MADEMOISELLE PHYSIQUE-CHIMIE

Constitution et transformation de la matière

Le titrage direct

Méthodes chimiques d'analyse

Le cours complet : définitions, méthodes, exemples chiffrés, incertitudes, programme Python et corrigés.

Définitions et méthodes | Exemples chiffrés | Python et simulation | Questions corrigées

mademoisellephysiquechimie.com

Sommaire

Du principe du titrage à la simulation Python, en huit étapes.

I	Le dosage par titrage direct	2
II	Équivalence et relations à l'équivalence	3
III	Repérer l'équivalence par conductimétrie	4
IV	Repérer l'équivalence par pH-métrie	5
V	Repérer l'équivalence par colorimétrie	6
VI	Erreurs et incertitudes de mesure	8
VII	Méthode de rédaction	10
VIII	Python : simuler un titrage	11

I. Le dosage par titrage direct

Un dosage par titrage direct détermine la concentration d'une espèce chimique grâce à **une seule réaction chimique**, appelée réaction de titrage, entre cette espèce et un réactif de concentration connue.

1. Définitions

Terme	Définition
Réactif titré (A)	Espèce dont on cherche la concentration. Placée, selon les cas, dans le bécher (ou l'erlenmeyer) ou dans la burette.
Réactif titrant (B)	Espèce de concentration connue, qui réagit avec le réactif titré.
Réaction de titrage	Réaction support du dosage entre A et B : a A + b B → c C + d D
Équivalence	Moment où A et B ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation : ils sont alors totalement consommés.
Volume équivalent V_E	Volume de réactif titrant versé à l'équivalence.

2. Conditions que doit remplir la réaction de titrage

La réaction de titrage doit être **quantitative**, c'est-à-dire :

- **totale** : le réactif limitant est entièrement consommé (l'avancement final est égal à l'avancement maximal) ;
- **rapide** : le système atteint son état final dès l'ajout du réactif, sinon on ne peut pas repérer l'équivalence ;
- **unique** : aucune autre réaction ne consomme A ou B (pas de réaction parasite), sinon la relation entre les quantités de matière est fausse.

Un titrage est une méthode **destructive** : la réaction consomme l'espèce à doser, on ne peut pas récupérer l'échantillon titré.

3. Montage et matériel

- **Burette graduée** contenant la solution titrante, fixée sur un support.
- **Bécher ou erlenmeyer** contenant un volume précis de solution à titrer, prélevé à la **pipette jaugée** (volume V_A).
- **Agitateur magnétique** et **barreau aimanté** pour homogénéiser le mélange.
- Selon le suivi : un **conductimètre** (cellule de conductimétrie), un **pH-mètre** (électrode de verre), ou un **indicateur coloré**.

4. Trois façons de suivre un titrage

Suivi	Grandeur mesurée	Quand l'utiliser	Repérage de l'équivalence
Conductimétrie	Conductivité σ	La réaction fait intervenir des ions dont les concentrations varient	Intersection de deux droites

Suivi	Grandeur mesurée	Quand l'utiliser	Repérage de l'équivalence
pH-métrie	pH	La réaction est acido-basique	Saut de pH, extremum de dpH/dV
Colorimétrie	Couleur du mélange	Changement de teinte net à l'équivalence	Changement de couleur (indicateur coloré ou de fin de réaction)

5. Protocole type

1. Rincer la burette avec la solution titrante, la remplir, puis ajuster le zéro.
2. Prélever V_A de solution à titrer avec une pipette jaugée (rincée au préalable avec cette solution) et la verser dans le bécher.
3. Pour un suivi conductimétrique, ajouter de l'eau distillée pour que la dilution reste négligeable.
4. Réaliser un **titrage rapide** (par ajouts de 1 mL) pour repérer la zone d'équivalence.
5. Réaliser un **titrage précis** : ajouts plus fins (0,2 mL, voire 0,1 mL) autour de l'équivalence, sous agitation constante.

II. Équivalence et relations à l'équivalence

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont tous deux entièrement consommés : il n'y a plus de réactif limitant ni de réactif en excès.

1. Tableau d'avancement à l'équivalence

Soit A le réactif titré (dans le bécher, concentration C_A, volume V_A) et B le réactif titrant (dans la burette, concentration C_B). Équation de titrage : $a\ A + b\ B \rightarrow c\ C + d\ D$.

État du système	Avancement	a A	b B	c C	d D
Initial	$x = 0$	$n_0(A) = C_A \cdot V_A$	$n_E(B) = C_B \cdot V_E$	0	0
Final à l'équivalence	$x_{max} = x_E$	$n_0(A) - a \cdot x_E$	$n_E(B) - b \cdot x_E$	$c \cdot x_E$	$d \cdot x_E$

La quantité $n_E(B)$ n'est pas introduite en une seule fois mais progressivement, grâce à la burette. On la place pourtant dans la ligne de l'état initial, comme si elle était apportée en un seul ajout.

2. Relation à l'équivalence

À l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés :

$$n_0(A) - a \cdot x_E = 0 \quad \text{et} \quad n_E(B) - b \cdot x_E = 0$$

d'où :

$$x_E = n_0(A) / a = n_E(B) / b$$

soit, en remplaçant les quantités de matière par $C \cdot V$:

$$C_A \cdot V_A / a = C_B \cdot V_E / b$$

On en déduit la concentration cherchée (si A est le réactif titré) :

$$C_A = (a / b) \cdot (C_B \cdot V_E) / V_A$$

Astuce. À l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation. On retrouve donc directement la relation en écrivant $n_0(A) / a = n_E(B) / b$, sans refaire le tableau.

3. Pour aller plus loin : de la concentration à la masse

- Concentration en quantité de matière : $C = n / V$ (en $mol \cdot L^{-1}$).
- Concentration en masse : $C_m = m / V = C \cdot M$ (en $g \cdot L^{-1}$), où M est la masse molaire de l'espèce.
- Si l'échantillon a été **dilué** d'un facteur F avant le titrage, la concentration de la solution mère est $C_{mère} = F \cdot C_A$.
- Pour un comprimé dissous dans un volume $V_{solution}$: $m = C_A \cdot V_{solution} \cdot M$. On peut alors comparer cette masse à celle indiquée par le fabricant (cas de l'aspirine).

III. Repérer l'équivalence par conductimétrie

Un titrage conductimétrique est possible lorsque la réaction de titrage fait intervenir des ions dont les concentrations évoluent. On suit la conductivité σ de la solution en fonction du volume de réactif titrant versé. Si la dilution est négligeable, le graphe σ = f(V) est formé de **deux droites** dont **l'intersection** est le point équivalent E (V_E ; σ_E).

1. Conductivité d'une solution ionique (loi de Kohlrausch)

$$\sigma = \Sigma \lambda_i \cdot [X_i]$$

σ est la conductivité de la solution ($S \cdot m^{-1}$), λ_i la conductivité ionique molaire de l'ion X_i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) et $[X_i]$ sa concentration ($mol \cdot m^{-3}$). **Tous** les ions présents interviennent, y compris les ions spectateurs. Cette loi est valable pour des solutions diluées (concentrations de l'ordre de 10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$ ou moins).

Conductivités ioniques molaires à 25 °C :

Ion	λ ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
H_3O^+	34,98
HO^-	19,86
Cl^-	7,63
Na^+	5,01
Ag^+	6,19
NO_3^-	7,14

2. Exemple : base forte (hydroxyde de sodium) titrée par un acide fort (acide chlorhydrique)

Dans le bécher : $Na^+(aq) + HO^-(aq)$, concentration C_B, volume V_B. Dans la burette : $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$, concentration C_A. Équation de titrage :

$$HO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ H_2O(\ell)$$

À l'équivalence : $n_0(HO^-) / 1 = n_E(H_3O^+) / 1$, soit :

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_E \quad \text{d'où} \quad C_B = C_A \cdot V_E / V_B$$

On ajoute une grande quantité d'eau dans le bécher : la dilution devient négligeable et les ions Na^+, qui ne réagissent pas, ont une concentration constante. Donc $\sigma(Na^+)$ est constante.

Étape	Ions du bécher	Évolution de σ
Avant l'équivalence	Les ions H_3O^+ versés sont tous consommés par HO^- : $\sigma(H_3O^+) = 0$. Les ions HO^- sont remplacés par des ions Cl^- moins conducteurs ($\lambda(Cl^-) < \lambda(HO^-)$) : $\sigma(HO^-)$ diminue plus que $\sigma(Cl^-)$ n'augmente.	σ **diminue** : droite de pente **négative**
À l'équivalence	Il n'y a plus de HO^- ni de H_3O^+ en excès : la solution ne contient que Na^+ et Cl^-.	σ **minimale** : point E
Après l'équivalence	Les ions HO^- ont tous réagi ($\sigma(HO^-) = 0$). Les ions H_3O^+ et Cl^- versés s'accumulent.	σ **augmente** : droite de pente **positive**, plus forte qu'avant car $\lambda(H_3O^+)$ est très élevée

3. Exemple : dosage des ions chlorure du lait par les ions argent

On titre les ions chlorure par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$). Équation de titrage :

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

- **Avant l'équivalence** : les ions Cl^- sont consommés (précipité de chlorure d'argent) et remplacés par des ions NO_3^- de conductivité voisine (7,14 contre 7,63). Les ions Ag^+ versés sont consommés. σ diminue légèrement ou reste presque constante.
- **Après l'équivalence** : Ag^+ n'est plus consommé et s'accumule avec NO_3^-. σ **augmente** nettement.
- La rupture de pente entre les deux droites repère V_E. Les ions spectateurs présents dans le lait (par exemple Na^+, K^+) ont une concentration quasi constante.

4. Bonnes pratiques

- Choisir un grand volume d'eau distillée dans le bécher pour limiter la dilution, ou corriger la conductivité du facteur $(V_A + V) / V_A$.
- Mesurer à température constante, car σ varie d'environ 2 % par °C.
- Prendre au moins 5 points de chaque côté de l'équivalence pour tracer correctement les deux droites.
- Rincer la cellule de conductimétrie à l'eau distillée avant la mesure.

IV. Repérer l'équivalence par pH-métrie

Un titrage pH-métrique est possible lorsque la réaction de titrage est une réaction **acido-basique**, rapide et totale. À l'équivalence, le graphe $pH = f(V_{versé})$ présente une **brusque variation de pH** (le saut de pH), et la dérivée dpH/dV passe par un **extremum**. Plus le saut de pH est important, plus la détermination du point équivalent est précise.

1. Méthode des tangentes parallèles

1. Tracer une première tangente à la courbe pH = f(V) avant le saut de pH.
2. Tracer une seconde tangente **parallèle** à la première, après le saut de pH.

3. Tracer la parallèle à ces deux tangentes, **équidistante** de celles-ci (elle passe par le milieu d'un segment perpendiculaire aux deux tangentes).
4. L'intersection de cette parallèle avec la courbe est le **point équivalent E** de coordonnées (V_E ; pH_E).

2. Méthode de la courbe dérivée

Un logiciel de traitement de données calcule et trace le graphe dpH/dV = f(V). Ce graphe présente un **extremum** (un maximum pour un titrage d'un acide par une base) dont l'abscisse est le volume équivalent V_E. La droite verticale passant par cet extremum coupe la courbe pH = f(V) au point équivalent E.

Remarque. Les deux méthodes donnent le même point équivalent. La méthode de la courbe dérivée est plus rapide et plus précise quand on dispose d'un logiciel de traitement des données. Un titrage peut aussi être suivi par un indicateur coloré (voir partie V).

3. Exemple : titrage d'un acide faible (acide acétylsalicylique) par une base forte

L'acide acétylsalicylique (aspirine), noté $C_9H_8O_4$, est un acide faible. Il est titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$), base forte. Équation de titrage :

$$C_9H_8O_4(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_9H_7O_4^-(aq) + H_2O(\ell)$$

À l'équivalence :

$$n_0(C_9H_8O_4) / 1 = n_E(HO^-) / 1 \quad \text{soit} \quad C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E \quad \text{d'où} \quad C_A = C_B \cdot V_E / V_A$$

La concentration C_A permet de calculer la masse d'acide acétylsalicylique d'un comprimé d'aspirine, puis de la comparer à la valeur indiquée par le fabricant sur la notice. Les laboratoires de contrôle qualité effectuent régulièrement ce type de titrage, souvent avec des dispositifs automatisés.

4. Valeur du pH à l'équivalence

Le pH à l'équivalence dépend de la nature des espèces présentes dans le mélange final :

Titrage	Espèces majoritaires à l'équivalence	pH_E (à 25 °C)
Acide fort par base forte	Ions spectateurs seulement	7
Acide faible par base forte	Base conjuguée de l'acide faible	supérieur à 7
Base faible par acide fort	Acide conjugué de la base faible	inférieur à 7

Pour un acide faible titré par une base forte, le pH à la demi-équivalence ($V = V_E / 2$) est égal au pKa du couple : $pH = pK_a$.

V. Repérer l'équivalence par colorimétrie

Lors d'un titrage colorimétrique, un **changement de teinte** du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence. Ce repérage peut être facilité par un **indicateur de fin de réaction**.

1. Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré acido-basique est un **couple acide/base dont les deux espèces n'ont pas la même teinte**. Sa couleur dépend du pH de la solution. La **zone de virage** est l'intervalle de pH dans lequel les deux teintes sont perceptibles ensemble (teinte sensible).

Pour repérer l'équivalence d'un titrage acido-basique, la zone de virage de l'indicateur doit **contenir le pH à l'équivalence, pH_E**. L'indicateur peut alors être utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage (pH)	Teinte basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose

Exemple. Pour le titrage de l'aspirine par l'hydroxyde de sodium, le bleu de bromothymol convient lorsque pH_E est compris entre 6,0 et 7,6. La solution passe du jaune au bleu à l'équivalence.

Le choix de l'indicateur se fait donc après avoir estimé pH_E, ou à partir d'une courbe de pH obtenue au préalable.

2. Indicateur de fin de réaction pour un titrage d'oxydoréduction

Exemple : titrage du diiode I_2 par une solution de thiosulfate de sodium. Équation de titrage :

$$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

- Le diiode donne une teinte jaune-brun à la solution ; les autres espèces sont incolores.
- Un peu avant l'équivalence, le diiode n'est pas encore entièrement consommé : la solution est **jaune clair**. On ajoute alors un indicateur de fin de réaction, le **thiodène** ou **empois d'amidon**, qui forme avec le diiode un complexe **bleu-noir**.
- À l'équivalence, le diiode a totalement disparu : la solution **se décolore**. C'est le changement de teinte qui repère V_E.

À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_1(I_2)}{1} = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} \quad \text{soit} \quad C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_E / 2 \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{2\,V_1}$$

Ce type de titrage permet par exemple de déterminer la teneur en vitamine C de certains fruits ou comprimés.

3. Cas particulier : espèce colorée jouant le rôle d'indicateur

Dans certains titrages, un réactif est lui-même coloré (par exemple l'ion permanganate MnO_4^-, violet). Il n'est alors pas nécessaire d'ajouter un indicateur : la coloration persistante du mélange après l'ajout d'une goutte signale que l'équivalence est dépassée.

4. Limites du repérage visuel

- Le repérage dépend de l'œil de l'opérateur : l'incertitude sur V_E est plus grande qu'avec une méthode graphique.
- Il faut verser le titrant **goutte à goutte** près de l'équivalence, sous agitation.
- Il faut utiliser peu d'indicateur, car un indicateur coloré acido-basique est lui-même un couple acide/base qui peut réagir avec le titrant.

VI. Erreurs et incertitudes de mesure

Un titrage doit être réalisé avec soin : le résultat n'est jamais exactement la valeur vraie. On exprime donc toujours le résultat avec une **incertitude**, qui indique l'intervalle dans lequel la valeur vraie se trouve vraisemblablement.

1. Erreur et incertitude : deux notions différentes

Notion	Définition	Peut-on la connaître ?
Erreur	Écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie de la grandeur.	Non, car la valeur vraie est inconnue.
Incertitude	Paramètre qui caractérise la dispersion des valeurs raisonnablement attribuables à la grandeur mesurée.	Oui, on peut l'évaluer.

On distingue deux grandes familles d'erreurs :

- **Erreur aléatoire** : elle varie d'une mesure à l'autre, dans un sens ou dans l'autre (lecture de la burette, goutte de trop, appréciation de la teinte). Elle limite la **fidélité** de la mesure et diminue quand on répète les mesures.
- **Erreur systématique** : elle a toujours le même sens (burette mal étalonnée, solution titrante mal préparée, indicateur coloré mal choisi, pipette non rincée). Elle limite la **justesse** et ne diminue pas en répétant la mesure : il faut identifier sa cause pour la corriger.

2. Sources d'incertitude dans un titrage

Origine	Exemples
Manipulations	Mauvais ajustement du niveau lors du pipetage, erreur de lecture du volume V_E sur la burette, goutte en excès
Méthode de titrage	Imprécision des méthodes graphiques ou visuelles pour déterminer V_E, imprécision sur la concentration de la solution titrante
Verrerie	Tolérance de la pipette jaugée (par exemple ± 0,02 mL) et de la burette graduée (par exemple ± 0,05 mL)

Chaque source est évaluée par une **incertitude-type** u, c'est-à-dire un écart-type. Il existe deux manières de l'évaluer : le type A et le type B.

3. Évaluation de type A : par l'étude statistique d'une série de mesures

L'évaluation de type A s'applique quand on **répète la même mesure** n fois dans les mêmes conditions (par exemple n titrages de la même solution). On calcule :

$$\text{moyenne : } \quad x_{moy} = (x_1 + x_2 + \ldots + x_n) / n$$

$$\text{écart-type expérimental : } \quad s = \sqrt{[\ \Sigma\ (x_i - x_{moy})^2 / (n - 1)\ ]}$$

$$\text{incertitude-type sur la moyenne : } \quad u(x_{moy}) = s / \sqrt{n}$$

Plus on répète la mesure, plus $u(x_{moy})$ diminue, mais lentement (elle est divisée par 2 quand n est multiplié par 4).

Exemple. Cinq titrages de la même solution donnent V_E = 12,40 ; 12,60 ; 12,30 ; 12,50 ; 12,40 mL. Moyenne : V_E = 12,44 mL. Écart-type : s ≈ 0,11 mL. Incertitude-type de type A : $u_A(V_E) = 0{,}11 / \sqrt{5} \approx 0{,}051$ mL.

4. Évaluation de type B : par un autre moyen que la statistique

L'évaluation de type B s'applique quand on **ne dispose pas d'une série de mesures** : on utilise une information connue sur l'instrument ou sur la grandeur (tolérance donnée par le fabricant, résolution d'un appareil, certificat d'étalonnage, valeur tabulée). On suppose que la valeur vraie peut se trouver n'importe où dans un intervalle [x − a ; x + a] avec la même probabilité (**loi rectangulaire**), ce qui donne :

$$u = a / \sqrt{3}$$

- **Tolérance ± Δ** de la verrerie (pipette, burette, fiole) : a = Δ, donc $u = \Delta / \sqrt{3}$.
- **Résolution r** d'un appareil à affichage numérique (balance, pH-mètre, conductimètre) ou d'une graduation : a = r / 2, donc $u = r / (2\sqrt{3})$.
- **Incertitude relative donnée** par le fabricant d'une solution (par exemple 0,5 %) : on l'utilise directement si elle est exprimée comme incertitude-type, sinon on divise par √3 si elle est donnée comme tolérance.

Exemple. Pipette jaugée de 10,00 mL, tolérance ± 0,02 mL : $u_B(V_A) = 0{,}02 / \sqrt{3} \approx 0{,}012$ mL. Burette graduée, tolérance ± 0,05 mL : $u_B(V_E) = 0{,}05 / \sqrt{3} \approx 0{,}029$ mL.

5. Comparaison des deux types

	Type A	Type B
Principe	Analyse statistique de mesures répétées	Information connue a priori sur l'instrument ou la grandeur
Condition	Plusieurs mesures indépendantes (n ≥ 5 environ)	Une seule mesure suffit
Formule	$u = s / \sqrt{n}$	$u = a / \sqrt{3}$ (loi rectangulaire)
Exemple en titrage	Dispersion de V_E sur plusieurs titrages	Tolérance de la pipette ou de la burette
Pour réduire u	Répéter les mesures	Choisir un instrument plus précis

6. Composition des incertitudes

Quand une grandeur est calculée à partir de plusieurs grandeurs indépendantes, les incertitudes de type A et de type B se composent de la même manière. Pour une somme ou une différence, on additionne les **carrés** des incertitudes-types :

$$u(V_E) = \sqrt{[\, u_A(V_E)^2 + u_B(V_E)^2 \,]}$$

Pour un produit ou un quotient, comme $C_A = C_B \cdot V_E / V_A$, on additionne les carrés des incertitudes **relatives** :

$$u(C_A) / C_A = \sqrt{[\, (u(C_B) / C_B)^2 + (u(V_E) / V_E)^2 + (u(V_A) / V_A)^2 \,]}$$

Pour un intervalle de confiance d'environ 95 %, on utilise l'**incertitude élargie** U = k · u avec un facteur d'élargissement k = 2.

7. Exemple complet

On titre V_A = 10,00 mL d'une solution (pipette jaugée, ± 0,02 mL) par une solution de concentration C_B = 0,100 mol·L^{-1} (incertitude relative 0,5 %). Les cinq titrages de l'exemple du paragraphe 3 donnent V_E = 12,44 mL. La stœchiométrie est 1 pour 1.

- Concentration : $C_A = C_B \cdot V_E / V_A = 0{,}100 \times 12{,}44 / 10{,}00 = 0{,}1244$ mol·L^{-1}.
- Volume équivalent : $u(V_E) = \sqrt{(0{,}051^2 + 0{,}029^2)} \approx 0{,}059$ mL (type A et type B de la burette), soit 0,47 %.
- Volume prélevé : $u(V_A) = 0{,}012$ mL (type B), soit 0,12 %.
- Concentration titrante : $u(C_B) / C_B = 0{,}5$ %.
- $u(C_A) / C_A = \sqrt{(0{,}5^2 + 0{,}47^2 + 0{,}12^2)}$ % ≈ 0,70 %, donc $u(C_A) \approx 8{,}7 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}.
- $U(C_A) = 2\,u(C_A) \approx 1{,}7 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, arrondie par excès à 0,002 mol·L^{-1}.

Résultat : **C_A = 0,124 ± 0,002 mol·L^{-1}**. L'incertitude la plus grande vient de la concentration de la solution titrante : c'est elle qu'il faudrait améliorer en priorité.

8. Règles d'écriture du résultat

- L'incertitude est arrondie **par excès** avec un ou deux chiffres significatifs.
- Le résultat est écrit avec la **même précision** que l'incertitude (même nombre de décimales).
- À défaut de calcul d'incertitude, le nombre de chiffres significatifs du résultat est égal à celui de la donnée **la moins précise**.
- Pour comparer à une valeur de référence (indication du fabricant, par exemple), on calcule l'**écart normalisé** :

$$E_N = | x_{mesure} - x_{réf} | / u(x_{mesure})$$

Si E_N est inférieur à 2 environ, le résultat est compatible avec la valeur de référence.

VII. Méthode de rédaction

1. Méthode pour résoudre un exercice de titrage

1. **Identifier** le réactif titré et le réactif titrant, puis écrire l'équation de la réaction de titrage équilibrée.
2. **Repérer** V_E (graphique, saut de pH, changement de couleur).
3. **Écrire** la relation à l'équivalence avec les coefficients stœchiométriques (ne pas oublier a et b).
4. **Isoler** la concentration cherchée, puis faire l'application numérique avec les unités (mL et mol·L^{-1} cohérents).
5. **Remonter** à la solution initiale si elle a été diluée, ou à la masse (comprimé) si l'énoncé le demande.
6. **Conclure** : écrire le résultat avec son incertitude, puis le comparer à la valeur de référence.

2. Erreurs fréquentes

- Oublier les coefficients stœchiométriques dans la relation à l'équivalence (cas de I_2 / $S_2O_3^{2-}$: facteur 2).
- Confondre l'équivalence et le virage de l'indicateur : ils coïncident seulement si la zone de virage contient pH_E.
- Oublier de tenir compte de la dilution avant le titrage (facteur de dilution).
- Négliger les ions spectateurs dans l'expression de la conductivité.

- Interpréter la pente d'une droite conductimétrique sans comparer les conductivités ioniques molaires des ions qui apparaissent et de ceux qui disparaissent.

VIII. Python : simuler les quantités de matière lors d'un titrage

Un titrage peut être simulé avec un petit programme Python. On calcule les quantités de matière de **toutes** les espèces (réactifs, produit, ions spectateurs) en fonction du volume de réactif titrant versé, puis on les trace. Exemple traité : dosage des ions chlorure du lait par une solution de nitrate d'argent.

1. Modélisation du titrage

Le lait contient des ions chlorure Cl^-, accompagnés d'ions sodium Na^+ qui sont spectateurs. La burette contient Ag^+ et NO_3^-. Équation de titrage :

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

Notations : n_0 est la quantité initiale de Cl^-, $n_{versé} = C_B \cdot V$ la quantité de Ag^+ versée, et x l'avancement. La réaction étant totale et 1 pour 1, le réactif limitant est entièrement consommé :

$$x = \min(n_{versé} ; n_0)$$

Espèce	Avant l'équivalence ($V < V_E$)	Après l'équivalence ($V > V_E$)
Cl^-	$n_0 - x$ (diminue)	0
Ag^+	0	$n_{versé} - n_0$ (augmente)
AgCl(s)	$x = n_{versé}$ (augmente)	n_0 (constante)
Na^+ (spectateur)	n_0 (constante)	n_0 (constante)
NO_3^- (spectateur)	$n_{versé}$ (augmente)	$n_{versé}$ (augmente)

2. Le programme

Le programme utilise les bibliothèques **numpy** (calculs sur des tableaux) et **matplotlib** (graphiques). Il est aussi fourni dans le fichier titrage_lait.py.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# --- Données ---
C_A = 2.0e-2        # concentration en ions chlorure du lait (mol/L)
V_A = 20.0e-3       # volume de lait titré (L)
C_B = 5.0e-2        # concentration de la solution de nitrate d'argent (mol/L)
V_max = 16.0e-3     # volume maximal versé (L)

# --- Calculs ---
n0 = C_A * V_A                  # quantité initiale d'ions Cl- (mol)
V_E = n0 / C_B                  # volume équivalent (mol Ag+ = mol Cl-)

V = np.linspace(0, V_max, 400)  # volumes versés (L)
n_verse = C_B * V               # quantité d'ions Ag+ versés (mol)

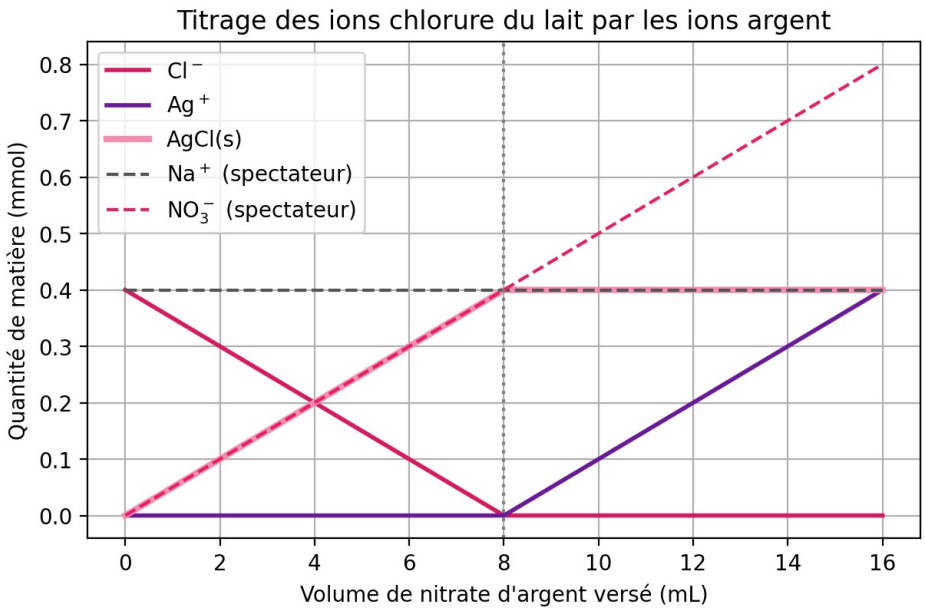
x = np.minimum(n_verse, n0)     # avancement de la réaction (mol)

n_Cl = n0 - x                   # ions chlorure restants
n_Ag = n_verse - x              # ions argent en excès
```

```
n_AgCl = x                        # précipité formé
n_Na = n0 * np.ones_like(V)       # ions sodium (spectateurs)
n_NO3 = n_verse                   # ions nitrate (spectateurs)

# --- Graphique ---
V_mL = V * 1e3
plt.figure(figsize=(7, 4.2))
plt.plot(V_mL, n_Cl * 1e3, color="#D81B60", lw=2, label="Cl$^-$")
plt.plot(V_mL, n_Ag * 1e3, color="#6A1B9A", lw=2, label="Ag$^+$")
plt.plot(V_mL, n_AgCl * 1e3, color="#F48FB1", lw=3, label="AgCl(s)")
plt.plot(V_mL, n_Na * 1e3, "--", color="#555555", label="Na$^+$ (spectateur)")
plt.plot(V_mL, n_NO3 * 1e3, "--", color="#E91E63", label="NO$_3^-$ (spectateur)")
plt.axvline(V_E * 1e3, color="grey", linestyle=":")
plt.xlabel("Volume de nitrate d'argent versé (mL)")
plt.ylabel("Quantité de matière (mmol)")
plt.title("Titrage des ions chlorure du lait par les ions argent")
plt.legend()
plt.grid(True)
plt.show()
```

3. Résultat attendu



Les courbes de AgCl et de NO_3^- sont confondues avant l'équivalence ; celles de AgCl et de Na^+ sont confondues après.

4. Questions sur la programmation

Question 1. Quelle est la valeur de n_0 en mmol ? Pourquoi écrit-on 20.0e-3 pour le volume V_A ?

Question 2. Quelle ligne calcule le volume équivalent ? Écrire la relation à l'équivalence utilisée et donner V_E en mL.

Question 3. Que contient la variable V ? Combien de valeurs ? Pourquoi peut-on écrire C_B * V sans boucle for ?

Question 4. Expliquer la ligne x = np.minimum(n_verse, n0). Quel est le réactif limitant avant V_E ? Après V_E ?

Question 5. Un élève écrit n_Cl = n0 - n_verse. Que voit-on sur le graphique après V_E ? Pourquoi est-ce impossible ?

Question 6. Quelles courbes sont confondues avant V_E ? Après V_E ? Justifier avec l'équation de titrage et nommer les ions spectateurs.

Question 7. On remplace C_B par 0.100 mol/L. Quelle ligne faut-il modifier ? Que devient V_E ?

Question 8. Écrire une fonction quantites(V) qui renvoie (n_Cl, n_Ag, n_AgCl) pour un seul volume V, avec if / else et sans np.minimum.

Question 9. Le lait contient aussi 0,10 mmol d'ions potassium K^+ (spectateurs). Écrire la ligne de calcul de n_K et la ligne qui trace sa courbe.

Question 10. Bonus. Compléter le programme pour calculer la conductivité σ ($mS \cdot m^{-1}$) avec $\lambda(Na^+) = 5{,}01$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}63$; $\lambda(Ag^+) = 6{,}19$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14$ ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$). Prévoir l'allure de σ = f(V).

5. Correction des questions (une page)

1. $n_0 = C_A \cdot V_A = 2{,}0\times10^{-2} \times 20{,}0\times10^{-3} = 4{,}0\times10^{-4}$ mol = **0,40 mmol**. On écrit le volume en litres (20,0 mL = $20{,}0\times10^{-3}$ L) ; e-3 signifie $\times10^{-3}$ (notation scientifique).

2. Ligne V_E = n0 / C_B. À l'équivalence $n_0 / 1 = n_E(Ag^+) / 1$, donc $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$. $V_E = 4{,}0\times10^{-4} / 5{,}0\times10^{-2} = 8{,}0\times10^{-3}$ L = **8,0 mL**.

3. V est un tableau numpy de 400 valeurs régulièrement espacées de 0 à V_max. numpy applique l'opération à chaque élément : C_B * V donne un tableau de 400 valeurs.

4. np.minimum compare terme à terme n_verse et n0 et garde la plus petite valeur : c'est l'avancement, limité par le réactif limitant. Avant V_E, $n_{versé} < n_0$: **Ag^+** est limitant. Après V_E, **Cl^-** est limitant.

5. n_Cl devient négatif après V_E (jusqu'à −0,40 mmol). C'est impossible : une quantité de matière est positive ou nulle. Il faut limiter l'avancement à n_0.

6. Avant V_E : AgCl et NO_3^- (chaque Ag^+ versé donne un AgCl et apporte un NO_3^-, n = $n_{versé}$). Après V_E : AgCl et Na^+ (les deux valent n_0). Spectateurs : **Na^+ et NO_3^-**.

7. On modifie C_B = 0.100. Alors $V_E = n_0 / C_B$ = **4,0 mL** : l'équivalence arrive deux fois plus tôt, et les courbes après V_E ont une pente double.

8. Fonction possible (on teste si le volume versé dépasse le volume équivalent) :

```
def quantites(V):
    n_verse = C_B * V
    if n_verse <= n0:     # avant ou à l'équivalence
        x = n_verse
    else:                 # après l'équivalence
        x = n0
    return n0 - x, n_verse - x, x
```

9. Avant le tracé : n_K = 1.0e-4 * np.ones_like(V). Pour la courbe : plt.plot(V_mL, n_K * 1e3, '--', label='K$^+$ (spectateur)'). La courbe est une droite horizontale à 0,10 mmol.

10. Ajouter après les calculs :

```
lam = {"Na": 5.01, "Cl": 7.63, "Ag": 6.19, "NO3": 7.14}   # mS.m2/mol
c = lambda n: n / (V_A + V) * 1e3      # concentration en mol/m3
sigma = (lam["Na"]*c(n_Na) + lam["Cl"]*c(n_Cl)
         + lam["Ag"]*c(n_Ag) + lam["NO3"]*c(n_NO3))   # mS/m
```

σ diminue avant V_E (dilution, et NO_3^- un peu moins conducteur que Cl^-), passe par un minimum à V_E, puis augmente fortement (Ag^+ et NO_3^- s'accumulent). Les deux parties sont presque des droites si l'on ajoute beaucoup d'eau (dilution négligeable).

Envie d'aller plus loin ?

Retrouvez les ressources de Mademoiselle Physique-Chimie sur

mademoisellephysiquechimie.com

Mademoiselle Physique-Chimie

Cours · Méthodes · Exercices corrigés · Python