Titrages suivis par pH-métrie et conductimétrie

Fiche méthode

(Physique-chimie Tle spécialité · Constitution et transformations de la matière · Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques)

La démarche pour exploiter un titrage

1. J'écris la réaction support : $H_3O^+ + HO^-$, $AH + HO^-$ ou $B + H_3O^+$, totale.

2. Je trouve V_E : tangentes ou dérivée (pH), intersection des droites (σ), virage (indicateur).

3. J'applique $C_A V_A = C_B V_E$, puis le facteur de dilution.

4. J'exploite la courbe : pK_A à $V_E \div 2$, pH_E, pentes par les λ.

5. Je conclus : masse, titre massique, incertitude et écart normalisé z.

Le réflexe — Le volume équivalent donne la quantité titrée ; tout le reste se déduit de cette quantité.

Cas 1 · Calculer une conductivité

Réflexe — tous les ions, en $mol \cdot m^{-3}$, chacun multiplié par son λ.

Exemple. Chlorure de potassium à 2,00 $mmol \cdot L^{-1}$; $\lambda(K^+) = 7{,}35$ et $\lambda(Cl^-) = 7{,}63$ $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

$c = 2{,}00$ $mol \cdot m^{-3}$; $\sigma = (7{,}35 + 7{,}63) \times 2{,}00 \approx$ **30,0 mS·m⁻¹**, soit $3{,}00 \times 10^{-2}$ $S \cdot m^{-1}$.

Attention — loi valable en solution diluée, à température fixée ; étalonnage : mesure dans la gamme.

Cas 2 · Composition après un ajout

Réflexe — avant V_E le titrant est limitant, après c'est l'espèce titrée.

Exemple. $6{,}0 \times 10^{-4}$ mol d'une base B titrée par l'acide chlorhydrique à $5{,}0 \times 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$; on a versé 15,0 mL.

$V_E = 6{,}0 \times 10^{-4} \div (5{,}0 \times 10^{-2}) = 12{,}0$ mL : on a dépassé l'équivalence.

B épuisé ; H_3O^+ en excès : $5{,}0 \times 10^{-2} \times 3{,}0 \times 10^{-3} =$ **$1{,}5 \times 10^{-4}$ mol**.

Attention — les ions spectateurs (Na^+, Cl^-) restent dans le bécher.

Cas 3 · Exploiter une courbe pH = f(V)

Réflexe — E par les tangentes, puis pH à $V_E \div 2$.

Exemple. 20,0 mL d'un acide AH titrés par la soude à 0,050 $mol \cdot L^{-1}$: E(16,2 mL ; 8,9) ; pH = 4,6 à 8,1 mL.

$C_A = 0{,}050 \times 16{,}2 \div 20{,}0 =$ **0,0405 mol·L⁻¹**.

$pH_E > 7$: acide faible ; 8,1 mL $= V_E \div 2$, donc **$pK_A = 4{,}6$**.

Attention — $pH_E = 7$ seulement pour acide fort et base forte ; pas de pK_A pour un acide fort.

Cas 4 · Choisir un indicateur

Réflexe — la zone de virage contient pH_E.

Exemple. Base faible titrée par l'acide chlorhydrique : $pH_E = 3{,}5$.

Hélianthine 3,1 – 4,4 : seule zone qui contient 3,5 (le vert de bromocrésol commence à 3,8) : on choisit l'**hélianthine**.

Attention — comparer au pH à l'équivalence, pas au pK_A.

Cas 5 · Interpréter une courbe $\sigma = f(V)$

Réflexe — ion qui disparaît contre ion qui le remplace.

Exemple. Potasse ($K^+ + HO^-$) titrée par l'acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$).

Avant : HO^- (19,8) remplacé par NO_3^- (7,14), σ **diminue**. Après : H_3O^+ et NO_3^- s'accumulent (42,1), σ **augmente**. V_E à l'intersection des deux droites.

Attention — grand volume d'eau au départ, sinon conductivité corrigée.

Cas 6 · Titre massique et incertitude

Réflexe — $C = w\,\rho \div M$; incertitudes relatives en racine de la somme des carrés.

Exemple. Soluté de $M = 50{,}0\ g\cdot mol^{-1}$ à 20 % en masse, densité 1,10 ; puis incertitudes relatives de 1,2 % et 0,5 %.

$C = 0{,}20 \times 1\,100 \div 50{,}0 =$ **4,40 mol·L⁻¹**.
$u \div C =$ racine de $(1{,}2^2 + 0{,}5^2) =$ **1,3 %** ; compatible si $z \leq 2$.

Attention — arrondir l'incertitude par excès ; jamais de somme d'incertitudes absolues.

Les pièges

- Oublier la conversion en $mol\cdot m^{-3}$ dans la loi de Kohlrausch (facteur 1 000).
- Écrire $pH_E = 7$ pour un acide ou une base faible.
- Lire un pK_A à la demi-équivalence d'un acide fort.
- Prendre le point mesuré le plus bas pour V_E en conductimétrie.
- Oublier le facteur de dilution entre la prise d'essai et la solution d'origine.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).