

# SA4 : Dosages par titrage

De nombreux titrages sont effectués quotidiennement pour les contrôles de qualité dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique, pour surveiller la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc.

## Plan du cours

<b>I Principe d'un titrage</b>	<b>1</b>
<b>II Titrage par suivi pHmétrique</b>	<b>3</b>
<b>III Titrage par suivi conductimétrique</b>	<b>4</b>
III.1 Principe de la conductimétrie . . . . .	4
III.2 Application aux titrages . . . . .	5
<b>IV Exercices d'application</b>	<b>6</b>

## À savoir par

- ✓ Caractéristiques d'une réaction support de titrage.
- ✓ Définition du pH d'une solution.
- ✓ Définition de la conductivité + loi de Kohlrausch.
- ✓ Loi de Beer-Lambert pour la spectrophotométrie.

## À savoir faire

- ✓ Schématiser et légender un dispositif expérimental de titrage.
- ✓ Établir et exploiter le bilan de matière d'une réaction de titrage : recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage.
- ✓ Analyser une courbe de titrage pHmétrique.
- ✓ Analyser une courbe de titrage conductimétrique.
- ✓ Déterminer une concentration en utilisant une courbe d'étalonnage (dosage).

## I Principe d'un titrage

Pour vérifier si un produit est conforme à une norme ou à une information donnée au client, les industriels ou les laboratoires réalisent des dosages qui permettent de déterminer la quantité de matière présente dans un échantillon pour la comparer à la valeur attendue ou de référence.

Les dosages reposent sur la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité, pH ou potentiel de la solution), et deux méthodes sont possibles :

- dosage par étalonnage (comparaison de la valeur de la grandeur physique mesurée à celle d'une gamme de solutions étalons)
- dosage par titrage

## ♥ Critères à respecter

### Principe d'un titrage :

Un dosage par titrage consiste à déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique (= le réactif **titré**) en le faisant réagir avec un réactif **titrant** apporté progressivement. La réaction entre le réactif titré et le réactif titrant est appelée réaction support de titrage.

### Critères à respecter :

La réaction chimique support d'un titrage doit être **unique, totale et rapide**.

## ♥ Définitions

**Equivalence** : C'est l'état du système chimique pour lequel le réactif titrant et le réactif titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques, ils sont totalement consommés.

**Volume équivalent** : c'est le volume de solution titrante versé à l'équivalence.



### Remarques

- L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant :
  - Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant.
  - À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants.
  - Après l'équivalence, le réactif titré est limitant.
- La détermination du volume équivalent donne accès à la quantité de matière de réactif titrant introduit, ce qui permet de calculer la quantité de matière du réactif titré initialement présente.
- Un titrage est une méthode de dosage détruisant l'espèce à doser. Toutes les méthodes de dosage ne sont pas destructives. On peut par exemple doser une espèce par spectrophotométrie (dosage par étalonnage utilisant la loi de Beer-Lambert).



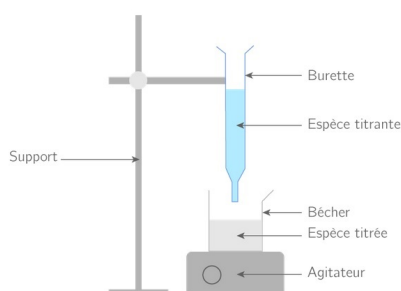
### Rappels

**Proportions stœchiométriques** : pour une réaction totale d'équation :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs lorsque :

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$$

On réalise un titrage en mesurant l'évolution d'une grandeur physique : le pH ou la conductivité de la solution. Dans le cas d'un titrage pHmétrique ou conductimétrique, on plonge dans le bécher l'électrode de pH (reliée au pHmètre) ou la cellule de conductimétrie (reliée au conductimètre).

## ♥ Montage expérimental



+ sonde et appareil de mesure : pHmètre, conductimètre, potentiomètre (= voltmètre)

### 💡 Remarques

- Si la réaction support du titrage fait intervenir une espèce colorée, l'équivalence peut être repérée à l'œil nu par :
  - la disparition d'une coloration due à la consommation totale d'un réactif titré
  - l'apparition d'une coloration due à la présence de l'espèce titrante en excès
- Si les réactifs et produits de la réaction support du titrage sont incolores, il est possible d'utiliser une espèce chimique colorée appelée **indicateur coloré** pour repérer à l'œil nu l'équivalence (indicateurs colorés de pH, ou indicateurs de fin de réaction spécifique comme par exemple le NET).

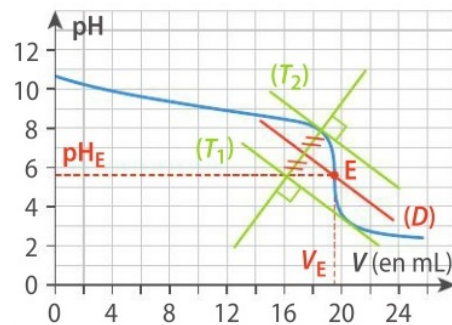
## II Titrage par suivi pHmétrique

Si la réaction support du titrage est une réaction acido-basique, le titrage peut se faire par pH-métrie. La courbe représentant le pH en fonction du volume de solution titrante versé présente un saut de pH proche de l'équivalence. On détermine le volume équivalent par la **méthode des tangentes**.

### ★ Méthode des tangentes

- ① Tracer la courbe lissée  $\text{pH} = f(V)$  à partir des points expérimentaux.
- ② Tracer deux tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V)$  parallèles avant et après le saut de pH (notées  $T_1$  et  $T_2$ ).
- ③ Tracer une troisième droite parallèle, notée  $D$ , équidistante des deux autres.
- ④ L'intersection de la droite  $D$  avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$  donne le point d'équivalence (noté  $E$ ), dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$  et l'ordonnée le pH équivalent  $\text{pH}_E$ .

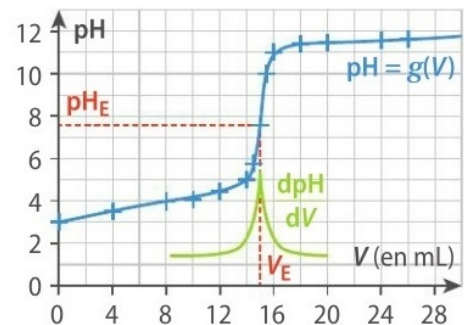
Exemple de détermination de  $V_E$  par la méthode des tangentes (titrage d'une base par un acide)



### 💡 Remarque

Le volume équivalent peut aussi être déterminé en traçant la dérivée  $\frac{d\text{pH}}{dV}$ . La courbe  $\frac{d\text{pH}}{dV}$  présente un extremum dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$ .

Exemple de détermination de  $V_E$  avec la méthode de la dérivée (titrage d'un acide par une base).



### III Titrage par suivi conductimétrique

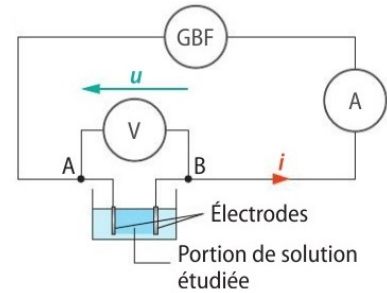
#### III.1 Principe de la conductimétrie

#### ♥ Définitions

**Résistance :** Dans ce circuit, la solution ionique se comporte comme un conducteur ohmique de résistance  $R$ , qui vérifie la loi d'Ohm :

$$u = R \times i$$

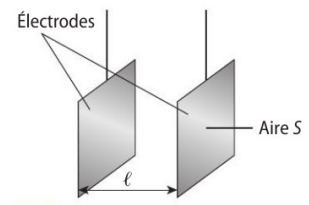
avec :  $u$  = tension électrique aux bornes de la cellule de conductimétrie, en volts (V)  
 $R$  = résistance de la portion de solution située entre les armatures, en ohms ( $\Omega$ )  
 $i$  = courant qui traverse la cellule de conductimétrie, en ampères (A)



La résistance dépend de la solution et de la géométrie de la cellule de conductimétrie :

$$R = \frac{\rho \ell}{S}$$

avec :  $R$  = résistance en  $\Omega$   
 $\rho$  = résistivité de la solution en  $\Omega \cdot \text{m}$   
 $\ell$  = distance entre les plaques du conductimètre en m  
 $S$  = surface des plaques du conductimètre en  $\text{m}^2$



#### Conductance :

On définit la **conductance**  $G$  comme l'inverse de  $R$  :  $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{S}{\ell}$

avec :  $G$  = conductance en siemens (S)  
 $\rho$  = résistivité de la solution en  $\Omega \cdot \text{m}$



#### Remarque

Comme la résistance, la conductance  $G$  dépend **de la solution et de la cellule utilisée**. Pour s'affranchir des caractéristiques de la cellule, on utilise la conductivité, notée  $\sigma$ .



#### Conductivité d'une solution

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

avec :

$\sigma$  = conductivité de la solution, en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $\rho$  = résistivité de la solution, en  $\Omega \cdot \text{m}$



#### Remarques

- La conductivité **ne dépend que des caractéristiques de la solution** : nature et concentration des ions présents, température.
- La conductivité se mesure avec un conductimètre.
- La mesure de la conductivité d'une solution permet d'accéder aux concentrations des ions présents, donnant ainsi accès à sa composition .
- On a  $\sigma = G \times \frac{\ell}{S} = G \times k_{\text{cell}}$  avec  $k_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S} = \text{constante de cellule (en } \text{m}^{-1}\text{)}$ .

## ♥ Loi de Kohlrausch

La conductivité  $\sigma$  d'une solution dépend de la nature et de la concentration  $[X_i]$  des  $n$  ions  $X_i$  présents dans cette solution par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$$

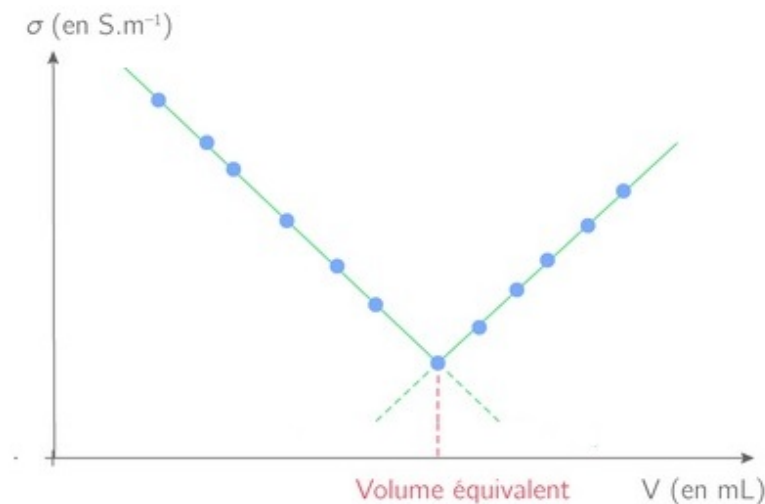
avec :  $\sigma$  = conductivité de la solution, en siemens par mètre ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )

$\lambda_i$  = conductivité molaire ionique (qui dépend de l'ion  $X_i$  et de la température),  
en siemens mètre carré par mol ( $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$[X_i]$  = concentration molaire de l'ion  $i$  ⚠ en mole par mètre cube ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

### III.2 Application aux titrages

Lorsque la réaction de titrage fait intervenir des ions (= espèces conductrices du courant électrique en solution), le titrage peut se faire par conductimétrie. Des ions apparaissent et d'autres disparaissent au cours du titrage, ce qui fait varier la conductivité  $\sigma$  de la solution. La courbe représentant la conductivité corrigée  $\sigma_{\text{corrigée}}$  en fonction du volume de solution titrante versé présente deux portions de droites distinctes, de pentes différentes.



## ♥ Conductivité corrigée d'une solution

**Conductivité corrigée :** Pour faciliter l'exploitation des résultats expérimentaux, on tient compte de la dilution lors de l'ajout de la solution titrante et on étudie l'évolution de la conductivité corrigée en fonction du volume de solution titrante versé ( $V_{\text{versé}}$ ) :

$$\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma \times \frac{V_{\text{initial}} + V_{\text{versé}}}{V_{\text{initial}}}$$

$\sigma_{\text{corrigée}} = f(V)$  est affine par morceaux, ce qui permet d'obtenir des portions de droite facilement exploitables.

## ★ Méthode

- ① Tracer les 2 portions de droite modélisant les points de mesure avant et après l'équivalence.
- ② L'abscisse du point d'intersection donne le volume équivalent.

(Le changement de pente observé peut se faire sans changement de signe de la pente.)

## IV Exercices d'application

### Exercice n°1 Acidité totale d'un vin (Centrale 2014 PSI)

Ce problème s'intéresse à l'acidité d'un vin rouge.

Le vin est une boisson acide dont le pH est compris entre 2,70 et 3,70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d'autres apparaissent au cours de l'élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l'acide tartrique  $\text{HOOC} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$  de  $pK_a$  3,04 et 4,34 et de masse molaire  $150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide malique  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$  de  $pK_a$  3,46 et 5,14 et de masse molaire  $134 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide citrique  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  de  $pK_a$  3,15, 4,71 et 6,41 et de masse molaire  $192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide lactique  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$  de  $pK_a$  3,90 et de masse molaire  $90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide succinique  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  de  $pK_a$  4,16 et 5,61 et de masse molaire  $118 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- l'acide acétique  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  de  $pK_a$  4,80 et de masse molaire  $60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le pH quant à lui agit sur la stabilité du vin. On peut lire dans un traité d'œnologie : *L'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d'acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre ; alors qu'une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité.*

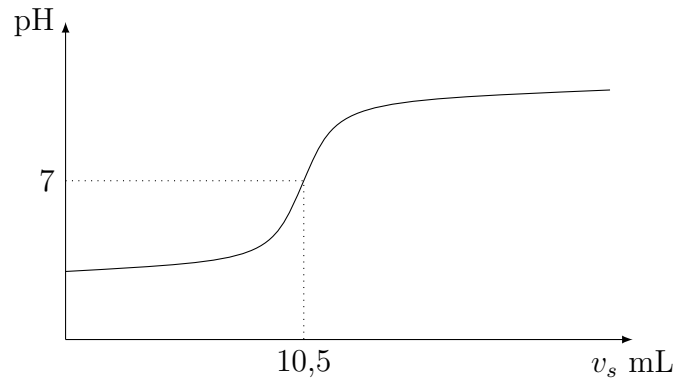
On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l'analyse fait apparaître les données suivantes :

acide tartrique	$2,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acide malique	$0,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acide citrique	$0,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acide lactique	$1,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acide succinique	$1,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acide acétique	$0,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
acidité totale	$5,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On se propose ici de mesurer la concentration des six acides organiques prépondérants présents dans ce vin rouge.

L'acidité totale d'un vin est la quantité  $n$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  libérable par litre de vin que l'on exprime en  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de  $50,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à  $\text{pH} = 7,00$ .

On place un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de vin dans un bécher, le dosage s'effectue par suivi pH-métrique avec une solution de soude de concentration  $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On mesure le pH en fonction du volume  $v_s$  de soude versé et on obtient la courbe de la figure ci-dessous.



On observe une équivalence pour un volume de soude versé de  $v_e = 10,5$  mL correspondant à un  $\text{pH}_e = 7,00$ .

- Q1. Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH, justifier ce fait.
- Q2. La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution de monoacide faible AH de  $\text{p}K_a = 4,00$ . Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d'équilibre  $K_r$  de cette réaction. Conclure.

On donne la constante d'acidité du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  :  $K_e = 10^{-14}$ .

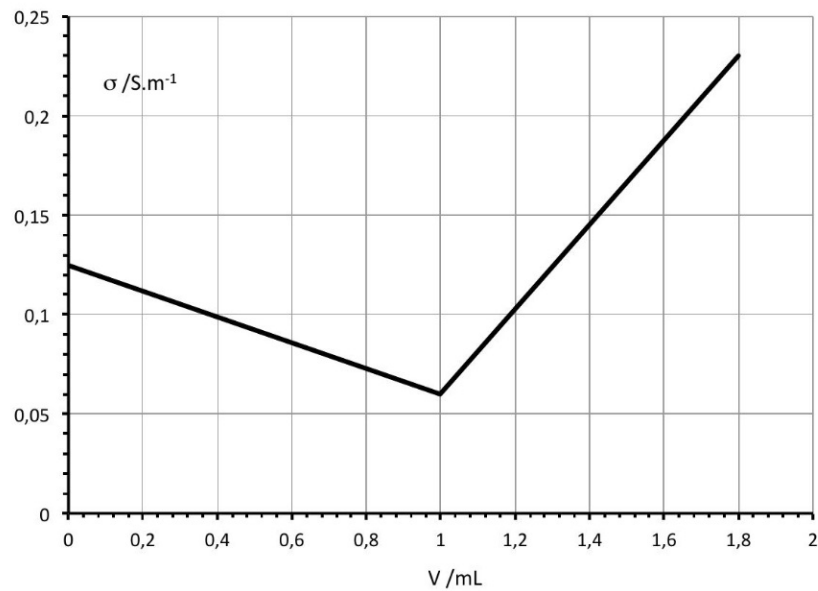
- Q3. Pour quel volume de soude versé, le dosage est-il terminé? En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible AH de  $\text{p}K_a = 4,00$ , calculer  $n$  et en déduire le pH du vin étudié. Ce vin est-il commercialisable?
- Q4. En France, cette acidité est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre. Par définition, un litre de vin à  $m$  grammes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  préparé par dissociation de  $m$  grammes d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur. Calculer l'acidité  $m$  (exprimée en grammes par litre d'acide sulfurique) en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse molaire  $98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Commenter.
- Q5. Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre. Un litre de vin à  $m'$  grammes d'acide tartrique nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissociation de  $m'$  grammes d'acide tartrique pur. Calculer  $m'$  (exprimée en grammes par litre d'acide tartrique) en considérant que l'acide tartrique est un diacide fort.

Q3.  $n = 105 \text{ mmol}$  pour 1 L,  $\text{pH} = 2,49$  ; Q4.  $m = 5,14 \text{ g}$  pour 1 L ; Q5.  $m' = 7,87 \text{ g}$  pour 1 L

## Exercice n°2 Basicité d'un béton (Mines 2014 PSI)

L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface d'un béton, modélisée par une solution contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HO}^-$  compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium.

Le volume prélevé est égal à  $V_0 = 100 \text{ mL}$ , il est titré par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) concentré de concentration  $c = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par conductimétrie : la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée est mesurée en fonction du volume  $V$  de titrant ajouté. La courbe expérimentale est présentée ci-dessous.



Suivi conductimétrique du dosage de la solution recueillie en surface du béton

- Q1. Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
- Q2. Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- Q3. Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique  $\sigma = f(V)$  obtenue.
- Q4. Dessiner en la justifiant l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique. Préciser la valeur du pH au point équivalent.

Q2. pH = 11,3 ; Q4. pH<sub>E</sub> = 7

