence 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.

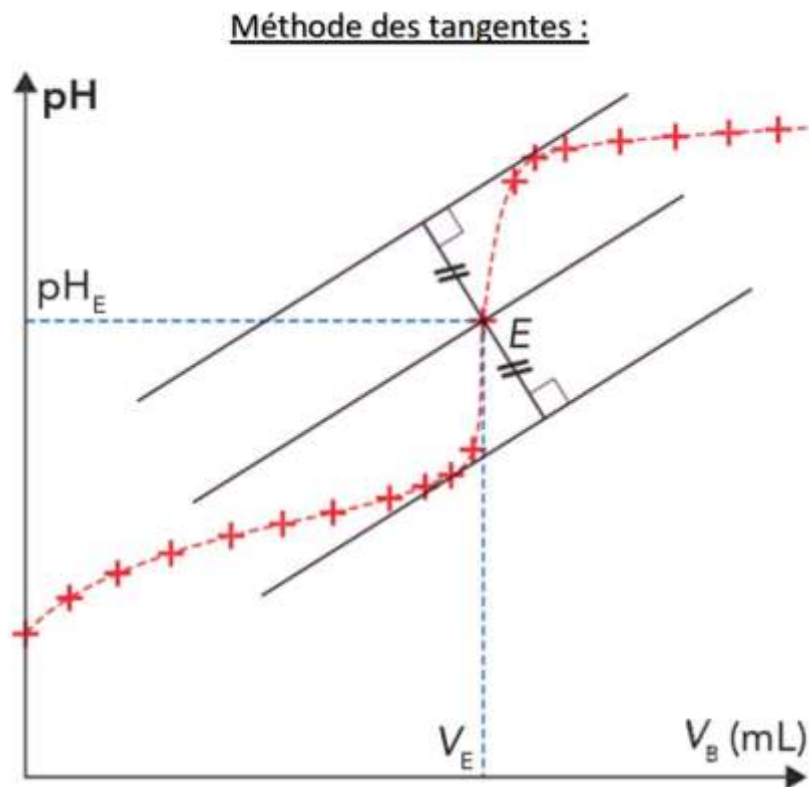
L'équivalence est repérée expérimentalement lorsqu'il se produit une brusque variation du pH, appelée « **saut de pH** ».

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

a) Méthode des tangentes :

- 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 ;
- 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 pH_E .

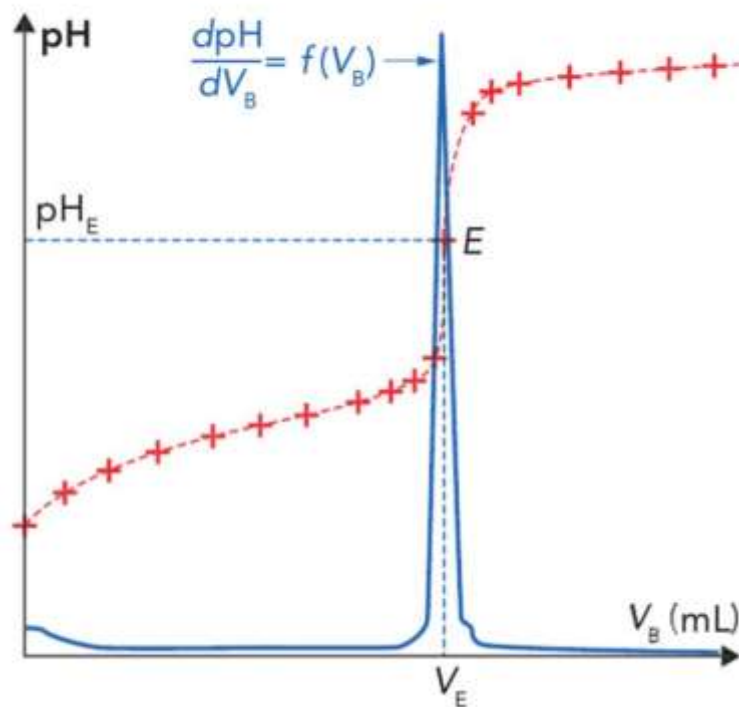


a) Méthode de la courbe dérivée :

Il suffit de représenter, sur la courbe de titrage, la courbe $\frac{dpH}{dV} = f(V_{\text{Sol.titrante versée}})$.

L'abscisse de l'extremum de cette courbe correspond au volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.

Méthode de la courbe dérivée :



III. Titrage colorimétrique

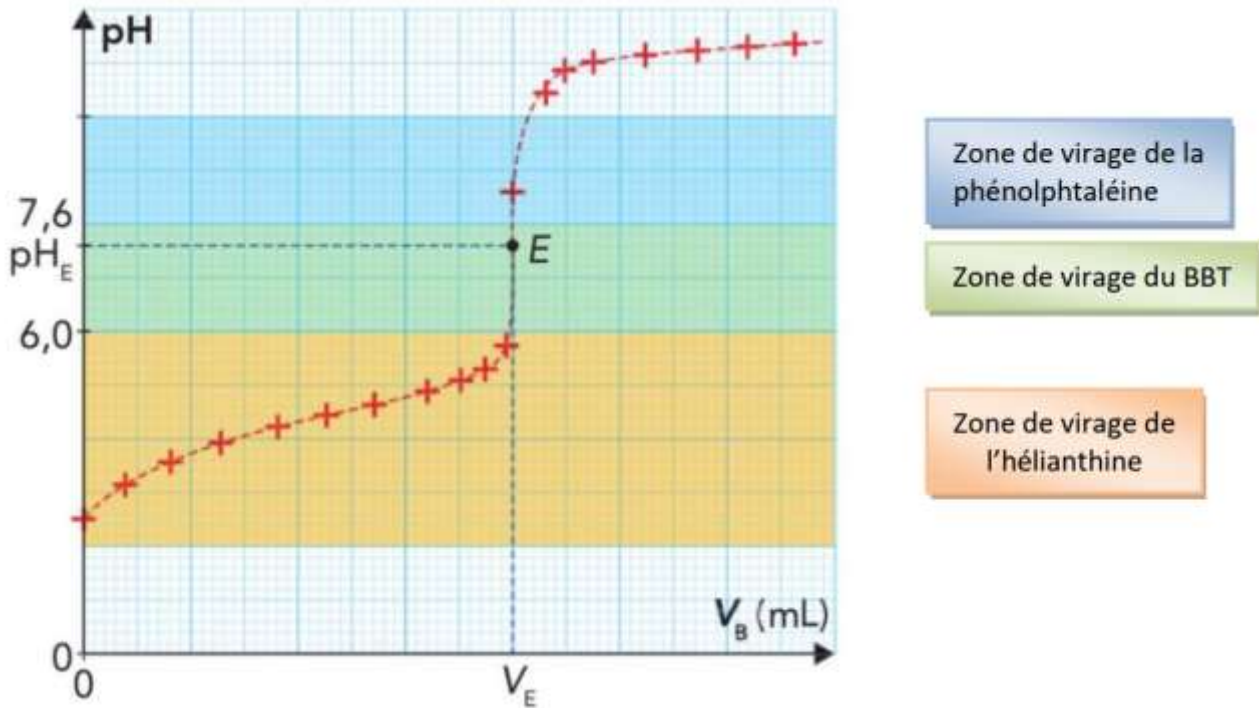
1. Définition :

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

2. Principe d'un titrage colorimétrique

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 colorimétrie de l'aspirine



L'équivalence du titrage est repérée par le changement de couleur (zone de virage) du BBT.

3. Principaux indicateurs colorés acido-basiques

Un indicateur coloré acido-basique correspond à un couple acide-base AH / A^- dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes. Suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se trouver, la forme acide **AH** ou la forme basique **A⁻** va prédominer.

Comme pour tout couple acide-base, on a en effet la relation

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_a}{h} \text{ soit } \log \frac{[AH]}{[A^-]} = pK_a - \text{pH}$$

Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace ; le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

Indicateur	Domaine pH	pKa	Forme acide	Forme basique
violet de méthyle	0.0-1.6	0.8	jaune	bleu
bleu de thymol	1.2- 2.8	1.6	rouge	jaune
jaune de méthyle	2.9- 4.0	3.3	rouge	jaune
hélianthine	3.1- 4.4	4.2	rouge	jaune
vert de bromocresol	3.8- 5.4	4.7	jaune	bleu
rouge de méthyle	4.2- 6.2	5.0	rouge	jaune
rouge de chlorophenol	4.8- 6.4	6.0	jaune	rouge
bleu de bromothymol	6.0- 7.6	7.1	jaune	bleu
rouge de phénol	6.4- 8.0	7.1	jaune	rouge
mauve de crésol	7.4- 9.0	8.3	jaune	mauve
bleu de thymol	8.0- 9.6	8.9	jaune	bleu
phénolphthaléine	8.0- 9.8	9.7	incolore	rose
thymolphthaléine	9.3-10.5	9.9	incolore	bleu
jaune d'alizarine	10.1-12.0	11.0	jaune	rouge

IV. Titrage conductimétrie

1. Solution électrolytique

Une solution électrolytique est une solution qui conduit le courant électrique. Les porteurs de charges sont des ions présents dans la solution : les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse

2. Conductance

Les transports de charges des cations et des anions sont mesurés à l'aide d'un conductimètre constitué d'un capteur appelé cellule conductimétrique alimenté par un courant alternatif. Le volume V de la cellule conductimétrique est compris entre les parties immergées des plaques : $V = S.L$

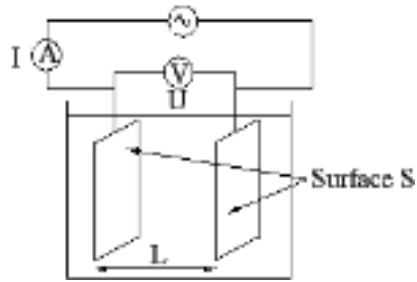


Schéma d'un conductimètre

La conductance de la cellule conductimétrique est définie par la relation :

$$G = \frac{I}{U}$$

G : conductance en Siemens (S)

U: tension efficace en Volt (V)

I : intensité efficace du courant en Ampère (A)

3. Conductivité

La conductance G est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$ appelé facteur géométrique de la cellule conductimétrique :

$$G = \sigma \frac{S}{L}$$

Le coefficient de proportionnalité σ correspond à la conductivité de la solution et s'exprime en S.m-1.

G : conductance en S

S : surface de la cellule en m²

L : largeur entre les plaques en m

σ : conductivité en S.m-1

Loi de Kohlrausch :

Pour une température donnée, la conductivité d'une solution est la somme des contributions apportées par les ions présents :

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

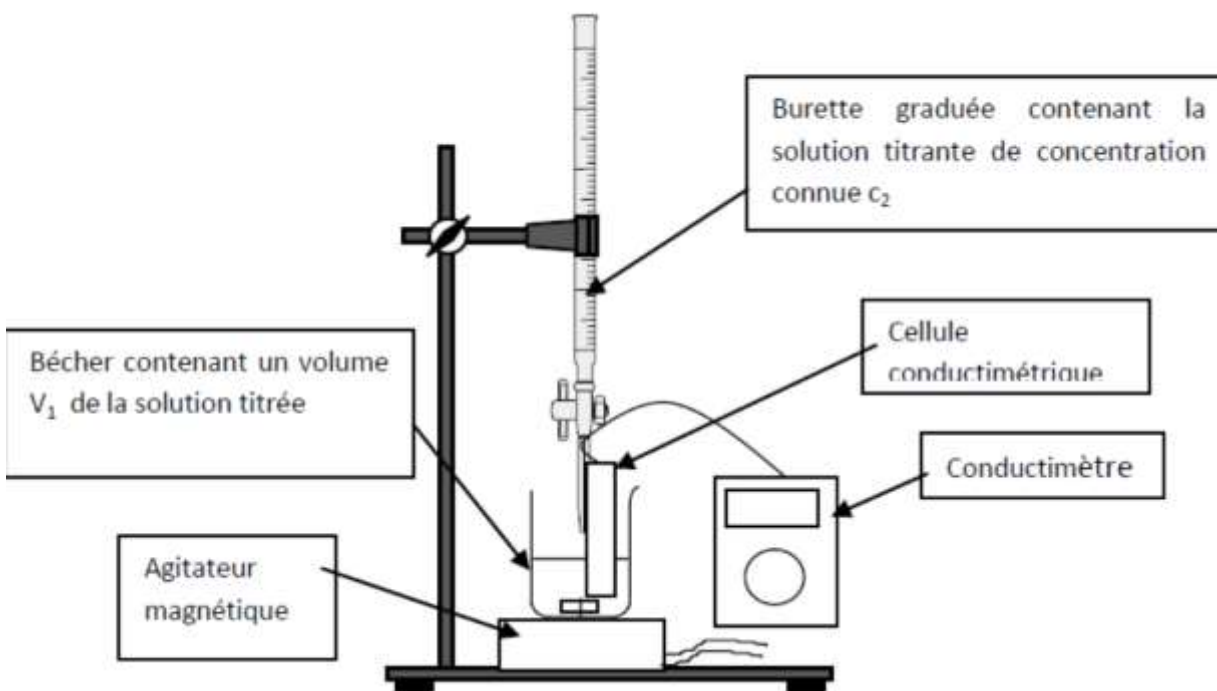
$[X_i]$: concentration de l'ion X_i en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

σ : conductivité en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion X_i en $\text{S}\cdot\text{m}^2$.

4. Principe d'un titrage conductimétrie et

Lors d'un titrage conductimétrie, on mesure l'évolution de la conductivité σ de la solution au fur et à mesure que l'on verse l'espèce titrante. On trace alors la courbe représentative de la conductivité σ en fonction du volume versé V_B de solution titrante.

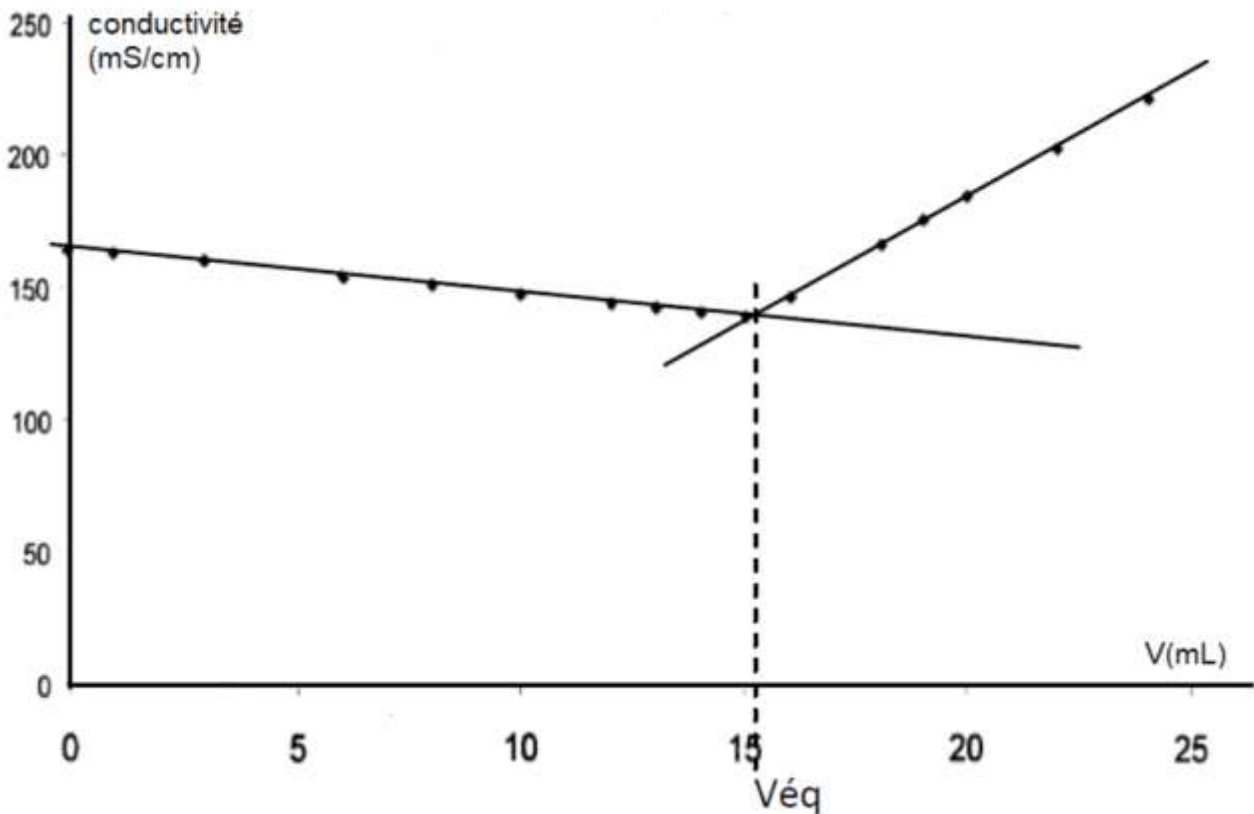


5. Point d'équivalence :

Lorsque des ions interviennent dans la réaction de titrage, un suivi conductimétrie est possible.

On mesure la valeur de la conductivité de la solution σ pour chaque volume V de solution titrante versée (de 1 mL en 1 mL), puis on trace la courbe de dosage $\sigma = f(V)$. Les deux portions du graphique peuvent être modélisées par deux droites dont le point d'intersection est le point équivalent E.

La valeur du volume équivalent V_{eq} est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.



V. Dosage par étalonnage conductimétrie

1. Définition

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration molaire C_x d'une espèce chimique en solution S_x en comparant une grandeur physique de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons S_i de concentrations molaires C_i connues.

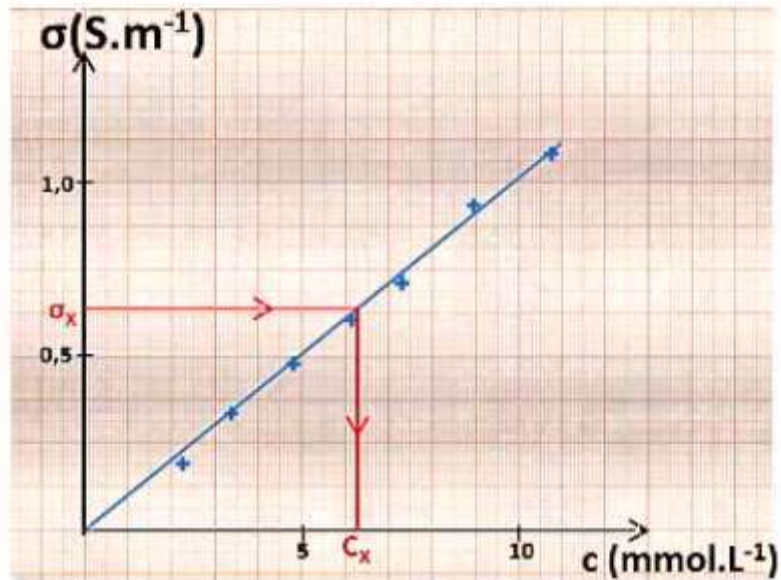
La grandeur physique mesurée peut être l'absorbance A d'une solution colorée ou la conductivité σ d'une solution ionique.

2. Principe d'un dosage par étalonnage :

Un dosage par étalonnage conductimétrique permet la détermination d'une concentration C_x d'un soluté ionique en solution aqueuse à partir d'une droite d'étalonnage. On mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductivité σ_i de plusieurs solutions contenant ce même soluté de concentrations C_i puis on trace la courbe $\sigma_i = f$

(Ci). On obtient une courbe dite « d'étalonnage ».

On mesure la valeur de l'absorbance σ_x de la solution S_x puis on la reporte sur le graphique. L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage correspond à la concentration C_x du soluté.



Remarques :

- La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine. Les grandeurs σ et C sont proportionnelles. Ce qui est en accord avec la loi de Kohlrausch pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.
- La concentration de la solution inconnue doit appartenir à la gamme de celles des solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, elle devra être diluée avant d'en mesurer la conductivité.