

LA CHIMIE DU TITRAGE OÙ TOUT EST UNE QUESTION DE DOSAGE !

Vous avez certainement déjà entendu l'expression " tout est question de dosage ". Dans la vie courante cela signifie qu'il faut utiliser des quantités adaptées sans perdre de vue certains repères, c'est-à-dire le contraire d'agir à " vue de nez ".

Qu'est-ce qu'un dosage en chimie ?

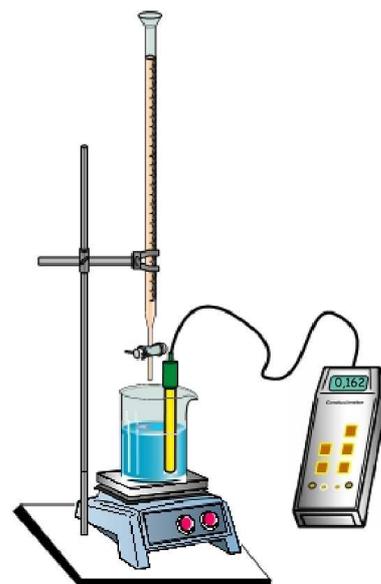
Objectifs :

- Comprendre le principe d'un dosage.
- Réaliser un dosage conductimétrique.

Couramment utilisé dans les laboratoires d'analyse, un dosage ou titrage consiste à rechercher la quantité de matière d'une espèce chimique dissoute, appelée réactif titré, introduite dans un bêcher ou un erlenmeyer. On emploie pour cela un réactif titrant placé dans une burette. Ce réactif titrant est une solution contenant une espèce chimique spécialement choisie (spécifique) pour réagir avec le réactif titré. Sa concentration est connue précisément.

En analyse biologique, le dosage du cholestérol dans le sang conduit, par exemple à une valeur de $6,50 \text{ mmol.L}^{-1}$ (souvent exprimée sous forme d'une concentration massique : $2,52 \text{ g.L}^{-1}$).

Il existe de nombreuses méthodes de dosage. Dans ce TP, nous allons réaliser un dosage par conductimétrie. Le dosage est suivi en mesurant la conductivité σ du milieu réactionnel.



Expérience n°1 : Étalonner le conductimètre

La sonde doit être parfaitement propre et sèche pour être plongée dans la solution étalon.

I. Comprendre le principe d'un titrage par conductimétrie

Expérience n°2 :

- ✖ Dans un verre à pied, verser à l'aide d'une éprouvette graduée, environ 100 mL d'eau distillée.
 - ✖ Ajouter, à l'aide d'une pipette jaugée, $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, de concentration molaire $c_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - ✖ Mesurer la conductivité σ_1 de cette solution.
1. Quels sont les ions présents en solution qui assurent le passage du courant ?

Expérience n°3 : début du dosage

- ✖ Remplir la burette avec une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de concentration $c_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - ✖ Verser dans la solution précédente, $V_B = 1,0 \text{ mL}$ de soude. Bien agiter.
 - ✖ Mesurer la conductivité σ_2 de cette solution.
2. Comment a évolué la conductivité de la solution après l'ajout d'un peu de soude ?

Interprétation 1: Pourquoi σ diminue ?

Lorsqu'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique, il se produit une réaction acido-basique, rapide et totale.

- Quelle est l'équation de cette réaction ? Quels sont les ions présents en solution qui peuvent être considérés comme spectateurs ?
- Compléter les deux tableaux d'avancement décrivant la situation (100 mL d'eau distillée + $V_A + V_B$) :

Tableau d'avancement en littéral avec c_A, V_A, c_B, V_B et x

Équation chimique				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	0			
États intermédiaires	x			

Tableau d'avancement avec les valeurs pour un ajout de $V_B = 1,0$ mL de soude.

Équation chimique				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	0			
États intermédiaires	x			
État final (la réaction est totale)	$x_{max} =$			

- Quel est le réactif limitant la transformation? Justifier brièvement. Compléter alors la dernière ligne du tableau.
- Lors de l'ajout de soude, quels ions initialement présents en solution ont été en partie consommés ? Quels ions sont apparus de manière définitive en solution ? Dans quelles proportions respectives ?
- Recopier et compléter la phrase suivante :
Au niveau microscopique, à chaque fois qu'un anion HO^- et qu'un cation Na^+ arrivent dans le milieu réactionnel, un ion oxonium est Tout se passe comme si l'ion Na^+ apporté remplaçait l'ion dans la solution.

Rappel: Expression de la conductivité σ en fonction des concentrations molaires effectives $[X_i]$ des espèces ioniques X_i en solution : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ où λ_i est la conductivité molaire ionique des ions X_i .

L'ajout d'un volume d'un millilitre de soude étant faible face au volume de la solution (110 mL), on peut considérer que le volume du milieu réactionnel est resté constant et égal à 110 mL.

- Faire l'inventaire des ions présents en solution. Écrire l'expression littérale de la conductivité.
- Comment évoluent les concentrations suivantes au cours de l'ajout de soude : $[H_3O^+]$? $[Cl^-]$? $[Na^+]$?
- On donne les conductivités molaires ioniques des ions suivants: (en $S.m^2.mol^{-1}$) :
 $\lambda (H_3O^+) = 349,8.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$ $\lambda (Na^+) = 50,1.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$

Comment évolue la conductivité du milieu réactionnel après l'ajout de soude ?

Expérience n°4 : notion d'équivalence

* À l'aide de la burette, ajouter encore 9,0 mL d'hydroxyde de sodium dans la solution mL par mL, ainsi on aura versé en tout $V_B = 10,0$ mL. Suivre l'évolution de la conductivité de la solution.

11. Comment a évolué la conductivité de la solution ?

12. Compléter numériquement le tableau d'avancement pour $V_B = 1,0+1,0+\dots+1,0 = 10,0$ mL de soude versée :

Ajout de 10,0mL de soude $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (+100mL eau)

Équation chimique				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	0			
États intermédiaires	x			
État final (la réaction est totale)	$x_{max} =$			

13. Un des réactifs est-il en excès ? Quelles proportions particulières de réactifs sont atteintes pour $V_B = 10,0$ mL ?

On dira qu'on a atteint l'équivalence du titrage. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est appelé le volume équivalent. À l'équivalence, on a ajouté exactement la quantité de matière d'ions hydroxyde nécessaire pour consommer tous les ions oxonium présents initialement dans l'échantillon dosé.

Ici les coefficients stœchiométriques des réactifs étant de 1, on a versé autant d'ions HO^- qu'il y avait d'ions H_3O^+ dans la solution initiale. On n'a plus cette égalité si les coefficients stœchiométriques des réactifs ne sont pas égaux.

Expérience n°5 : au-delà de l'équivalence

* Ajouter encore de l'hydroxyde de sodium dans la solution mL par mL jusqu'à $V_B = 15,0$ mL.

14. Comment évolue la conductivité de la solution ?

15. Compléter un tableau d'avancement pour $V_B = 1,0+1,0+\dots+1,0 = 15,0$ mL de soude versée.

Ajout de 15,0mL de soude $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (+100mL eau)

Équation chimique				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	0			
États intermédiaires	x			
État final (la réaction est totale)	$x_{max} =$			

16. Quel est le réactif limitant ?

17. Recopier et compléter la phrase suivante :

Lorsque l'équivalence est, il y a changement de réactif

Interprétation 1: Pourquoi σ augmente au delà de l'équivalence ?

18. Que deviennent les ions HO^- et Na^+ ajoutés lorsque l'équivalence est dépassée ?

19. Cette réponse est-elle en accord avec l'évolution de la conductivité constatée ? Justifier.

II. Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium

L'objectif est de déterminer la quantité de matière inconnue d'ions oxonium présente dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en la titrant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue.

- * Mettre en place le dispositif du titrage :

Solution titrante : soude	Solution titrée : acide chlorhydrique
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$c_B = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$	c_A inconnue à déterminée
<i>Attention, rincer la burette avec la solution titrante avant de procéder au titrage car la concentration a changé par rapport au I.</i>	$V_A = 50,0 \text{ mL}$ et ajouter environ 150mL d'eau distillée

- Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
- * Réaliser le titrage, pour cela :
 - Ajouter progressivement la solution d'hydroxyde de sodium.
 - Après chaque ajout, **agiter** puis arrêter l'agitation avant de mesurer la conductivité de la solution.
 - Poursuivre les mesures jusqu'à atteindre $V_B = 25,0 \text{ mL}$.

V_B (mL)													
σ (mS.cm ⁻¹)													

V_B (mL)													
σ (mS.cm ⁻¹)													

- Tracer $\sigma = f(V_B)$.
- Décrire l'allure du graphe obtenu.
- Interpréter l'évolution de la conductivité σ pour les différentes parties du graphe.
- Déterminer graphiquement la valeur du volume équivalent noté $V_{B\text{éq}}$.
- À l'équivalence, quelle est la relation entre $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{initiale}}$ et $n_{\text{HO}^-}^{\text{versée}}$?
- Exprimer littéralement la concentration en ions oxonium c_A de la solution en fonction de c_B , $V_{B\text{éq}}$ et V_A . Calculer sa valeur.

