

LC.6 Titrages

Léo/

Correcteur :

I Thème –

| Élément imposé – Point de fin de titrage

Niveau : L1

Pré-requis :

- Notions de titrages : équivalence, colorimétrique, pH-métrique et conductimétrique (lycée)
- pH, pKa (lycée et L1)
- Diagramme de prédominance espèces A/B (lycée et L1)
- Conductivité ionique : loi de Kohlraush (L1)
- Notion de redox (lycée)
- Loi de Beer-Lambert (lycée)

Difficultés :

- Différence entre point équivalent et point de fin de titrage
- Titration est un dosage mais tous les dosages ne sont pas des titrages
- Comprendre les avantages des différentes méthodes

Activité :

- TP : dosage de la vitamine C (acide ascorbique pKa=4.2) pH-métrie et conductimétrie
- TP : détermination du pKa du BBT
- TP numérique : Prise en main du logiciel Dozzaqueux pour corréler l'expérimental à la modélisation (prédiction)
- Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin

Biblio :

- Cachau A/B
- Vogel
- Fosset PCSI
- Zumdhal
- Blétry
- Manon

Plan proposé

1	Le titrage, réaction et conditions	3
1.1	Différents types de titrage	3
1.2	Conditions sur le titrage	3
1.3	Mise en place et équivalence	4
2	Détermination du point de fin de titrage	4
2.1	Titration pH-métrique	4
2.2	Titration colorimétrique	6
2.3	Titration Conductimétriques	6
3	Précision et limites	7
3.1	Limites et comparaison	7
3.2	Incertitudes	7

Intro pédagogique

Déjà vu en première et terminale, mais ici on étudie plus en détail les courbes, les notions et le choix des suivis

Choix du titrage acido-basique pour les différentes méthodes de suivi. Ce cours se place après le cours sur les équilibres acido-basiques. Fil rouge = titrage de l'acide acétique par la soude (et acide fort par base forte)

Cours suivant : incertitudes

Omission volontaire du titrage potentiométrique à courant nul (étudié plus tard dans l'année après le cours redox)

Objectifs :

— Notion théoriques à avoir, mais surtout expérimental : objectif pratique

Leçon

Intro

Importance dans de nombreux domaines de l'industrie, par exemple agroalimentaire : dosage de l'acide acétique dans le vinaigre, pour en contrôler le titre, l'acidité, etc.

Dosage : Méthode de chimie analytique quantitative qui permet de déterminer la **quantité de matière** (ou **titre**) d'un échantillon. Il existe les dosages **volumétrique** (qui nous intéressent ici) avec mesure du **volume** et **gravimétrique** avec mesure d'une **masse**.

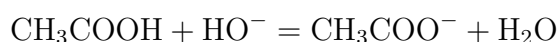
1 Le titrage, réaction et conditions

1.1 Différents types de titrage

Titrage : Un titrage est une méthode de dosage **destructrice**, où une **espèce titrante** (de concentration connue) réagit avec une **espèce titré** (concentration inconnue)

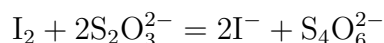
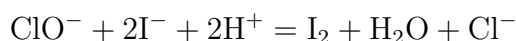
On qualifie les titrages par le type de réaction, ou par la méthode d'analyse [diapo]

Titrages directs : Le titré réagit directement avec le titrant. Exemple : titrage de l'acide acétique par la soude

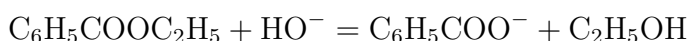


Titrages indirects :

— Titrage par déplacement : on introduit une espèce en excès qui réagit avec l'espèce d'intérêt, puis on titre le produit de cette réaction. On a 2 réactions ! Exemple iodométrie pour titrer l'eau de Javel



— Titrage en retour : on introduit une espèce en quantité connue, qui réagit avec l'espèce d'intérêt, puis on titre l'excès de cette espèce. On a 2 réactions ! Exemple titrage d'un ester

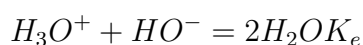


1.2 Conditions sur le titrage

La réaction de titrage doit être :

- Univoque (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents) : seule la réaction qui nous intéresse influence les propriétés du milieu
- Rapide
- Quantitative ($K > 10^4$)

Pour le titrage de l'acide éthanoïque :



Donc la constante de la réaction est

$$K = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-14}} = 10^{9.2} > 10^4$$

1.3 Mise en place et équivalence

Montage burette/agitateur

On cherche un volume équivalent élevé par rapport à celui de la burette pour minimiser les incertitudes (souvent entre 15 et 20 mL)

On applique la relation à l'équivalence :

$$c_{acide}V_0 = c_{soude}V_{eq}$$

par égalité des quantités de matière sur le coefficient stoechiométrique!!!

Remarque : Pour une réaction générale $aA + bB = cC + dD$, la relation à l'équivalence est

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

On en déduit la concentration en acide acétique en connaissant les autres grandeurs :

$$c_{acide} = C_a = \frac{c_{soude}V_{eq}}{V_0}$$

Pour la suite on prend $V_0 = 100$ mL, $c_{soude} = C_b = 1$ mol/L

Mais comment savoir qu'on est à l'équivalence ?

2 Détermination du point de fin de titrage

On ne mesure pas un volume équivalent, mais un volume de fin de titrage :

Equivalence : Point théorique où les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques

Point de fin de titrage : Point réel où une propriété physico-chimique du milieu varie drastiquement.

On ne mesure pas un volume équivalent mais un volume de fin de titrage. On définit l'erreur de titrage comme l'écart (différence) entre ces 2 volumes (<0 titrage par excès, >0 titrage par défaut). Néanmoins, on a besoin d'études poussées pour trouver cette différence. L'objectif est de déterminer des conditions optimales de titrage pour pouvoir confondre ces 2 volumes.

2.1 Titrage pH-métrique

Pour effectuer ce titrage, on utilise un pH-mètre. Il s'agit en fait d'un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence. Celle-ci est reliée au pH par une relation affine.

L. Titre

On ne peut pas mesurer directement le pH avec un pH-mètre pour obtenir la concentration. Imprécision sur la mesure du pH : $\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2.3\Delta pH$ (maths, dpH dérivée logarithmique). Avec les pH-mètres utilisés, on ne peut pas déterminer la concentration directement avec le pH.

$\frac{\Delta pH}{\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]}}$	0.01	0.05	0.1
	2.3%	11.5%	23%

Allure des courbes (Dozzaqueux) :

— Avant l'équivalence :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b V}{C_a V_0 - C_b V}$$

— Rq : A la demie-équivalence $pH = pK_a$ (titrage acide faible par base forte) (*Démo* : Les concentration en acide et en base sont égales, on utilise la relation à l'équivalence pour le montrer). ATTENTION : la RP doit bien être la RP de contrôle (vérifier que les concentrations sont bien supérieures à celles de H_3O^+ et de HO^-)

— A l'équivalence : Le système équivalent est une solution de base faible : $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log \frac{C_a V_0}{C^o(V_0 + V_e)})$

Phénolphtaléine bon indicateur coloré

— Après l'équivalence : HO^- en excès

$$pH = pK_e + \log \frac{C_b V - C_a V_0}{C^o(V_0 + V)}$$

Remarques :

1. pH-métrie : Courbure initiale caractéristique du titrage d'un acide faible par une base forte
2. pH-métrie : La courbure diminue quand la concentration de l'acide diminue : le comportement se rapproche de celui d'un acide fort (ex : $C_a = 10^{-4}$ M : courbure a disparue et pH différent de pK_a à la demie-équivalence !!)
3. pH-métrie : $pH = pK_a$ à la demie équivalence

Analyse des résultats : Plusieurs méthodes :

— **Méthode des tangentes** : Tracé des tangentes. Attention : besoin d'une stoechiométrie de 1 :1 (car il faut une courbe symétrique. Limite pour les acides faibles)

— **Méthode de la dérivée** : On a un point d'inflexion au point de fin de titrage, la dérivée est maximale et la dérivée seconde est nulle. (pas possible sur Dozzaqueux : tracé à la main)

— **Méthode de Gran** : Pour $V < V_{eq}$, on linéarise la courbe. On trace donc $10^{-pH} V = f(V) = K_a(V_{eq} - V)$, coupe l'axe des abscisses en $V = V_{eq}$

Aspect pratique :

— Besoin de beaucoup de points autour de l'équivalence (saut de pH)

2.2 Titrage colorimétrique

On visualise le changement de couleur : d'un espèce titrante ou titrée si elles sont colorées (exemple permanganate de potassium), d'un indicateur coloré (phénolphtaléine pour notre titrage), ou d'un indicateur de fin de réaction (eriochrome C pour EDTA)

Indicateur coloré : Un indicateur coloré pour un dosage acido-basique correspond à un couple acide faible / base faible dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. Teinte acide pour $\text{pH} < \text{pK}_{a_{\text{ind}}} - 1$, teinte sensible pour $\text{pK}_{a_{\text{ind}}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{a_{\text{ind}}} + 1$, teinte basique pour $\text{pH} > \text{pK}_{a_{\text{ind}}} + 1$.

Indicateur coloré	pKa	Couleur de l'acide/base
Hélianthine	3.7	rouge/jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	6.8	jaune/bleu
Phénolphtaléine	9.0	incolore/rose

Aspects pratiques : On introduit l'indicateur coloré avec qq gouttes (car souvent toxiques, et pour ne pas perturber le système). Pour choisir l'indicateur coloré, il faut que le **saut de pH soit suffisant**, et que le **pH à l'équivalence soit contenu dans la zone de virage**

2.3 Titrage Conductimétriques

On mesure la conductimétrie (S/m) à l'aide d'une cellule conductimétrique (mesure de résistance)

— Avant l'équivalence : Conductivité : $\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \frac{C_b}{V_0 + V} \times V$, qui peut être approximée par une droite si $V_a \ll V$, ou alors on étudie la conductivité corrigée $\sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0}$

$$\sigma' = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \frac{C_b}{V_0}$$

— Après l'équivalence : Conductivité :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \frac{C_b V}{V_0 + V} + \lambda_{CH_3COO^-} \frac{C_a V_0}{V_0 + V} + \lambda_{HO^-} \frac{C_b V - C_a V_0}{V_0 + V}$$

$$\sigma' = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \frac{C_b}{V_0}$$

toujours approximable par une droite
Equivalence détectée par rupture de pente

3 Précision et limites

3.1 Limites et comparaison

Compromis entre temps et précision

- Colorimétrique : rapide, mais pour des systèmes précis
- pH-métrique nécessite un étalonnage, et erreur alcaline, mais informations sur la courbe
- Conductimétrique : intermédiaire

3.2 Incertitudes

On verra dans le cours incertitudes les calculs associés aux incertitudes.

Il faut retenir ici que les incertitudes sont dépendantes du type de titrage ET de la méthode de détermination de point de fin de titrage (exemple à la goutte près pour colorimétrique, au millilitre près pour pH avec dérivée)

Conclusion

On verra avec les réactions redox (et les autres types de réactions, notamment précipité) d'autres types de titrages, comme les potentiométriques (le pH-métrique est en fait un cas particulier de potentiométrie à courant nul)

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Exemple non univoque ?</i>	Aspirine
<i>Gran plus facile ?</i>	Il faut un titrage avant pour savoir où est le volume équivalent
<i>Automatisation possible ?</i>	Oui
<i>Etalon interne ?</i>	Ajout de molécules et comparaison des coefficients de réponse
<i>Méthode des ajouts dosés ?</i>	Pour un milieu complexe dde faible concentration. permet un étalonnage du milieu

Debrief

Remarques :

Electrode de verre = électrode de Ag/AgCl(s) de ref dans acide chlorydrique à 0.1 M, séparés de la solution extérieure par une parois en verre de 50 μm . Erreur alcaline :

L. *Titre*

sensible aux ions Na^+ et K^+

Acide phosphorique : on voit les différentes acidités. Acide tartrique, 2 acidités mais une seule équivalence

Autre méthode de dosage : dosage par étalonnage

Montrer ce titrage https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/html/dosage_titrage.html

Faire l'exemple de l'acide ascorbique, permet de différencier les méthodes

Autre possibilité : Faire une méthode avec démarche : c'est une **méthode d'évaluation** également