

MSP 16 : Dosage par titrage.

Sujet	Elaborer une séquence pédagogique sur « Dosage par titrage ».
Thème	-
Niveau	Terminale STL/SPCL
Contexte	4h/semaine STL +10h SPCL

Prérequis :

1^{ière} :

Analyses physico-chimiques

Notions et contenus	Capacités
Analyses physico-chimiques et environnement	- Citer des analyses physico-chimiques mises en œuvre dans le cadre d'études environnementales.
Validité et limites des tests et des mesures effectués en chimie Précision, répétabilité, reproductibilité, fiabilité.	- Apprécier la précision, la répétabilité, la reproductibilité et la fiabilité d'un test ou d'une analyse ou d'un dosage. - Utiliser un logiciel de simulation pour rechercher les conditions opératoires optimales d'une analyse
Analyse qualitative : Tests de reconnaissance. Témoin.	- Utiliser une banque de données pour exploiter les résultats d'une analyse qualitative d'ions ou de groupes caractéristiques. - Apprécier la pertinence d'un témoin lors d'une analyse qualitative et quantitative. - Expliquer le principe des bandelettes-test ou des papiers indicateurs.

Dosages par titrage Équivalence d'un titrage. Titrages directs et indirects. Réactions support de titrage : - oxydation-réduction (espèces colorées en solution) : - acide-base (suivis conductimétrique et pHmétrique).	- Définir l'équivalence d'un titrage. - Citer les espèces présentes dans le milieu réactionnel au cours du titrage. - Déterminer la concentration d'une solution inconnue à partir des conditions expérimentales d'un titrage. - Suivre et concevoir un protocole de titrage direct et de titrage indirect d'espèces colorées. - Réaliser des titrages suivis par conductimétrie et par pHmétrie. - Interpréter qualitativement l'allure des courbes de titrages conductimétriques. - Citer et écrire les formules chimiques de quelques espèces usuelles : . acides (acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide chlorhydrique, acide éthanoïque) ; . bases (ion hydroxyde, soude et potasse, ammoniac) ; . oxydants (ion permanganate, ion peroxodisulfate, diiode, dioxygène, eau oxygénée) ; . réducteurs (ion thiosulfate, ion sulfite, ions iodure, métaux courants).
--	---

Attendus de fin de Terminale :

Dosage par titrage

Notions et contenus	Capacités exigibles	Repères pour la formation
Réactions support de titrage : précipitation (suivi par conductimétrie).	- Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en jeu une réaction de précipitation suivie par conductimétrie. - Interpréter qualitativement l'allure de la courbe de titrage par suivi conductimétrique en utilisant des tables de conductivités ioniques molaires et en déduire le volume à l'équivalence du titrage.	L'élève trace et exploite une courbe de titrage suivi par conductimétrie : détermination du volume à l'équivalence, interprétation qualitative de l'allure de la courbe, la loi de Kohlraush et les conductivités ioniques molaires étant fournies.

Titrage avec indicateurs colorés Indicateur coloré acido-basique ; zone de virage. Choix d'un indicateur pour un titrage donné. Indicateur coloré de précipitation	- Reconnaître expérimentalement et dans la description d'un protocole un indicateur coloré acido-basique. - Tracer le diagramme de prédominance des deux formes d'un indicateur coloré pour en déduire la zone de virage. - Justifier le choix d'un indicateur coloré pour un titrage donné à partir de la courbe de titrage pH-métrique et/ou des diagrammes de prédominance. - Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en œuvre un indicateur coloré. Repérer expérimentalement l'équivalence. - Interpréter le comportement de l'indicateur dans le cas du titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr. - Réaliser et exploiter un titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr.	Cette partie complète les acquis de la classe de première à propos des indicateurs colorés acido-basiques. L'élève sait choisir, à partir de tables fournies, l'indicateur coloré acido-basique adapté. L'élève sait justifier l'emploi en faible quantité d'un indicateur coloré. Dans le cas de la méthode de Mohr, l'élève est capable d'expliquer qualitativement le fonctionnement de l'indicateur, soit à l'aide des équations de réaction qui lui sont fournies, soit à l'aide de tests en tubes à essais La mise en œuvre des titrages colorimétriques est l'occasion de mobiliser les capacités relatives à la précision de la mesure.
--	--	---

On considèrera que la partie dosage par étalonnage a été traité juste avant et notamment la partie sur la conductimétrie.

Temps 1 : Titrage par suivi conductimétrique

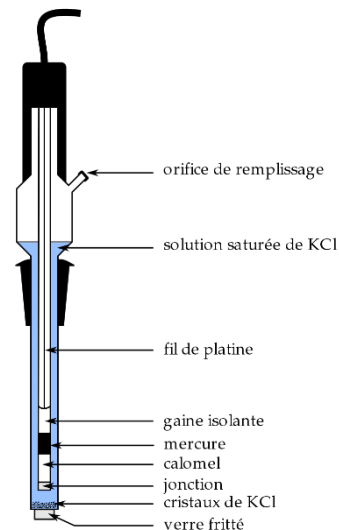
Un dosage est une méthode qui permet la détermination de la concentration d'une espèce en solution. Il en existe deux types : dosages par étalonnage et par titrage. Le dosage par étalonnage consiste à comparer une grandeur physique caractéristique de la solution à cette même grandeur connue pour des solutions étalons. Le dosage par titrage fait intervenir une ou plusieurs réactions chimiques. Lorsqu'il y en a qu'une on parle de titrage direct. Pour un dosage par titrage la réaction envisagée doit être totale rapide et unique. On utilisera donc la flèche unique pour les réactions de titrage et non pas le = ou la double flèche.

Activité expérimentale : Titrage conductimétrique d'un sérum physiologique (Microméga-Hatier 2012 p476-477 ou séquence 22 SPCL)

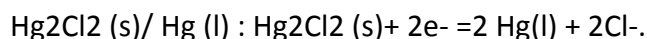
La réaction de titrage est $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl (s)}$. La formation du précipité AgCl ne favorise pas un titrage avec indicateur coloré de fin de réaction. On réalise alors un titrage conductimétrique car il y a des ions (Ag^+ , Cl^- , Na^+ , NO_3^-) en trouvant l'équivalence à l'intersection des deux droites.

- Pour l'expérience il faut rajouter de l'eau distillée (plus que dans le protocole environ 190 mL). En effet l'ajout d'eau distillée ne modifie JAMAIS le volume équivalent mais fait varier le pH où la conductivité. Ici elle a un double usage. D'une part, elle permet de faire en sorte que l'électrode soit complètement immergée. D'autre part, elle permet de négliger l'effet de dilution que va créer l'ajout de la solution titrante. Par exemple, si on dose 10 mL de la solution de NaCl par 25 mL d'AgNO₃ alors il faut tenir compte de la dilution et il faut alors corriger la conductivité avec le facteur de dilution. Le fait de rajouter beaucoup d'eau permet de négliger ce facteur. Si on ne rajoute pas l'eau alors on obtient des courbes plutôt que des droites lors de l'exploitation.

- Attention si on utilise une électrode au calomel saturé, il faut la protéger en rajoutant une allonge remplie d'une solution de KNO₃ car il peut se former le précipité AgCl au niveau du verre fritté et empêcher la mesure.



- Une question qui revient souvent le jour de l'oral est pourquoi une électrode au calomel saturé (ECS) est une électrode de référence. Il faut alors écrire la loi de Nernst pour le couple oxydant-réducteur impliqué :



$$E_{\text{réf}} = E^\circ[\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) / \text{Hg} (\text{l})] + 0,03 \log 1/[\text{Cl}^-]^2.$$

$$E_{\text{réf}} = 0,27 - 0,06 \log [\text{Cl}^-].$$

C'est pourquoi il faut donc toujours veiller à ce que la solution de KCL soit saturée (présence de cristaux de KCL au fond de l'électrode) pour avoir une concentration en Cl^- constante et donc $E_{\text{réf}}$.

- La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques rectangulaires de platine platinées, de surface S , parallèles à une distance l sur un support en verre. On mesure la résistance R (ohm) du volume de liquide délimité par les plaques ; la cellule indique la conductance $G = 1/R$ (siemens).

- L'étalonnage du conductimètre n'est pas nécessaire lors d'un titrage conductimétrique car on recherche un volume équivalent marqué par un changement de pente. Les valeurs de conductivité ne nous intéressent donc pas ici. Si l'on souhaite exploiter les valeurs de conductivité il faudra l'étalonner (par exemple pour vérifier les conductivités molaires ioniques dans la loi de Kohlrausch).

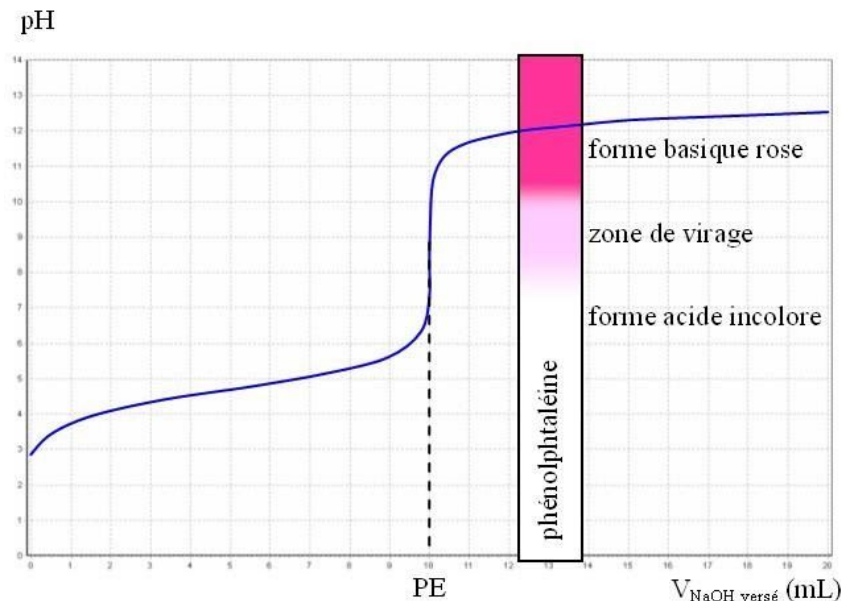
TE : Etablir l'équation de la réaction support de titrage par précipitation à partir d'un protocole expérimental. Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique. Repérage de l'équivalence pour un titrage conductimétrique.

Temps 2 : Titrage avec indicateur coloré

Activité expérimentale : Degré d'acidité du vinaigre (Bordas 2012 p473 ou séquence 23 SPCL)

Ici on réalise le titrage d'un vinaigre pour vérifier son degré d'acidité. La réaction support de titrage est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. On réalise le titrage par deux méthodes : pH-métrique et avec indicateur coloré : phénolphtaléine. Cet indicateur coloré est pratique car on passe d'une solution incolore à rose donc le changement est marqué à la goutte près.

ATTENTION : Faire un calcul d'incertitudes cela est clairement indiqué dans le programme.



Pensez à faire des schémas des expériences au tableau le jour J.

Le degré d'acidité est le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution c'est à dire la masse d'acide contenu dans 100 g de solution.

Déterminons d'abord la concentration massique de la solution :

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ avec } m = nM \text{ soit}$$

$$C_m = \frac{nM}{V} = M \frac{n}{V} = MC_A = (2 \times 12 + 4 + 2 \times 16) \times 1,2 = 72 \text{ g/L}$$

Donc dans un litre de solution, on trouve 72 g de vinaigre.

Aussi, la masse volumique de la solution est ρ donc la masse d'un litre de solution est :

$$m = \rho \cdot V = 1,02 \cdot 10^3 \text{ g}$$

Dans m, on trouve 72 g de vinaigre donc le degré d'acidité du vinaigre est : $\frac{72 \times 100}{1,02 \cdot 10^3} = 7$

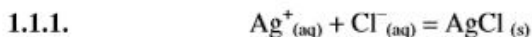
Cette valeur est égale à la valeur donnée sur l'étiquette.

TE : Choix de l'indicateur coloré en fonction des courbes pH-métriques. Justification de quelques gouttes d'indicateur coloré.

Activité expérimentale : Titrage selon la méthode de Mohr (séquence 23 SPCL)

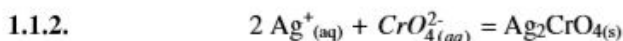
1. MÉTHODE DE MOHR

1.1.Principe



Les ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ sont des ions spectateurs.

Le précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ formé est blanc et noircit à la lumière.



Le précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ formé est rouge brique.

1.2. Domaine de travail

Pour doser les ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ selon la méthode de Mohr on utilise comme réactif titrant les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

En milieu basique ($\text{pH} > 7,5$) une partie des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $\text{AgOH}_{(\text{s})}$. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu basique avec $\text{pH} > 7,5$.

En milieu acide ($\text{pH} < 6,5$), le précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ qui est un indicateur de fin de réaction est soluble : on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage par apparition du précipité rouge brique. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu acide avec $\text{pH} < 6,5$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la **méthode de Mohr** est restreint au domaine :

$$6,5 < \text{pH} < 7,5$$

1.3. Type de dosage

Le dosage des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ selon la méthode de Mohr est un **dosage direct**. Le réactif titrant est l'ion $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ de concentration connue et le réactif titré est l'ion $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$.

1.4. Mise en œuvre expérimentale

1.4.1. Schéma ci-contre:

1.4.2 Soit c_0 la concentration de la solution de nitrate d'argent.

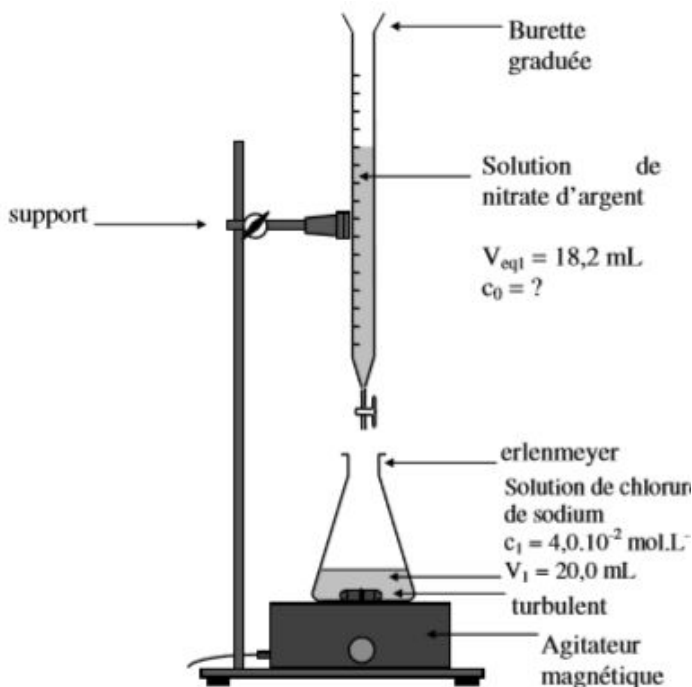
À l'équivalence du dosage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, donc :

$$n_{\text{init}}(\text{Cl}^-) = n_{\text{versée équivalence}}(\text{Ag}^+)$$

$$\text{soit } c_1 \cdot V_1 = c_0 \cdot V_{\text{eq1}}$$

$$\text{donc } c_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_{\text{eq1}}}$$

$$c_0 = \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 20,0}{18,2} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



Avant de faire les dosages faire des tests dans des tubes à essai pour voir 1) la précipitation de AgCl (précipité blanc), 2) la précipitation de Ag_2CrO_4 (précipité rouge) et 3) la précipitation de AgCl puis Ag_2CrO_4 lorsqu'on atteint l'équivalence de la première réaction.

Pour le dosage il faut IMPERATIVEMENT prendre une solution de dichromate de potassium à 1g/L (soit $3.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L avec $M=294$ g/mol) et en verser 10 mL à l'éprouvette graduée. En effet il ne faut pas prendre une solution trop concentrée (0.2 mol/L) car sinon on va augmenter la constante d'équilibre de la réaction 2 de fin de réaction et fausser la valeur de V_{eq} . De plus étant un produit dangereux pour l'environnement il vaut mieux utiliser des solutions peu concentrées.

L'équivalence est marquée par la présence du précipité rouge. Indicateur coloré de précipitation.

TE : Réaliser et exploiter un titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr. Interpréter le comportement de l'indicateur coloré.

+ Exercices 5.6 Séquence 23 pour travailler sur les choix d'indicateur coloré.

3 Titrage conductimétrique d'un sérum physiologique

OBJECTIF

- Déterminer la **concentration** d'une espèce chimique par titrage conductimétrique.
- Interpréter **qualitativement** un changement de pente dans un titrage conductimétrique.

Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium dont la composition est proche de celle des larmes et du liquide dans lequel baignent nos cellules. Il est utilisé pour les soins des bébés (Fig. 5) ainsi que dans la préparation de perfusions.

La concentration c en chlorure de sodium d'un sérum physiologique peut être déterminée grâce à un dosage par étalonnage (voir chapitre 18, p. 451) ou par titrage conductimétrique (Fig. 6).



Fig. 5 Soins d'un nourrisson avec du sérum physiologique.

1 Titrage conductimétrique

PROTOCOLE

- ▶ À l'aide d'une pipette jaugée, prélever le volume $V_1 = 10,0$ mL de sérum physiologique.
- ▶ L'introduire dans un bécher avec un barreau magnétique.
- ▶ Installer un dispositif d'agitation magnétique.
- ▶ Ajouter, avec une éprouvette graduée, 90 mL d'eau distillée. La solution obtenue est la **solution à titrer**.
- ▶ Rincer une burette graduée avec un peu de solution de nitrate d'argent de concentration $c_2 = 0,20$ mol.L⁻¹, puis la remplir et ajuster le zéro. C'est la **solution titrante**.
- ▶ Placer dans la solution à titrer une électrode de conductimétrie reliée à un conductimètre préalablement étalonné.
 - ▶ *Fiche méthode 12* p. 604
- ▶ Tout en agitant, verser millilitre par millilitre un volume V de solution titrante dans la solution à titrer en notant, après chaque ajout, la valeur de la conductivité σ du mélange réactionnel.

- Tracer la courbe de titrage $\sigma = f(V)$, V étant le volume de la solution titrante ajouté.
- Vérifier que cette courbe se modélise par deux segments de droites.
- Donner les coordonnées du point d'intersection de ces segments.
- Au cours du titrage, une réaction chimique a eu lieu. Donner son équation.



Fig. 6 Montage expérimental.

2 Exploiter la courbe de titrage

Un changement de pente apparaît sur la courbe de titrage. Il correspond à un ajout stœchiométrique d'ions Ag^+ par rapport aux ions Cl^- initialement présents.

- Que signifie un ajout stœchiométrique ?
- Traduire cette définition en une relation entre les quantités de matière des réactifs.
- En déduire la concentration c en ions chlorure de la solution de sérum physiologique (Fig. 7).

3 Interpréter un changement de pente

L'interprétation qualitative du changement de pente consiste à comprendre pourquoi la courbe de titrage est constituée d'un segment de droite pratiquement horizontal et d'un segment de droite pentu.

- Lister tous les ions introduits en solution.
- Justifier que la concentration de ces ions évolue (ou pas) comme indiqué dans le tableau ci-dessous (Fig. 8).

On considérera le volume total comme inchangé lors du titrage.

Concentration des ions dans le bécher	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Na}^+]$	constante	constante
$[\text{NO}_3^-]$	augmente	augmente
$[\text{Ag}^+]$	nulle	augmente
$[\text{Cl}^-]$	diminue	nulle

Fig. 8 Évolution des concentrations des ions dans le bécher au cours du titrage.

La conductivité σ d'une solution contenant ces ions s'exprime ainsi :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]$$

Les valeurs de λ sont données dans le tableau ci-dessous (Fig. 9).

Ions	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	5,01	7,63	6,19	7,14

Fig. 9 Conductivité molaire ionique de quelques ions à 25 °C.

- Examiner qualitativement comment les termes de cette somme évoluent avant l'équivalence et relier cette évolution et la pente du premier segment de droite.
- Faire de même après l'équivalence.
- En déduire à quoi correspond le point de changement de pente.



Fig. 7 Sérum physiologique.

Activité 4

Degré d'acidité d'un vinaigre

Sur les bouteilles de vinaigre, les fabricants indiquent un degré d'acidité. À quoi correspond-il, et comment le vérifier ?

TP

Activité expérimentale

Compétences expérimentales évaluées

- Réaliser un montage expérimental.
- Analyser un résultat expérimental.

Principe

Les vinaigres sont des solutions aqueuses contenant de l'acide éthanoïque (ou acide acétique), de formule CH_3COOH . Le degré indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanoïque, exprimée en gramme, contenue dans 100 g de vinaigre. On se propose de vérifier le degré d'acidité d'un vinaigre par des titrages.

Mise en œuvre au laboratoire

Matériel

• burette graduée • pH-mètre • vinaigre blanc • solution d'hydroxyde de sodium de concentration en soluté apporté $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ • phénolphthaléine

Préparation de la solution à titrer

La solution de vinaigre commerciale S étant très concentrée, on la dilue 10 fois. On note la nouvelle solution S'.

1 Écrire le protocole permettant de préparer 100 mL de solution S'. On note V_p le volume de solution S à prélever et V_f le volume de la fiole.

• Préparer 100 mL de solution de vinaigre diluée 10 fois.

Préparation du titrage

On pourra se référer à la fiche pratique p. 586.

• Remplir la burette avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration en soluté apporté $c_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Prélever un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution S', puis le placer dans un bécher. Mettre en place l'agitation magnétique.

Réalisation du titrage pH-métrique



Fig. 1 Montage de titrage pH-métrique.

• Étalonner le pH-mètre (voir la fiche pratique p. 584).

• Introduire la sonde de pH dans le bécher, puis ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que la sonde soit correctement immergée.

• Verser dans le bécher la solution titrante 2 mL par 2 mL jusqu'à 20 mL de solution versée, et noter à chaque fois la valeur du pH de la solution dans un tableau.

• Repérer les valeurs de volume de solution titrante versée pour lesquelles le pH effectue un saut important.

• Répéter la préparation du titrage. Relever dans un tableau la valeur du pH tous les millilitres de solution titrante versée dans les zones de variation faible de pH, puis tous les 0,2 mL dans la zone de variation importante de pH.

Réalisation du titrage colorimétrique

• Réaliser un troisième titrage, en versant préalablement quelques gouttes de phénolphthaléine dans la solution à doser. À l'approche du volume équivalent, verser la solution titrante goutte à goutte.

Exploitation

Données. Masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 a. Écrire l'équation de la réaction de titrage. Donner la relation entre les quantités de matière n_A d'acide acétique initialement présent et n_{BE} d'ions hydroxyde versés à l'équivalence. Justifier.

b. En déduire une expression de la concentration c' de S' en fonction de V_A , c_B et V_E , le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

c. Montrer que le degré d'acidité du vinaigre s'exprime de la façon suivante :

$$d^{\circ} = 1\,000 \cdot c_B \cdot V_E \cdot M / (V_A \cdot \rho), \quad \text{avec } \rho \text{ en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 a. Reporter les points de mesure sur un graphe représentant le pH en fonction du volume de solution titrante versé.

b. Déterminer le volume équivalent V_E en précisant la méthode utilisée.

4 a. Justifier l'emploi de la phénolphthaléine comme indicateur coloré. Que se passe-t-il à l'équivalence ?

b. Pourquoi faut-il verser la solution titrante goutte à goutte à proximité de l'équivalence ?

c. Noter le volume équivalent obtenu par cette méthode.

Pour conclure

5 a. Calculer le degré d'acidité du vinaigre dosé.

b. En utilisant les valeurs d'incertitude portées sur la verrerie, calculer l'incertitude sur le degré d'acidité comme suit, en considérant $\Delta c_B / c_B = 5\%$ et $\Delta V_E = 0,2 \text{ mL}$:

$$\frac{\Delta d^{\circ}}{d^{\circ}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_p}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_B}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_f}{V_f}\right)^2}$$

c. La valeur indiquée par le fabricant est-elle dans l'intervalle d'incertitude de la valeur trouvée expérimentalement ?