

Livre p 49 à 70 – TP associés : TP 3 et 4

RAPPELS :

La **concentration massique** d'un soluté dissous dans une solution est notée C_m ou t et s'exprime en g.L^{-1} .

$$C_m (\text{soluté}) = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad \begin{matrix} \nearrow g \\ \nwarrow L \end{matrix}$$

La **concentration molaire (en quantité de matière)** d'un soluté dissous dans une solution est notée c et s'exprime en mol.L^{-1} .

$$c (\text{soluté}) = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad \begin{matrix} \nearrow \text{mol} \\ \nwarrow L \end{matrix}$$

La **masse volumique** d'une solution ρ est sa masse par unité de volume :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \quad \begin{matrix} \nearrow g \\ \nwarrow L \end{matrix}$$

La **densité** d , **grandeur sans unité**, de la solution est le rapport de sa masse volumique ρ par celle de l'eau ρ_{eau} (ces masses volumiques étant exprimées dans la même unité).

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec } \rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$$

Contexte :

L'Analyse par méthode chimique

A) Principe d'un titrage

Un dosage est une technique qui permet de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce dissoute en solution.

On appelle dosage par titrage, un dosage mettant en jeu une réaction chimique totale, rapide et unique.

Remarque : on doit donc avoir une simple flèche « → » dans l'équation

B) Dispositif de titrage

Lors d'un titrage, le réactif titré dont on cherche à déterminer la concentration réagit avec le réactif titrant de concentration connue. Le réactif titré est mis dans un bêcher ou un erlenmeyer, le réactif titrant dans une burette graduée (Voir schéma plus loin).

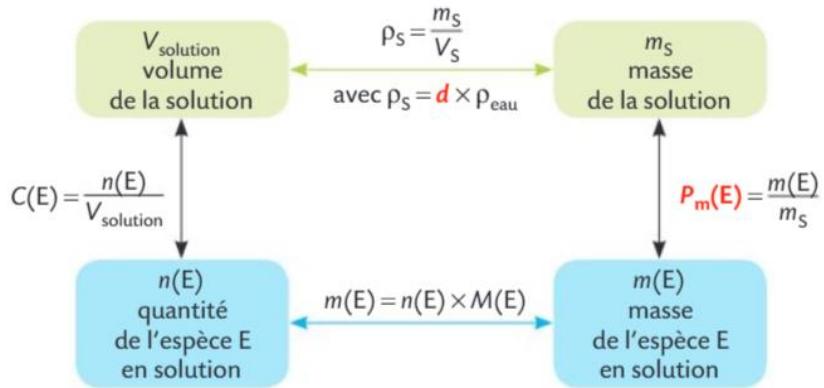
C) Préparation d'une solution titrante : Titre massique

La solution titrante, de concentration connue en réactif titrant, peut être préparée par dilution d'une solution commerciale dont la densité d et le titre massique P_m en réactif titrant sont connus.

Le **titre massique ou pourcentage massique P_m** d'un soluté dans une solution est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution. Il s'exprime en pourcentage et sans unité.

$$P_m (\text{soluté}) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

Rem : Connaissant la densité d'une solution et son titre massique, vous devez être capable d'en déduire sa concentration massique ou molaire.



Exercice 1 (NIVEAU 1) :

Un litre de solution commerciale d'acide chlorhydrique a pour densité $d = 1,1$ et pour titre massique $P = 23\%$. On souhaite calculer sa concentration molaire.

Données : $M(\text{soluté acide}) = 36,5 \text{ g. mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg. L}^{-1}$

1) Calculer, à l'aide de la densité, la masse de la solution.

2) Calculer, à l'aide du titre massique, la masse de soluté acide dans cette solution.

3) Calculer enfin la concentration molaire en acide de cette solution.

D) Equivalence

On considère l'équation de la réaction, support d'un titrage, suivante : $a A + b B \rightarrow c C + d D$ (avec a, b, c et d les coefficients stœchiométriques de l'équation).

On titre un volume V_A de concentration C_A inconnue en espèce A, par une solution titrante de concentration C_B en espèce B connue. Soit V le volume de solution titrante versé, ce volume valant V_E à l'équivalence.

A l'équivalence ($V = V_E$) : les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Les deux réactifs sont alors entièrement consommés.

$$\left. \begin{array}{l} n_0(A) - ax_{\max} = 0 \\ n_E(B) - bx_{\max} = 0 \end{array} \right\} \quad \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \begin{array}{l} n_0(A) : \text{quantité de matière initiale de réactif titré} \\ n_E(B) : \text{quantité de matière de réactif titrant versée à l'équivalence} \end{array}$$

- Avant l'équivalence ($V < V_E$) : le réactif limitant est le réactif titrant.
- Après l'équivalence ($V > V_E$) : le réactif limitant est le réactif titré car il a été totalement consommé, l'ajout de solution titrante ne donne plus lieu à réaction.

Tableau d'avancement de la réaction support du titrage :

		$a A$	+	$b B$	\rightarrow	$c C$	+	$d D$
	$x = 0$	$n_0(A) = C_A \times V_A$		$n(B) = C_B \times V$		0		0
$V < V_E$	x_{\max}	$n_0(A) - a \times x_{\max} > 0$		$n(B) - b \times x_{\max} = 0$		$c \times x_{\max}$		$d \times x_{\max}$
$V = V_E$	x_{\max}	$n_0(A) - a \times x_{\max} = 0$		$n_E(B) - b \times x_{\max} = 0$		$c \times x_{\max}$		$d \times x_{\max}$
$V > V_E$	x_{\max}	$n_0(A) - a \times x_{\max} = 0$		$n(B) - b \times x_{\max} > 0$		$c \times x_{\max}$		$d \times x_{\max}$

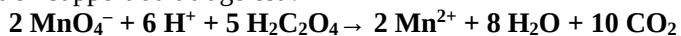
Remarque : En première, nous avons vu des titrages colorimétriques dont l'équivalence est repérée par un changement de couleur du mélange réactionnel.

Exercice 2 (NIVEAU 2) :

On réalise le titrage colorimétrique d'un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{(aq)}$ de concentration inconnue c_1 par une solution aqueuse de permanganate de potassium ($\text{K}^+ \text{(aq)}$, $\text{MnO}_4^- \text{(aq)}$) de concentration $c = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence d'ions H^+ en excès.

L'ion permanganate est violet en solution aqueuse ; c'est la seule espèce colorée mise en jeu.

La réaction support du titrage est :



1) Quels sont les réactifs titrant et titré ?

2) Comment visualise-t-on l'équivalence pour ce titrage ? Expliquer.

3) A partir de la relation à l'équivalence, calculer la concentration c_1 en acide oxalique pour un volume $V_E = 12,1 \text{ mL}$.

II Méthodes de suivi d'un titrage

Titrage pH-métrique	Titrage conductimétrique	
La réaction support du titrage est une réaction acide-base .	La réaction support du titrage fait intervenir des ions .	
Montage expérimental		
Un pH-mètre associé à une sonde de pH est placé dans la solution titrée et affiche le pH.	Un conductimètre associé à une cellule de conductimétrie affiche la conductivité σ .	
Détermination du volume équivalent V_E		
La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ doit présenter un saut de pH à l'équivalence.	La courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ est constituée de deux segments de droite. Il y a une rupture de pente à l'équivalence.	
Les coordonnées (V_E ; pH_E) du point équivalent E sont déterminées par la méthode des tangentes ou la méthode de la courbe dérivée .	Le point d'intersection des deux segments de droites permet de repérer le point équivalent E du titrage.	
Méthode des tangentes 	Méthode de la dérivée 	

Point méthode : Comment déterminer le volume équivalent V_E lors d'un titrage pH-métrique ?

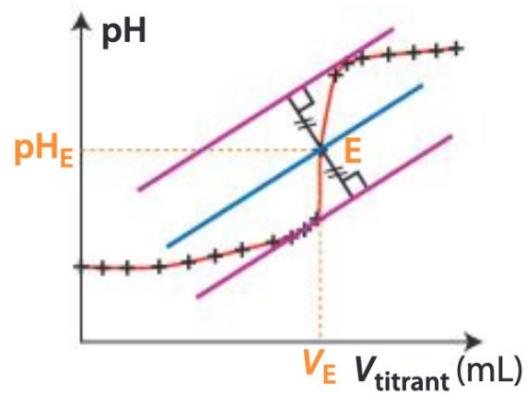
1) La méthode des tangentes parallèles (à la main)

- On trace deux tangentes à la courbe, parallèles et placées de part et d'autre du saut de pH.
- On trace ensuite la droite parallèle et équidistante à ces deux tangentes. Cette droite coupe la courbe au point équivalent E et on lit la valeur de V_E en abscisse.

Tutoriel vidéo :



Méthode des tangentes

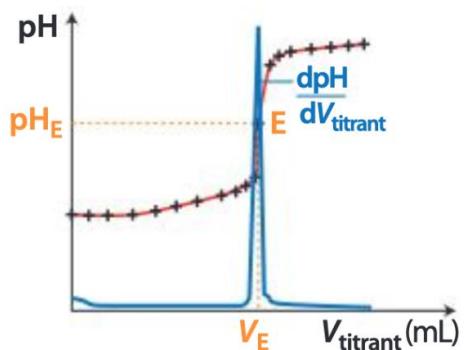


2) La méthode de la courbe dérivée, $\frac{dpH}{dV_{\text{titrant}}} = f(V_{\text{titrant}})$ (ordinateur)

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$ est maximum au point équivalent. Or ce coefficient directeur est égal à la valeur de la dérivée de pH par rapport à V_{titrant} notée $\frac{dpH}{dV_{\text{titrant}}}$

Donc à l'équivalence, la courbe dérivée passe par un extremum dont l'abscisse est V_E .

Méthode de la dérivée

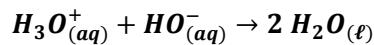


Rem : Ces deux techniques permettent également de déterminer le pH à l'équivalence noté pH_E

III Interpréter la courbe d'un titrage conductimétrique

A SAVOIR-FAIRE !

Exemple : On verse une solution d'hydroxyde de sodium dans le but de titrer une solution d'acide chlorhydrique. L'équation de la réaction support du titrage est :



Dispositif sans la sonde	Courbe de titrage $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$	Conductivités molaires ioniques										
 $\left[\begin{array}{l} Na^+(aq) \\ + \\ HO^-(aq) \end{array} \right]$ $\left[\begin{array}{l} H_3O^+(aq) \\ + \\ Cl^-(aq) \end{array} \right]$		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ion</th><th>λ (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na^+</td><td>5,0</td></tr> <tr> <td>HO^-</td><td>19,9</td></tr> <tr> <td>H_3O^+</td><td>35,0</td></tr> <tr> <td>Cl^-</td><td>7,6</td></tr> </tbody> </table>	Ion	λ (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	Na^+	5,0	HO^-	19,9	H_3O^+	35,0	Cl^-	7,6
Ion	λ (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)											
Na^+	5,0											
HO^-	19,9											
H_3O^+	35,0											
Cl^-	7,6											

	Evolution des quantités de matière des ions en présence			
Ions	Avant l'équivalence ($V < V_E$)		Après l'équivalence ($V > V_E$)	
Na^+	Ion spectateur versé : il est ajouté dans le bêcher, mais ne réagit pas	↗	Ion spectateur versé : il est ajouté dans le bêcher, mais ne réagit pas	↗
HO^-	Chaque ion versé dans le bêcher réagit avec un ion oxonium	0	Les ions HO^- sont ajoutés, mais ne réagissent plus, du fait de la consommation des ions oxonium	↗
H_3O^+	Les ions H_3O^+ réagissent avec les ions HO^- versés	↘	Tous les ions oxonium sont consommés	0
Cl^-	Ion spectateur contenu dans le bêcher : il ne réagit pas	=	Ion spectateur contenu dans le bêcher : il ne réagit pas	=

- **Avant l'équivalence**, la conductivité du mélange décroît, car un ion H_3O^+ est remplacé par un ion Na^+ de conductivité molaire ionique plus faible ($\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$). **La courbe de titrage est donc une droite de pente négative.**
- **Après l'équivalence**, la conductivité du mélange augmente car les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans le bêcher : **la courbe de titrage est une droite de pente positive.**

A SAVOIR / SAVOIR FAIRE

- **Déterminer** la concentration en soluté apporté d'une solution, son titre massique et sa densité étant fournis.
 - **Établir** la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.

- **Exploiter** un titrage pour **déterminer** une quantité de matière, une concentration ou une masse.
 - Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, **justifier qualitativement** l'évolution de la pente de la courbe à l'aide de données sur les conductivités ioniques molaires.

ECE :

- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.
 - Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.
 - Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.

Capacité mathématique :

- Représenter, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution des quantités de matière des espèces en fonction du volume de solution titrante versé.

VERIFIEZ SES CONNAISSANCES ET COMPETENCES : QCM page 59 + exercices résolus n° 1 et 2 pages 60-61

PREPARER LE CONTROLE : Refaire les exercices corrigés en classe (NIVEAU 1 : 5 et 6 p 62 ; NIVEAU 2 : 3, 9, 11 et 13 p 62 à 64 ; NIVEAU 3 : 21 p 66 et exercices type bac).

Pour APPRENDRE / REVISER autrement : (Paul Olivier – Youtube)

