

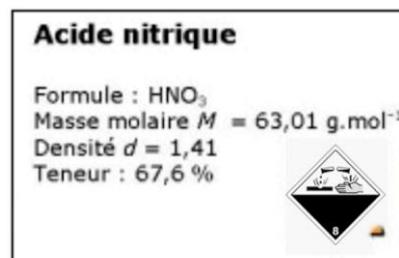
B.O. Titre massique et densité d'une solution. Titrage avec suivi pH-métrique. Titrage avec suivi conductimétrique.

I. Préparation de solutions en vue d'un titrage

Réalisation d'une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.

On souhaite préparer par dilution un volume $V_f = 100$ mL d'une solution d'acide nitrique de concentration molaire $C = 0,100$ mol.L⁻¹

La bouteille commerciale de volume $V = 1\ 000$ mL a pour étiquette :



Question : Déterminer le volume V_m de la solution commerciale qu'il faut utiliser afin de réaliser cette solution par dilution.

On veut connaître le volume V_m de la solution mère (commerciale) qu'il faut verser dans la fiole jaugée de 100 mL que l'on complètera à 100 mL avec de l'eau distillée.

On a $C_f = 0,100$ mol.L⁻¹ et $V_f = 100$ mL.

Pour cela, on détermine la concentration C_m de la solution commerciale, puis on en déduit la valeur du volume à prélever afin d'effectuer la dilution.

Méthode : Partir de la fin !

$$V_m \leftarrow \frac{C_f \cdot V_f}{C_m} \leftarrow C_m = \frac{n}{V} \leftarrow n = \frac{m}{M} \leftarrow m = \rho \cdot V$$

Dans ce cas particulier, il faut penser à tenir compte de la teneur de 67,8%, c'est à dire que $m = \rho \cdot V \cdot 0,676$

Une astuce pour passer de la densité à la masse volumique :

Si on a une densité $d = 1,41$ alors la masse volumique sera égale à $\rho = 1,41$ g.mL⁻¹.

Si on respecte cette unité, il n'y a pas besoin de faire de conversion !

Réponse :

Première étape : déterminer la masse d'acide présent dans un volume d'un litre de solution commerciale :

$$m = \rho \cdot V \cdot 0,676$$

$$m = 1,41 \times 1\ 000 \times 0,676 = 953 \text{ g d'acide nitrique}$$

Deuxième étape : déterminer la quantité d'acide présent dans la bouteille :

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{953}{63,01}$$

$$n = 1,51 \times 10^1 \text{ mol}$$

Troisième étape : déterminer la concentration C_m de la solution commerciale :

$$C_m = \frac{n}{V}$$

$$C_m = \frac{1,51 \times 10^1}{1,000} \quad (\text{avec le volume en litre pour obtenir des mol.L}^{-1})$$

$$C_m = 15,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quatrième étape : déterminer le volume à prélever afin d'effectuer la dilution.

Lors d'une dilution, il y a conservation de la matière, on a $n_m = n_f$

$$\Leftrightarrow C_m \cdot V_m = C_f \cdot V_f$$

$$\Leftrightarrow V_m = \frac{C_f \cdot V_f}{C_m}$$

$$\Leftrightarrow V_m = \frac{0,100 \times 100}{15,1}$$

$$\Leftrightarrow V_m = 0,66 \text{ mL}$$

Problème : Prélever ce petit volume est compliqué.

Question : Proposer un protocole expérimental afin d'effectuer cette dilution avec précision.

Réponse : Il faut opérer en deux temps.

Etape 1 : Diluée au 1/10^{ème} la solution commerciale en prenant par exemple 10 mL de solution commerciale à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète à 100 mL avec de l'eau distillée et on agite.

Etape 2 : Prélever 6,6 mL de solution précédemment diluée à l'aide d'une pipette graduée de 10 mL que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète à 100 mL avec de l'eau distillée et on agite.

II. Titrages.

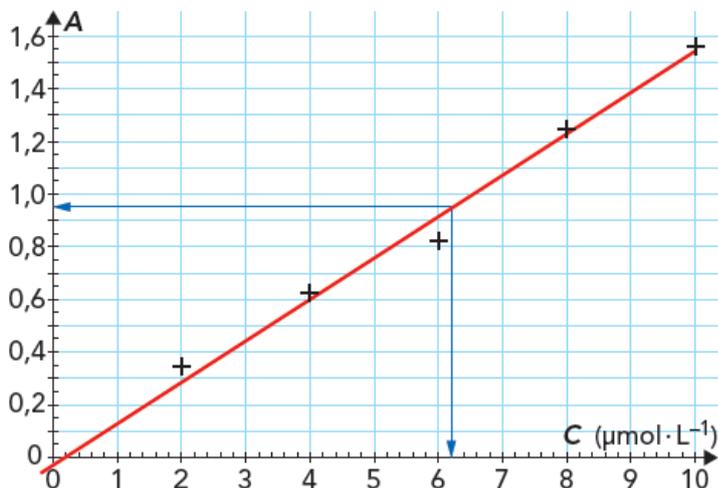
Objectif d'un dosage : Déterminer la concentration (ou la quantité de matière) dans une solution.

Fiche 1 : Dosage par étalonnage.

1. Avec un spectrophotomètre. (vu en première).

Principe : On prépare une courbe d'étalonnage avec des solutions de concentrations croissantes préparées par dilution d'une solution mère de concentration connue.

On mesure l'absorbance de chaque solution fille. $A = k.C$



La concentration inconnue de la solution étudiée est déterminée graphiquement.

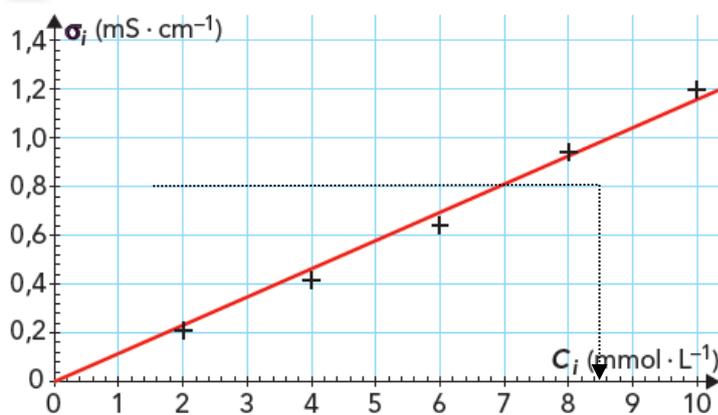
2. Avec un conductimètre.

Principe : On prépare une courbe d'étalonnage avec des solutions de concentrations croissantes préparées par dilution d'une solution mère de concentration connue.

On mesure la conductivité de chaque solutions filles.

La conductivité dépend de la concentration C_i de chaque espèce chimique et d'une grandeur caractéristique de leur mobilité dans l'eau appelé conductivité ionique molaire notée λ_i .

La relation qui lie ces grandeurs est la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$ σ que l'on peut écrire plus simplement lors d'un titrage $\sigma = k.C$



La concentration inconnue de la solution étudiée est déterminée graphiquement.

Fiche 2 : Calculs utilisés lors d'un titrage direct.

La détermination de la concentration repose sur la recherche de l'équivalence.

Conditions pour qu'une réaction soit une réaction de titrage.

- La réaction doit être totale (simple flèche) donc être effectuée avec une solution titrante forte.
- La réaction doit être rapide.
- La réaction doit être unique.

Définition de l'équivalence : A l'équivalence, la quantité de matière de l'espèce à doser et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été introduites dans les proportions stœchiométriques.

A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.

Tableau d'avancement modélisant un titrage direct.

Exemple : Détermination de la concentration C_A d'un acide fort (H_3O^+) par une base forte (OH^-) de concentration C_B

On introduit un volume V_A d'acide.

On dose cet acide avec une solution de base forte, en introduisant mL par mL avec une solution de base forte.

Le volume de base forte introduit à l'équivalence est noté $V_{B(E)}$

Question : Compléter le tableau d'avancement de la réaction de titrage.

Equation		$H_3O^+_{aq}$	+ OH^-_{aq}	\longrightarrow	$2 H_2O$
Etat initial (mol)	0	n_A	0		Excès
En cours (mol)	x	$n_A - x$	0		Excès
Etat final (mol) Equivalence	x_f	0	0		Excès
Après l'équivalence		0	x		Excès

Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde OH^-

Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion oxonium H_3O^+

A, l'équivalence il n'y a plus de réactif.

A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant.

A l'équivalence, la quantité d'acide ajouté est équivalente à la quantité de base initialement présente.

n_A (ajoutée) = n_B (initialement présente) dans le cas d'une réaction de titrage équimolaire.

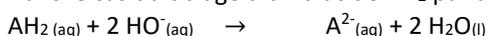
$$C_A V_A = C_B V_{B(E)}$$

On connaît la concentration C_B et le volume de la prise d'essai en acide V_A .

Pour calculer C_A , il faut déterminer expérimentalement le volume à l'équivalence $V_{B(E)}$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A}$$

Dans le cas du titrage d'un diacide AH_2 par une base forte (HO^-), l'équation du titrage s'écrit :



L'équivalence s'écrit :

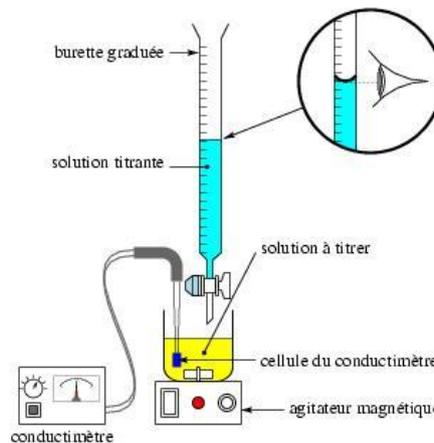
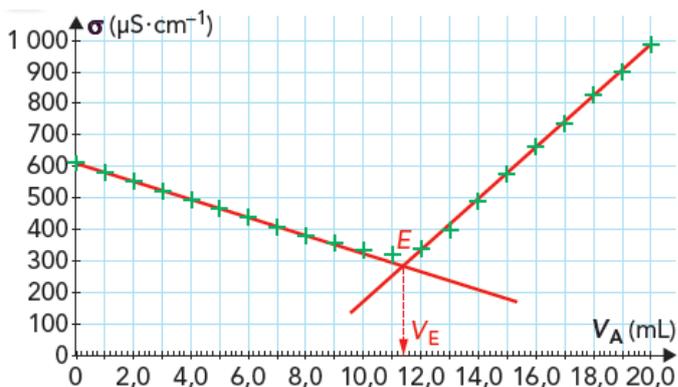
A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n_{AH_2}}{1} = \frac{n_{HO^-}}{2} \quad \text{soit} \quad 2 n_{AH_2}(\text{initial}) = n_{HO^-}(\text{ajoutée}) \quad \text{soit} \quad C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{2 \cdot V_A}$$

Fiche 3 : Titrage direct par conductimétrie.

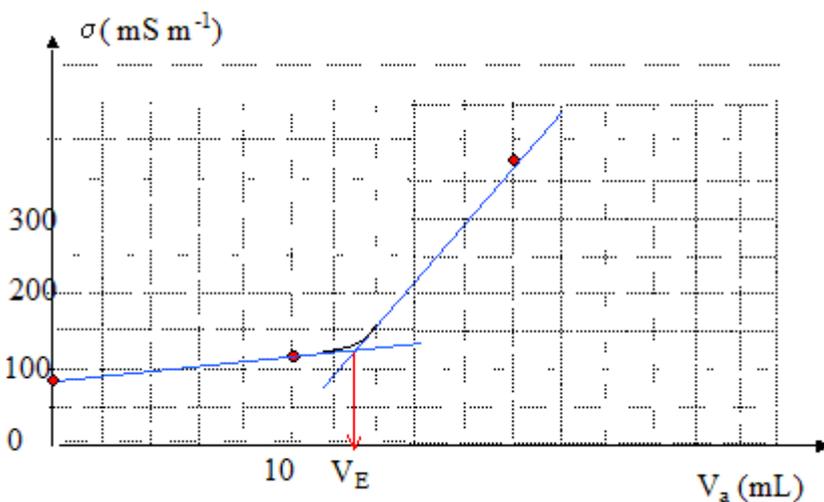
Principe : On ajoute goutte à goutte une solution titrante à la solution titrée.
 On linéarise les deux parties du graphe.
 (1^{ère} partie : disparition progressive de l'espèce ionique titrée)
 (2^{ème} partie : augmentation de l'excès de l'espèce ionique titrante)

Cas d'un acide fort dosé par une base forte.



On détermine l'équivalence en déterminant le volume correspondant au point d'intersection des deux parties linéaires.

Cas d'un acide faible titré par une base forte ou d'une base faible titrée par un acide fort.

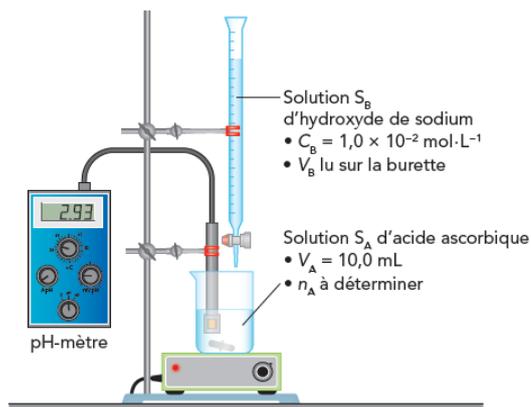
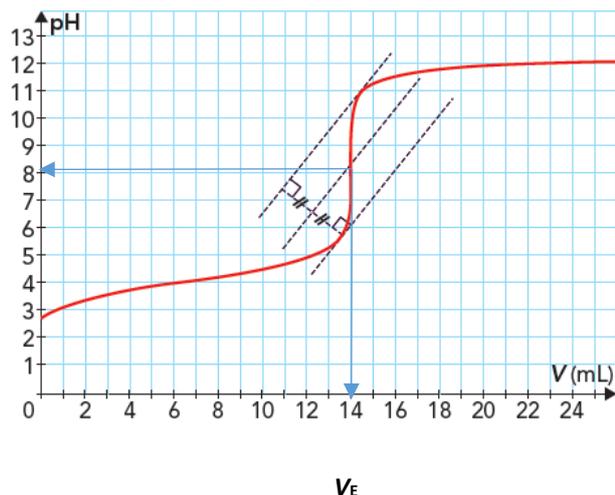


Fiche 4 : Titrage direct par pH-métrie.

On ajoute goutte à goutte une solution titrante à la solution titrée

Ex : Solution titrante (base forte) dans la burette
 Solution titrée dans le bécher (acide faible)

Méthode des tangentes pour la détermination du volume équivalent et du pH équivalent

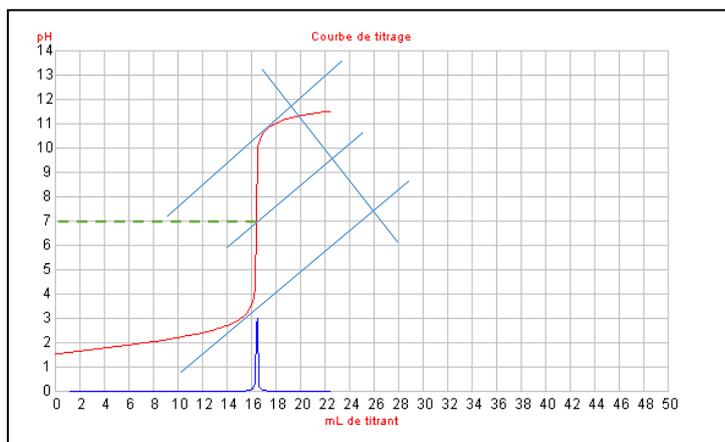


On détermine l'équivalence par la méthode des tangentes :

Remarque :	Titration acide-fort-base forte	$pH_E = 7,0$
	Titration acide-fort-base faible	$pH_E < 7,0$
	Titration acide-faible-base forte	$pH_E > 7,0$

Question : Déterminer dans chaque cas, la valeur du volume à l'équivalence par la méthode des tangentes et par la dérivée. En déduire, la concentration de l'espèce titrée sachant que dans tous les cas de figure, la solution titrante a une concentration $C_{titrante} = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$ et que le volume de la solution titrée est $V_{titrée} = 20,0 \text{ mL}$. Noter également les valeurs des pH à l'équivalence.

Cas n° 1 : Titration d'un acide fort (dissociation totale dans l'eau) par une base forte (dissociation totale dans l'eau).

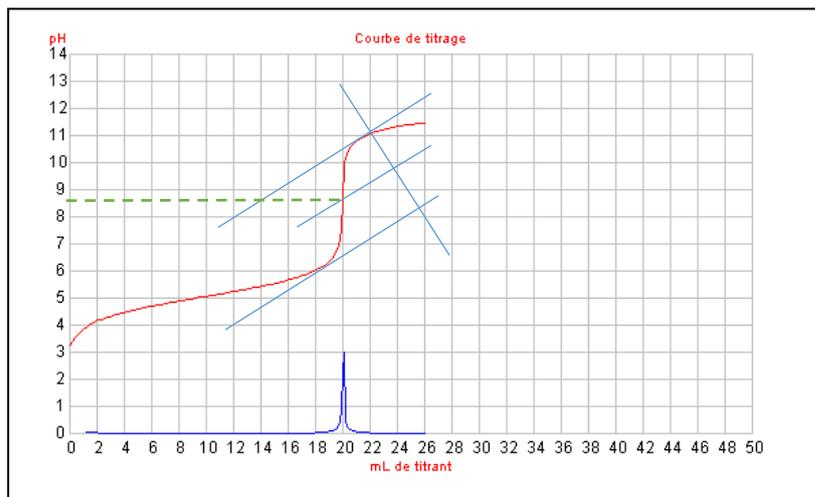


Réponses

$pH_E = 7,0$
 $V_{BE} = 16,3 \text{ mL}$
 $n_A \text{ initial} = n_B \text{ ajoutée}$
 $C_A V_A = C_B V_{BE}$
 $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$
 $C_A = \frac{0,0100 \times 16,3}{20,0}$
 $C_A = 8,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La courbe en bleu représente la dérivée du pH en fonction du volume de solution titrante versée.

Cas n° 2 : Titrage d'un acide faible (dissociation partielle dans l'eau) par une base forte.



Réponses

$$pH_E = 8,6$$

$$V_{BE} = 20,0 \text{ mL}$$

$$n_{B \text{ initiale}} = n_{A \text{ ajouté}}$$

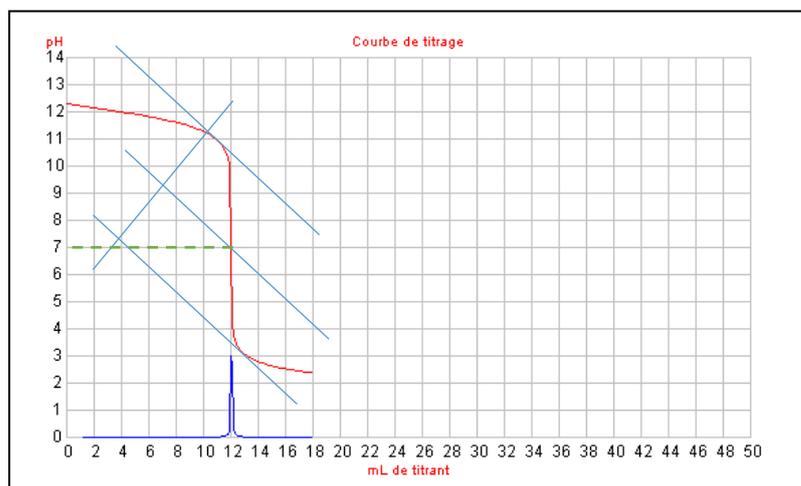
$$C_B V_B = C_A V_{AE}$$

$$C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B}$$

$$C_B = \frac{0,0100 \times 20,0}{20,0}$$

$$C_B = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cas n° 3 : Titrage d'une base forte par l'acide chlorhydrique.



Réponses

$$pH_E = 7,0$$

$$V_{BE} = 20,0 \text{ mL}$$

$$n_{A \text{ initial}} = n_{B \text{ ajoutée}}$$

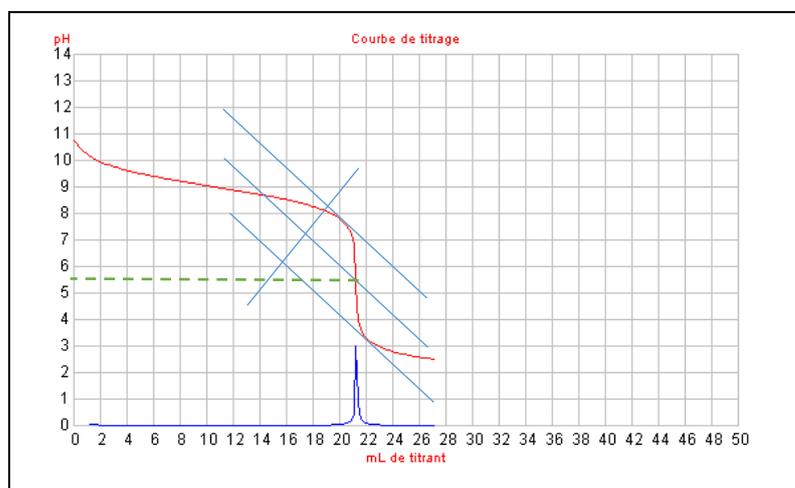
$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{0,0100 \times 20,0}{20,0}$$

$$C_A = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cas n° 4 : Titrage d'une base faible (dissociation partielle dans l'eau) par un acide fort.



Réponses

$$pH_E = 5,5$$

$$V_{BE} = 21,0 \text{ mL}$$

$$n_{A \text{ initial}} = n_{B \text{ ajoutée}}$$

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{0,0100 \times 21,0}{20,0}$$

$$C_A = 1,05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Fiche 5 : Tracé d'une courbe de titrage pH-métrique à l'aide du langage de programmation Python

Le programme suivant permet de tracer de la courbe de titrage de l'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

Source : <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docimg/sciphys/chimieanalyt/dosagepolyacide/dosagepolyacide.html>

```
import numpy as np
import math
from matplotlib.pyplot import *

def volume(pK,ca,va,cb,ph):
    n = len(pK)
    Ke = 1.0e-14
    h = 10**(-ph)
    c = np.ones(n+1)
    Da = 1
    kk = 1
    for p in range(1,n+1):
        kk *= 10**(-pK[p-1])
        x = h**p/kk
        c[p] = x
        Da += x
    Na = n
    kk = 1
    for p in range(1,n):
        kk *= 10**(-pK[p-1])
        Na += (n-p)*h**p/kk
    y = Ke/h-h
    vb = va*(y+Na*ca/Da)/(cb-y)
    for p in range(n+1):
        c[p] *= ca*va/(va+vb)/Da
    return [vb,c]

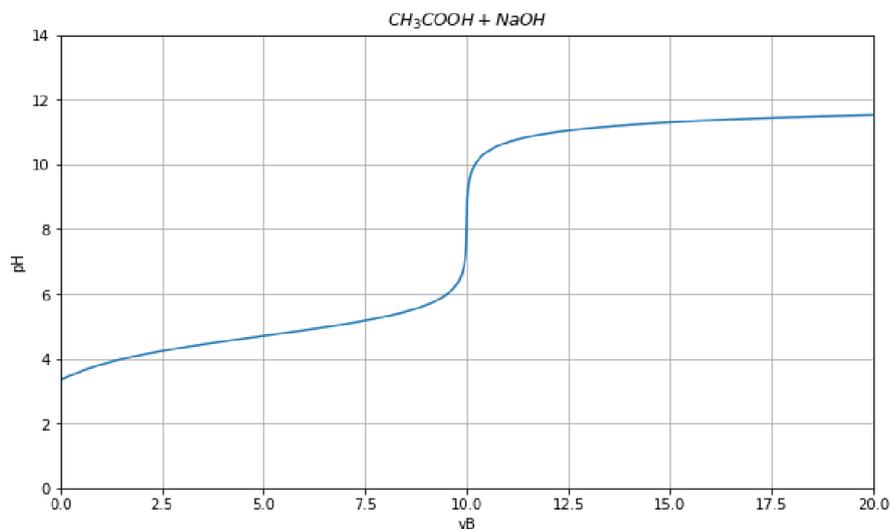
def plot_pH(pK,ca,va,cb,vb_max):
    npts = 1000
    pH = np.zeros(npts)
    vb = np.zeros(npts)
    ph_max = 14+math.log10((vb_max*cb-ca*va)/(vb_max+va))
    dph = ph_max/(npts-1)
    for i in range(npts):
        ph = dph*i
        [vb[i],c] = volume(pK,ca,va,cb,ph)
        pH[i] = ph
    plot(vb,pH)
    axis([0,vb_max,0,14])
    xlabel("vB")
    ylabel("pH")

pK = [4.7]
ca = 0.01
cb = 0.01
va = 10.0

figure(figsize=(10,6))
vb_max = 20.0
plot_pH(pK,ca,va,cb,vb_max)
grid()
title("$CH_3COOH+NaOH$")
```

Questions :

- Quelle est la valeur du volume équivalent ?
- Quelle est la valeur du pH équivalent ?
- Comment modifier le programme PYTHON pour étudier le titrage de 10,0 mL d'acide méthanoïque de $pK_A = 3,75$, de concentration $c_a = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$?
- Quel sera alors le volume V_{bE} à l'équivalence ?

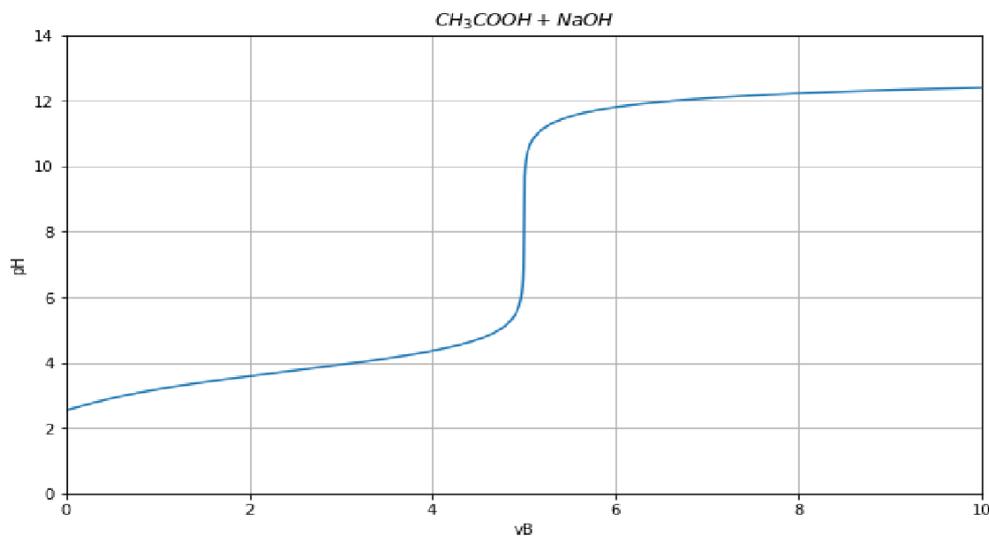


Réponses :

- $V_{bE} = 10,0 \text{ mL}$
- $pH_E = 8,2$
- Modification du programme :
 $pK = [3.75]$
 $ca = 0.05$
 $cb = 0.1$
 $va = 10.0$

Remarque : on a intérêt à modifier également le volume maximal versé : $vb_max = 10.0$

- $V_{bE} = 5,0 \text{ mL}$



Fiche 6 :Tracé de l'évolution des quantités de matières lors du titrage pH-métrique à l'aide du langage de programmation Python

Le programme suivant permet d'étudier l'évolution des quantités de matières des espèces en fonction du volume de solution titrante versé dans le cas du titrage de l'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

Source : <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docimg/sciphys/chimieanalyt/dosagepolyacide/dosagepolyacide.html>

```
import numpy as np
import math
from matplotlib.pyplot import *

def volume(pK,ca,va,cb,ph):
    n = len(pK)
    Ke = 1.0e-14
    h = 10**(-ph)
    c = np.ones(n+1)
    Da = 1
    kk = 1
    for p in range(1,n+1):
        kk *= 10**(-pK[p-1])
        x = h**p/kk
        c[p] = x
        Da += x
    Na = n
    kk = 1
    for p in range(1,n):
        kk *= 10**(-pK[p-1])
        Na += (n-p)*h**p/kk
    y = Ke/h-h
    vb = va*(y+Na*ca/Da)/(cb-y)
    for p in range(n+1):
        c[p] *= ca*va/(va+vb)/Da
    return [vb,c]

def plot_frac(pK,ca,va,cb,vb_max):
    npts = 1000
    n = len(pK)
    vb = np.zeros(npts)
    frac = np.zeros((n+1,npts))
    ph_max = 14+math.log10((vb_max*cb-ca*va)/(vb_max+va))
    dph = ph_max/(npts-1)
    for i in range(npts):
        ph = dph*i
        [vb[i],c] = volume(pK,ca,va,cb,ph)
        for p in range(n+1):
            frac[p][i] = c[p]*(vb[i]+va)/(ca*va)*100
    for p in range(0,n+1):
        s1 = "H_{"+str(p)+"}"
        if p==0:
            s1 = ""
        elif p==1:
            s1 = "H"
        s2 = "A^{"+str(n-p)+"-}"
        if n-p==0:
            s2 = "A"
        elif n-p==1:
            s2 = "A^-"
```

```

plot(vb,frac[p],label="$s1+s2+$")

axis([0,vb_max,0,100])
xlabel("vB")
ylabel("%")
pK = [4.7]
ca = 0.01
cb = 0.01
va = 10.0
figure(figsize=(10,6))
plot_frac(pK,ca,va,cb,vb_max)
legend(loc="upper right")
grid()
title("$CH_3COOH+NaOH$")

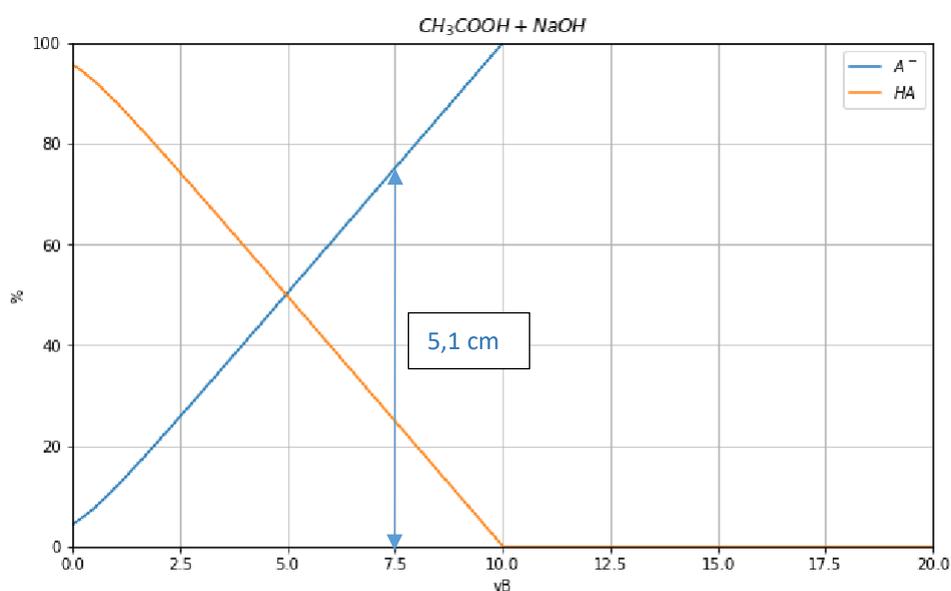
```

Question :

- Pour quel volume a-t-on une égalité des concentrations $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$?
- Quelle sont les pourcentages de chaque espèce pour un volume versé $V_b = 7,5$ mL

Réponse :

- On a $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ pour $v_b \text{ versé} = \frac{v_b \text{ equivalent}}{2} = \frac{10}{2} = 5,0$ mL
- Pour plus de précision, on établit une échelle sur l'axe des ordonnées
 Echelle : 100% → 6,6 cm
 77% ← 5,1 cm
 % $[CH_3COO^-]$ = 77 %
 % $[CH_3COOH]$ = 23 %



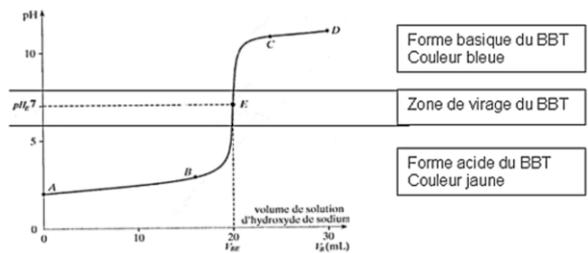
Fiche 7 : titrage direct d'une solution basique ou acide non colorée par colorimétrie.

On ajoute à la solution titrée une petite quantité d'indicateur coloré.

Un **indicateur coloré** est une espèce chimique dont la couleur varie en fonction du pH de la solution dans laquelle il se trouve. A l'équivalence, l'indicateur coloré change de couleur.

On choisit un indicateur coloré tel que sa zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence.

Exemple des formes prédominantes en fonction du pH d'un indicateur coloré, le Bleu de bromothymol (BBT) lors du titrage d'un acide fort par une base forte ($pH_E = 7$)



Exemples d'indicateurs colorés avec leur zone de virage.

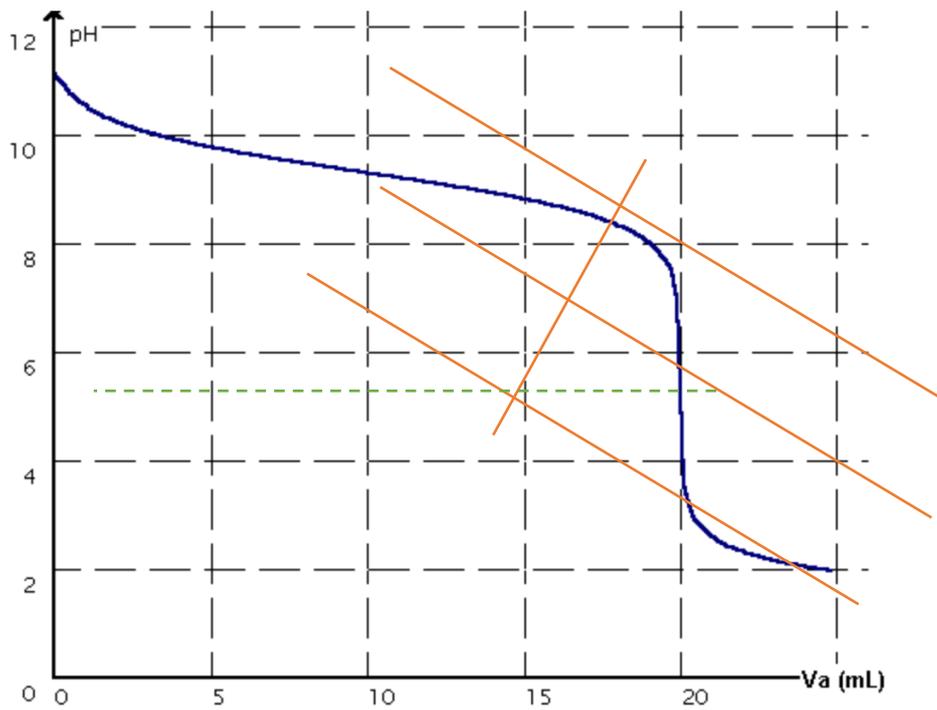
Nom usuel de l'indicateur coloré	Couleur de la forme HA	Zone sensible, intervalle de pH	Couleur de la forme A'
Vert de malachite (premier virage)	Jaune	0.10-2.00	Vert
Bleu de thymol (premier virage)	Rouge	1.20-2.80	Jaune
Jaune d'alizarine R (premier virage)	Rouge	1.90-3.30	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3.00-4.60	Bleu
Hélianthine	Rouge	3.10-4.40	Jaune
Rouge d'alizarine S (premier virage)	Jaune	3.70-5.20	Violet
Vert de bromocrésol	Jaune	3.80-5.40	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4.20-6.20	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.00-7.60	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6.80-8.40	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7.20-8.80	Rouge
Bleu de thymol (second virage)	Jaune	8.00-9.60	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.30-10.00	Violet
Thymolphtaléine	Incolore	9.30-10.50	Bleu
Rouge d'alizarine S (second virage)	Violet	10.00-12.00	Jaune
Jaune d'alizarine R (second virage)	Jaune	10.10-12.10	Violet
Vert de malachite (second virage)	Vert	11.50-13.20	Incolore
Carmin d'indigo	Bleu	11.60-14.00	Jaune

Questions :

On se propose d'étudier le dosage de $V_B = 20$ mL d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique ($C_A = 0,10$ mol.L⁻¹)

La courbe de titrage pH métrique obtenue est la suivante.

- Dans le cas où l'on souhaite effectuer un titrage colorimétrique, quel indicateur coloré choisir ? Justifier votre réponse en déterminant dans un premier temps la valeur du pH à l'équivalence.
- Déterminer la valeur du volume à l'équivalence V_{AE} et en déduire la concentration C_B de la solution d'ammoniac.



Réponses :

Par la méthode des tangentes, on trouve un pH à l'équivalence égal à $\text{pH}_E = 5,5$

Le pH à l'équivalence doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré.
On peut donc utiliser le rouge de méthyle (4,20 – 6,20)