

Q1. La réponse à cette question figure dans le cahier de TP ....

D'après le dictionnaire de physique –Chimie

Dosage : mesure de la quantité d'un ou plusieurs constituants dans un mélange .

Titrage : Obtention du titre d'une solution en un composé donné par **dosage volumétrique**

*titre : teneur d'un constituant dans un mélange . synonyme : concentration*

Ainsi « dosage » est un terme général tandis que « titrage » est un terme plus précis dans la mesure où il précise la méthode de dosage .

En chimie analytique , on utilise essentiellement deux méthodes de dosage : dosage volumétrique et dosage par étalonnage .

On retiendra que : **Doser ou titrer une solution consiste à déterminer la concentration molaire d'une espèce contenue dans cette solution**

Principe d'un titrage ( dosage volumétrique ) :

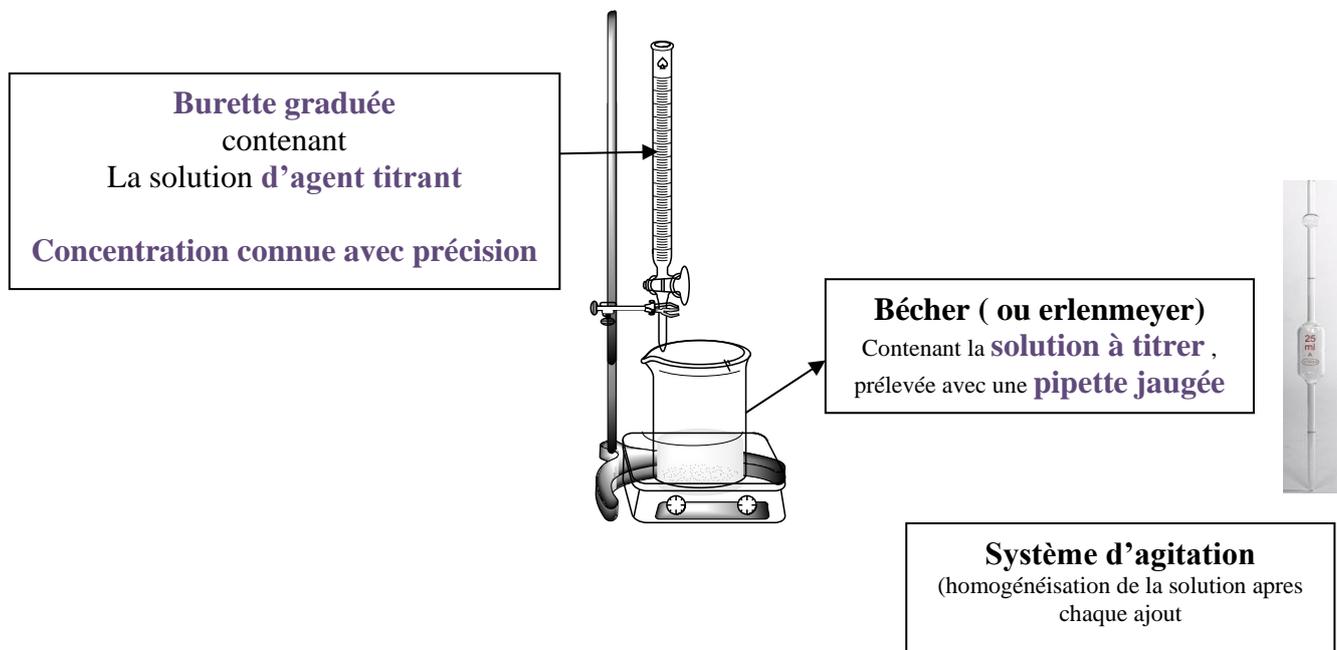
On introduit progressivement (à l'aide d'une **burette graduée**) dans la solution à doser une solution titrante de concentration connue **précisément** .

L'espèce titrante doit donner lieu à une réaction quantitative , instantanée sur l'espèce à doser , cette réaction constitue la **réaction support du dosage**

La détermination de la concentration inconnue est basée sur la (ou les) relation(s) à l'**équivalence** .

☞ **La relation à l'équivalence est conditionnée par la stoechiométrie de la réaction support du dosage : la relation à l'équivalence ne peut pas être écrite sans avoir écrit au préalable l'équation bilan de la réaction support du dosage**

### Le montage de base indispensable à tout titrage



## Q2. Préparation de la solution titrante

...Il suffit de revenir aux définitions de base pour évaluer la quantité de matière d'acide éthanoïque souhaitée, on la note  $n$ .

On désigne par  $m_{\text{acide}}$  et  $V_{\text{acide}}$  respectivement la masse et le volume de la solution commerciale à prélever.

D'une part : 250 mL d'une solution de concentration  $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$   $n = CV_{\text{solution}} = 0,125 \text{ mol}$

D'autre part, à partir de la solution fournie  $n = m(\text{CH}_3\text{COOH}) / M(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$\text{Avec } m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{pureté} * m_{\text{acide}} = 0,96 * \rho_{\text{acide}} V_{\text{acide}}$$

$$\text{Soit } 0,96 m_{\text{acide}} / M(\text{CH}_3\text{COOH}) = CV_{\text{solution}} \quad \text{soit} \quad m_{\text{acide}} = \frac{CV_{\text{solution}} M}{0,96} = 7,88 \text{ g}$$

$$\text{Ou } 0,96 * \rho_{\text{acide}} V_{\text{acide}} / M(\text{CH}_3\text{COOH}) = CV_{\text{solution}} \quad \text{soit} \quad V_{\text{acide}} = \frac{CV_{\text{solution}} M}{0,96\rho_{\text{acide}}} = 7,50 \text{ mL}$$

## Réalisation de la solution

Capacité exigible du programme : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.

Le produit commercial étant un liquide, on peut soit le peser, soit le prélever à l'aide d'une pipette.

L'objectif doit rester la précision pour la quantité prélevée : ne disposant pas d'une pipette jaugée de 7,5 mL,

**La pesée est ici la méthode privilégiée à retenir.**

La préparation d'une solution de concentration fixée ne peut se faire que dans une **fiolle jaugée**.

Protocole : dans une fiolle jaugée de 250 mL contenant un fond d'eau distillée, introduire l'acide (soit à l'aide d'un entonnoir si vous avez opté pour la pesée, soit à l'aide de la pipette graduée de 10 mL utilisée pour prélever 7,50 mL).

Ajouter sous agitation magnétique de l'eau distillée jusqu'au 2/3 ; maintenir l'agitation qqles minutes pour assurer l'homogénéisation. Retirer le barreau magnétique et ajuster le trait de jauge.

## Titration de la solution préparée :

La méthode retenue est un titrage acido-basique colorimétrique : la fin de réaction assimilée à l'équivalence est repérée à l'aide d'un indicateur coloré

La réaction support du dosage a pour équation-bilan :



**1<sup>ère</sup> question à se poser** : quel volume pour l'échantillon dosé ?

Il faut faire en sorte que le volume équivalent soit correctement déterminé : ni trop petit, ni trop grand

La relation à l'équivalence s'écrit  $n(\text{HO}^-)_{0-v_e} = n(\text{CH}_3\text{COOH})_0$  ou  $CV_e = n_0$

$$C = 0,35 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$$

Pour un échantillon dosé de  **$V = 5 \text{ mL}$**   $V_e = 7,1 \text{ mL}$  : valeur correcte

Pour un échantillon dosé de  $V = 10 \text{ mL}$   $V_e = 14,2 \text{ mL}$  : valeur encore acceptable mais il faudra être patient ...

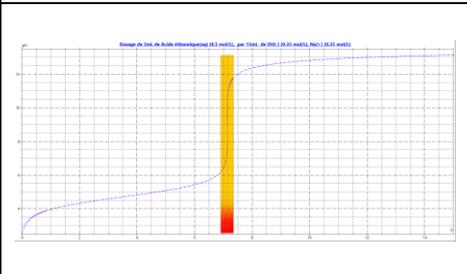
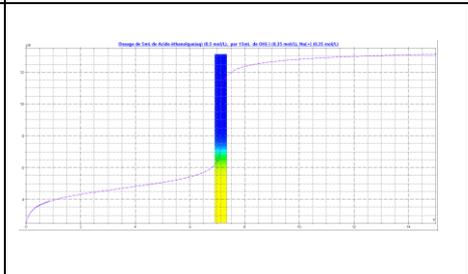
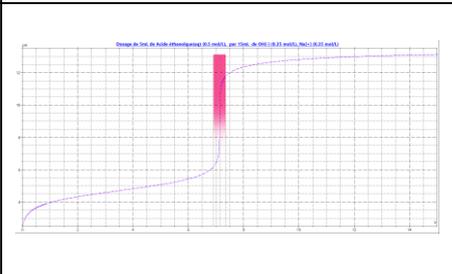
**2<sup>ème</sup> question à se poser** : quel indicateur coloré choisir ?

Le pH à l'équivalence doit se trouver dans la zone de virage de l'indicateur.

Or à l'équivalence le système chimique contenu dans le bécher est une solution d'ions éthanoate, solution basique dot le pH est nécessairement supérieur à 7.

**L'indicateur privilégié est la phénolphthaléine.**

A titre indicatif la simulation avec les 3 indicateurs colorés disponibles est donnée ci-dessous :

Indicateur coloré : hélianthine 3,1 à 4	Indicateur coloré : bleu de bromothymol 6 à 7,6	Indicateur coloré : phénolphtaléine : 8 à 9,8
		

### Précautions expérimentales :

- Pour un titrage colorimétrique , il est nécessaire de réaliser au moins 2 essais concordants .
- Remplissage de la burette : la rincer au préalable avec un peu de solution titrante , vérifier qu'il n'y ait pas de bulle d'air dans la partie inférieure et bien ajuster le « zéro » .

**Q3.** La réponse à cette question est dans le cahier de TP ...

- La conductivité est une grandeur liée à la conduction du courant électrique , plus précisément pour une solution , il s'agit de conduction ionique : la conduction est assurée par le mouvement d'ions .
- En conductimétrie , la grandeur physique mesurée est la **conductance G** de la portion de solution comprise dans la cellule . (d'où la nécessité de vérifier qu'il n'y a pas de bulle d'air emprisonnée sinon on mesure la conductivité de la bulle ...)

La conductivité de la solution  $\sigma$  est reliée à la conductance G selon

$$\sigma = \frac{K_{\text{cell}} G}{S}$$

$\text{Scm}^{-1}$                        $\text{cm}^{-1} \text{ S}$

La valeur de  $K_{\text{cell}}$  est fixée lors de **l'étalonnage du conductimètre** . Il se fait à l'aide d'une **solution de KCl** dont on connaît avec précision la valeur de la conductivité .

Cet étalonnage n'est nécessaire que si on doit exploiter les valeurs de conductivité .

- Par ailleurs on a  $\sigma = \sum \lambda_i^\circ [A_i]$  ; la somme portant uniquement sur les **espèces ioniques**

Dans la relation précédente , les conductivités molaires ioniques  $\lambda_i^\circ$  sont constantes (indépendantes des concentrations) à condition de travailler en **solution très diluées** , d'où l'intérêt de rajouter de l'eau en plus **d'immerger totalement la cellule** .

De plus  $[A_i] = \frac{n(A_i)}{V_{\text{total}}} = \frac{n(A_i)}{V_0 + V}$  , pour que la conductivité puisse être représentée par des segments de droite il faut que le dénominateur ne dépende pas du volume V ajouté .

Pour qu'il en soit ainsi , il **faut pouvoir négliger la dilution au cours du dosage** , avoir un grand volume initial  $V_0$  est alors un avantage .

Si la dilution n'est pas négligeable au cours du dosage , il faudra considérer la grandeur

$$\sigma V_{\text{total}} = \sigma (V_0 + V)$$

pour obtenir des segments de droite

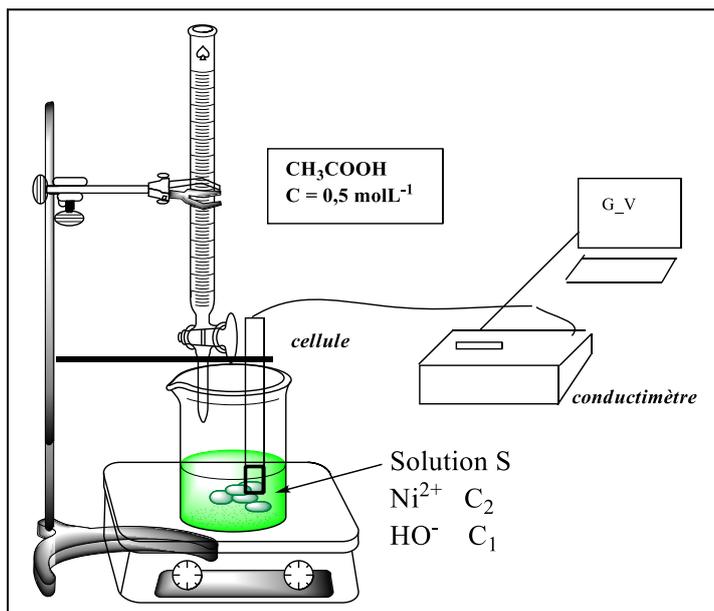
- L'équivalence est repérée par un **point anguleux**

**Q4.** Sur le compte rendu doivent être portées toutes les précisions relatives au titrage :

Matériel utilisé pour prélever les différentes solutions

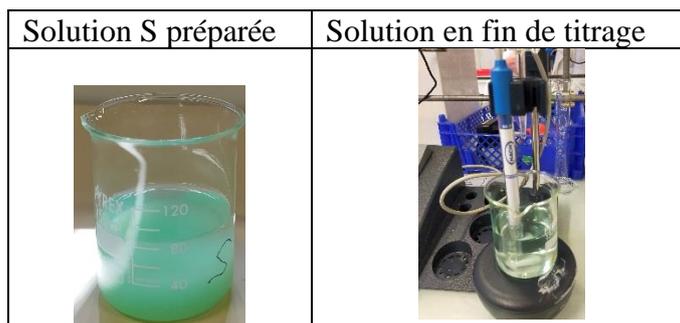
La réalisation ou non de l'étalonnage

Les observations liées à l'évolution du système ....



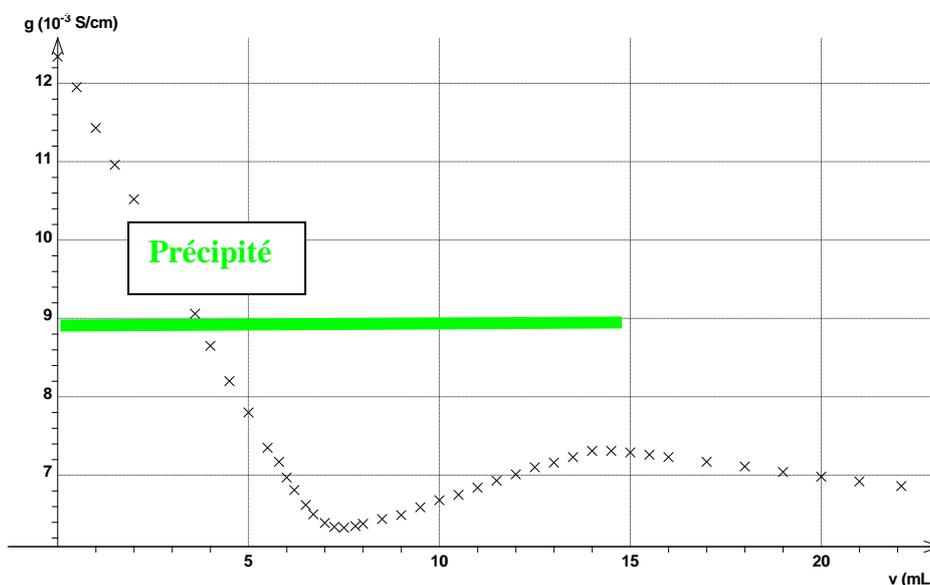
**Observations**

- la solution de sulfate de nickel est homogène et colorée .
- après addition de la solution de soude , il apparait un précipité .
- le volume à partir duquel ce précipité disparaît est
- la solution finale est homogène et colorée comme la solution S<sub>2</sub> .



**Résultats expérimentaux :**

Titration de la totalité de la solution S ( V = 80 mL ) par la solution d'acide éthanoïque de concentration C = 0,5±0,01 molL<sup>-1</sup>



La suite permet de mettre en application le programme rappelé ci -dessous

Notions et attendus : Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales

Capacités exigibles : Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé).

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.

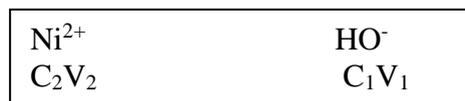
Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.

5a. Cf Q3 : le volume de l'échantillon dosé est suffisamment grand pour pouvoir négliger la solution , ce qui est confirmé par l'obtention de segments de droite .

5b. Lors de la réalisation de la solution S , on observe la formation d'un précipité qui ne peut être que de l'hydroxyde de nickel de formule  $Ni(OH)_2$  .

La réaction de précipitation admet pour équation bilan  $Ni^{2+} + 2 HO^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)}$  et elle peut être considérée comme quantitative .

En fonction des quantités d'ions  $Ni^{2+}$  et  $HO^-$  introduits on peut envisager –pour la composition de la solution S – trois cas de figure



1 <sup>er</sup> cas	2 <sup>ème</sup> cas	3 <sup>ème</sup> cas
<b><math>Ni^{2+}</math> en excès</b>	<b><math>HO^-</math> en excès</b>	<b>Aucune espèce en excès</b>
$C_2V_2 > C_1V_1 / 2$	$C_1V_1 > 2 C_2V_2$	
$Ni^{2+}$ ; $Ni(OH)_{2(s)}$ $C_2V_2 - C_1V_1 / 2$	$HO^-$ ; $Ni(OH)_{2(s)}$ $C_1V_1 - 2 C_2V_2$ $C_2V_2$	$Ni(OH)_{2(s)}$

D'autre part l'agent titrant est un acide , il ne peut réagir que sur des composés à caractère basique , c'est-à-dire sur  $HO^-$  ou sur  $Ni(OH)_{2(s)}$  ; les ions  $Ni^{2+}$  n'ont pas de propriétés acides .

Enfin , la courbe montre au début une forte décroissance de la conductivité , ce qui indique la disparition d'une espèce ionique à forte conductivité molaire ionique : il s'agit de  $HO^-$  .

En conclusion , on retient le deuxième cas de figure .

Les ions  $HO^-$  ont été introduits en excès et la solution S est initialement composée d'ions  $HO^-$  et de Précipité .

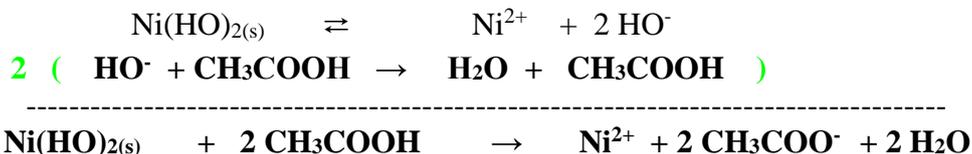
Pour déterminer les réactions de dosage il faut réfléchir sur les réactions pouvant se produire lorsqu'on introduit l'acide éthanoïque dans la solution S .

Les observations expérimentales peuvent aussi être utiles . Ainsi lors du TP , on pouvait constater que

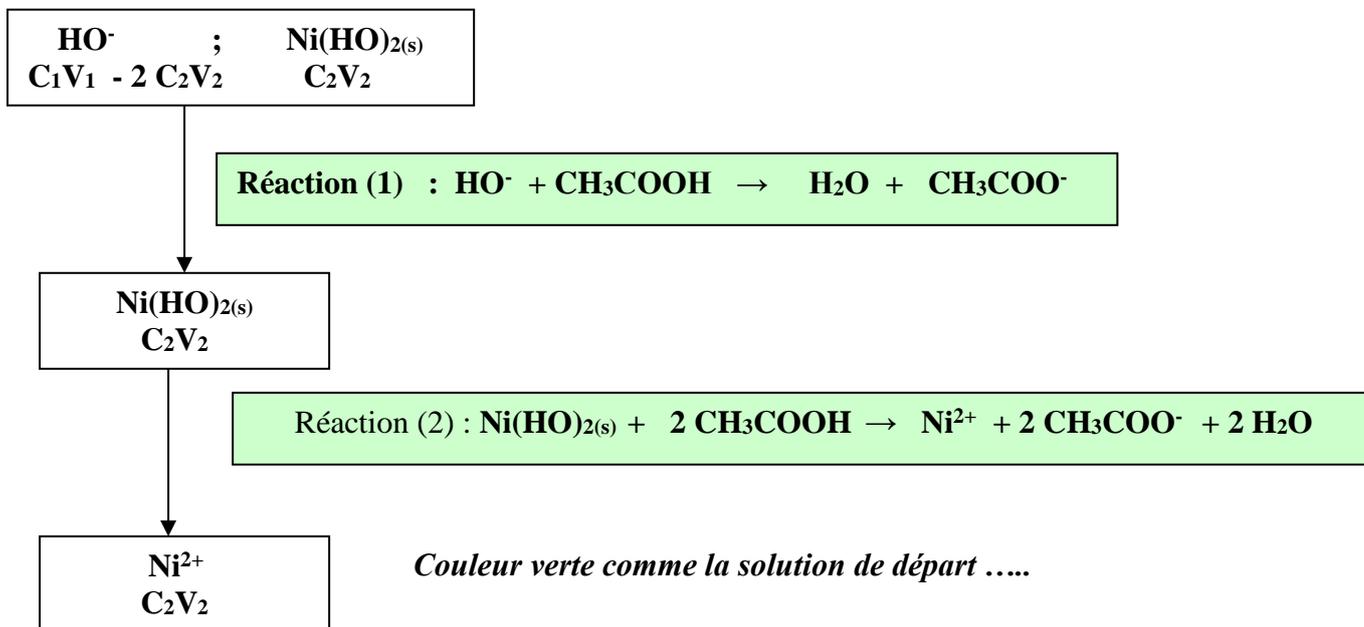
1) le précipité restait présent dans la première phase

2) Il disparaissait progressivement dans une deuxième phase et pour un volume de 14 mL , le système redevient parfaitement homogène : on a une solution limpide de couleur verte .

Par conséquent , il faut écrire une réaction traduisant la disparition du précipité ; cette disparition ne pouvant être due qu'à l'évolution de l'un (au moins ) des ions issus de sa dissolution :  $HO^-$  à propriétés basiques .



Synthèse :

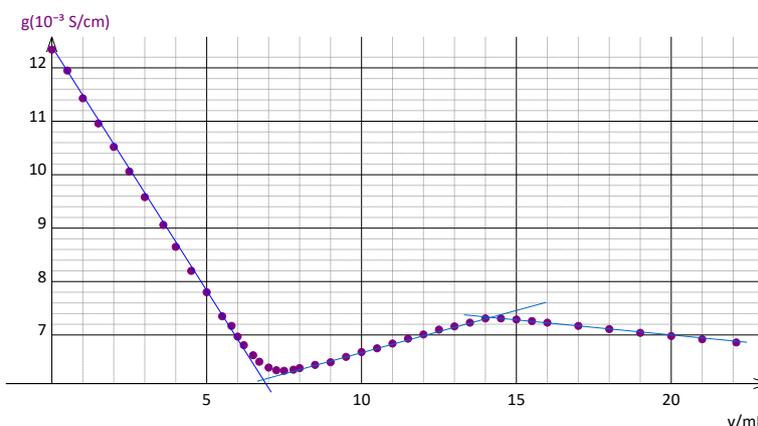


A partir de la courbe expérimentale on peut déterminer les valeurs des deux volumes équivalents , d'où ensuite l'évaluation possible des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  à partir des relations à l'équivalence :

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_3\text{COOH})_{0 \rightarrow V_{e1}} &= n(\text{HO}^-)_0 = C_1 V_1 - 2 C_2 V_2 & C V_{e1} &= C_1 V_1 - 2 C_2 V_2 \\ n(\text{CH}_3\text{COOH})_{V_{e2} \rightarrow V_{e2}} &= 2 n(\text{Ni(OH)}_2)_{V_{e1}} = 2 n(\text{Ni}^{2+})_0 = 2 C_2 V_2 & C(V_{e2} - V_{e1}) &= 2 C_2 V_2 \end{aligned}$$

5c. A partir des relations précédentes , on obtient

$$C(V_{e2} - V_{e1}) = 2 C_2 V_2$$



$$V_{e1} = 6,8 \text{ mL} \quad V_{e2} = 14,2 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0.0925 \text{ molL}^{-1}$$

Source d'erreurs pour  $C_2$  :  $C(V_{e2} - V_{e1}) = 2 C_2 V_2$

- Concentration de la solution d'acide éthanóique
- Volume  $V_2$  : pipette jaugée de 20 mL
- Volumes équivalents  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$  , ces valeurs sont liées en particulier à la lecture sur la burette

**Q6.** Pour l'expression de la conductivité , il est nécessaire de connaître la concentration des espèces ioniques prédominantes . Il faut alors dresser un bilan de matière en fonction du volume  $V$  de la solution d'acide éthanóique versée .

Les quantités sont indiquées en moles

	$V=0$	$V < V_{e1}$	$V_{e1} = V$	$V_{e1} < V < V_{e2}$	$V = V_{e2}$	$V > V_{e2}$
$Na^+$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$
$HO^-$	$C_1 V_1 - 2 C_2 V_2$	$(C_1 V_1 - 2 C_2 V_2) - CV$	-	-	-	-
$Ni^{2+}$	-	-	-	$C(V - V_{e1})/2$	$C(V_{e2} - V_{e1}) / 2 = C_2 V_2$	$C_2 V_2$
$SO_4^{2-}$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$
$Ni(HO)_2(s)$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2 - C(V - V_{e1}) / 2$	-	-
$CH_3COO^-$	-	$CV$	$C V_{e1}$	$C V_{e1} + C(V - V_{e1}) = CV$	$C V_{e2}$	$C V_{e2}$
$CH_3COOH$	-	-	-	-	-	$C(V - V_{e2})$

On en déduit l'expression de la conductivité , en ne considérant que les espèces ioniques .

On note  $V_{tot}$  le volume total de la solution :  $V_{tot} = V_0 + V = (V_1 + V_2 + V_{eau}) + V$

$V_{tot} = 80 + V$  mL

On peut faire l'approximation (au moins au début du dosage )  $V_{tot} \approx V_0$

	Expression de $\sigma$
$0 < V < V_{e1}$	$\lambda_{Na}^{\circ} \frac{C_1 V_1}{V_{tot}} + \lambda_{SO_4}^{\circ} \frac{C_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda_{HO}^{\circ} \frac{C_1 V_1 - 2 C_2 V_2 - CV}{V_{tot}} + \lambda_{CH_3COO}^{\circ} \frac{CV}{V_{tot}}$ $Cte + \frac{CV}{V_0} [\lambda_{CH_3COO}^{\circ} - \lambda_{HO}^{\circ}]$ <p style="text-align: center;">droite à pente négative &lt; 0</p>

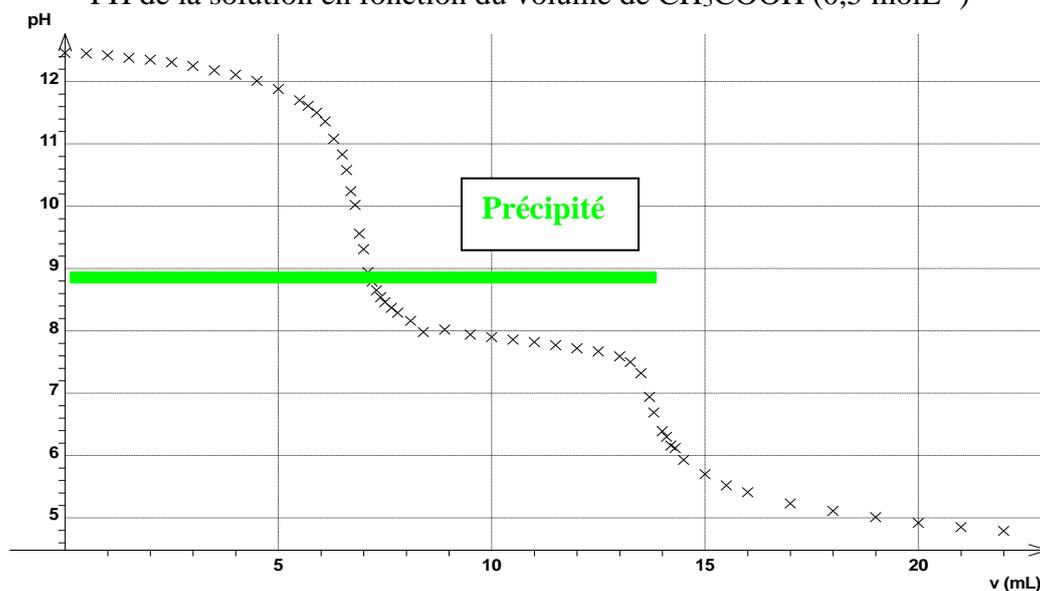
$V_{e1} < V < V_{e2}$	$\lambda^{\circ}_{Na} \frac{C_1 V_1}{V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{SO4} \frac{C_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{Ni} \frac{CV}{2V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{CH3COO} \frac{CV}{V_{tot}}$ $Cte + \frac{CV}{V_{tot}} \left[ \frac{\lambda^{\circ}_{Ni}}{2} + \lambda^{\circ}_{CH3COO} \right] \quad \text{droite à pente positive}$
$V > V_{e2}$	$\lambda^{\circ}_{Na} \frac{C_1 V_1}{V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{SO4} \frac{C_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{Ni} \frac{C_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda^{\circ}_{CH3COO} \frac{CV_{e2}}{V_{tot}}$

**Q7.** La valeur du pH de la solution varie effectivement au cours du dosage : un dosage pH-métrique aurait pu être envisagé .

Globalement le pH diminue car on ajoute de l'acide et on attend 2 sauts de pH (Les réactions support du dosage restent inchangées )

Pour accéder aux valeurs de  $K_a$  et de  $K_s$  , il faudrait disposer des valeurs de certaines au moins des concentrations  $[CH_3COO]$ ,  $[CH_3COO^-]$ ,  $[Ni^{2+}]$  ou  $[HO^-]$  : la mesure du pH l'aurait permis .

La courbe pH(V) effectivement tracée simultanément à la précédente a l'allure suivante :  
PH de la solution en fonction du volume de  $CH_3COOH$  ( $0,5 \text{ molL}^{-1}$ )



Pour accéder aux valeurs de  $K_a$  et de  $K_s$  , il faudrait disposer des valeurs de certaines au moins des concentrations  $[CH_3COO]$ ,  $[CH_3COO^-]$ ,  $[Ni^{2+}]$  ou  $[HO^-]$  : la mesure du pH l'aurait permis .

#### Détermination de $pK_a$

En utilisant le bilan de matière ci-dessus , il apparaît que pour  $V = 2 V_{e2}$  , on est en présence d'un mélange équimolaire de  $CH_3COO^-$  et de  $CH_3COOH$  : on a alors  $pH = pK_a$  , soit  **$pK_a \approx 4,8-4,9$**

#### Détermination de $pK_s$

Si on se place juste avant la disparition du précipité , on peut écrire  $[Ni^{2+}] [HO^-]^2 = K_s$  avec  $pH$  lu sur la courbe = 7,6 et  $[Ni^{2+}] \approx C_2 V_2 / V_{tot} = 20 \cdot 0,1 / (80+14) = 0,02 \text{ molL}^{-1}$

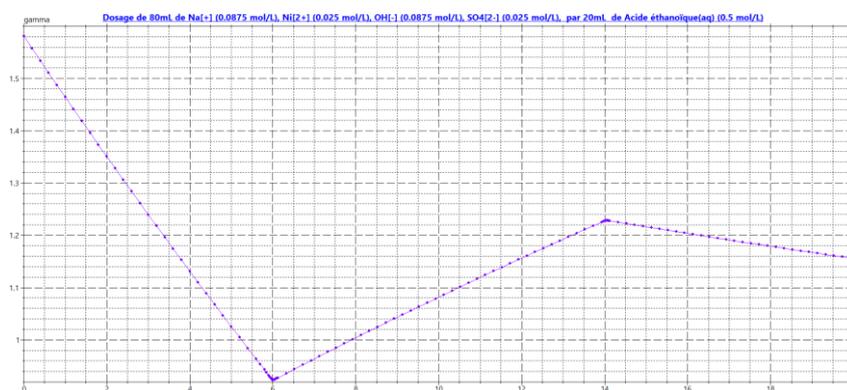
D'où  $K_s = 0,02 * 10^{-2*6,4} = 3,16.10^{-15}$  et  $pK_s = 14,5$

Valeur tabulée  $pK_s = 15$

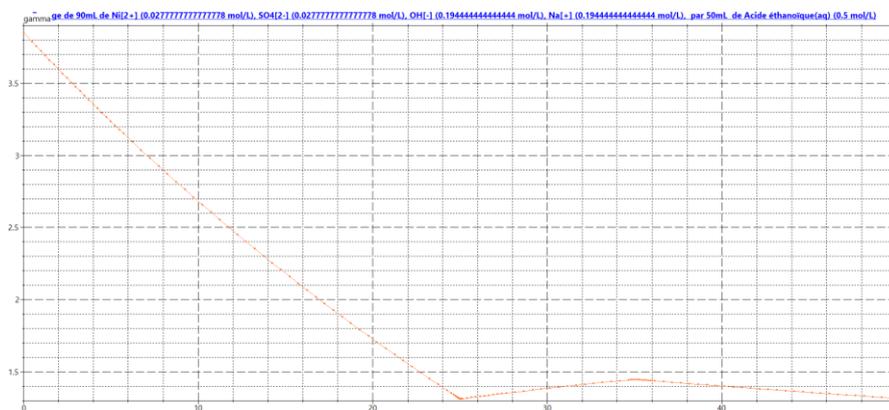
**Q8.** Le protocole indiqué permet effectivement de déterminer la concentration  $C_2$  dans le cas où la soude est introduite en excès ....

A l'aide du logiciel DOZZZAQUEUX , on obtient les courbes de simulation suivantes :

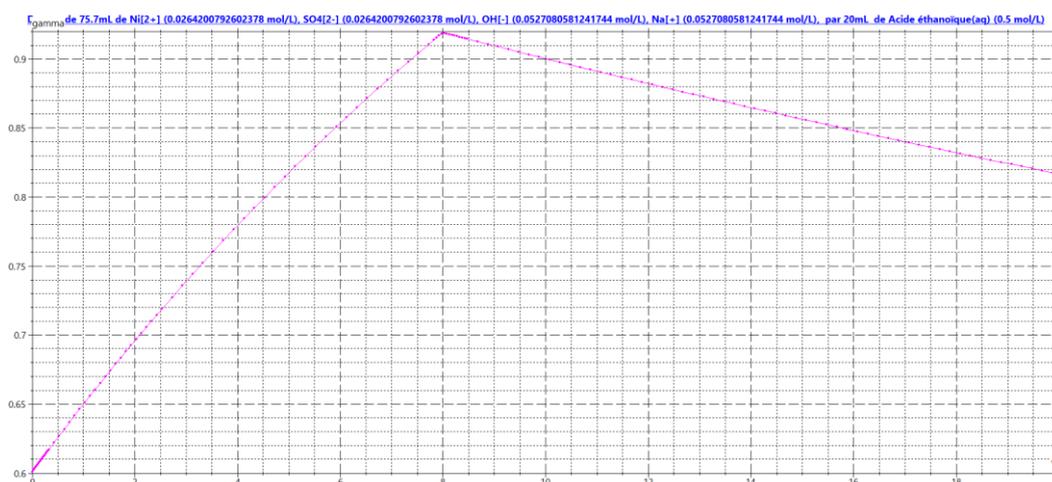
$V_1 = 10 \text{ mL}$



$V_1 = 20 \text{ mL}$



$V_1 = 5,7 \text{ mL}$



$$V_1 = 2\text{mL}$$

