

CH C3 - Analyse par des méthodes chimiques

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière

1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

C) Analyser un système par des méthodes chimiques

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Titre massique et densité d'une solution.</p> <p>Titrage avec suivi pH-métrique. Titration avec suivi conductimétrique.</p>	<p><i>Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.</i></p> <p>Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.</p> <p>Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.</p> <p>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.</p> <p><i>Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.</i></p> <p>Capacité numérique : 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.</p>

CH C3 - Analyse par des méthodes chimiques

1. Titre massique et densité

1.1. Définition

Le **titre massique** w , appelé aussi fraction massique est le rapport de la masse de soluté par la masse de solution :

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

w n'a pas d'unité et s'exprime en %.

Exemple : L'acide chlorhydrique vendu dans le commerce est généralement à 23%. Cela signifie donc que sur 100 g de solution il y a 23 g de chlorure d'hydrogène.

1.2. Lien avec la densité

Il faut avant tout se souvenir des formules de base :

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\rho_{\text{corps}} = \frac{m_{\text{corps}}}{V_{\text{corps}}}$$

$$c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$$c_m = C \times M$$

Avec : d : densité (sans unité)

ρ_x : masse volumique de x (en g.L^{-1})

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau = $1\,000\text{ g.L}^{-1} = 1,0\text{ g.mL}^{-1} = 1\,000\text{ kg.m}^{-3}$

m_x : masse de x (en g)

V_x : volume de x (en L)

c_m : concentration en masse (en g.L^{-1}) aussi appelée concentration massique

C : concentration en quantité de matière (en mol.L^{-1}) aussi appelée concentration molaire

M : masse molaire (en g.mol^{-1})

Ainsi on voit que $m_{\text{soluté}} = c_m \times V_{\text{solution}}$ et que $m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}$

Donc : $w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{c_m \times V_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}}} = \frac{c_m}{\rho_{\text{solution}}}$

Enfin on a : $\rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}}$ donc : $w = \frac{c_m}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{c_m}{d \times \rho_{\text{eau}}}$

D'où la concentration massique du soluté : $c_m = w \times d \times \rho_{\text{eau}}$

Et la concentration molaire (concentration en quantité de matière) : $C = w \times d \times \rho_{\text{eau}} / M$

Exemple : On utilise un détachant vendu dans le commerce : l'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac NH_3) à 13,0 % dont la densité est de 0,984.
Sa concentration massique est alors : $c_m(\text{NH}_3) = 0,13 \times 0,984 \times 1\,000 = 128\text{ g.L}^{-1}$.
Sa concentration molaire est donc : $C = 128 / 17,0 = 7,53\text{ mol.L}^{-1}$.

Savoir faire la démonstration

1.3. Réaliser une solution

Pour préparer une solution de concentration donnée à partir de la solution commerciale on peut suivre la méthode suivante :

- 🧪 Relever les indications utiles sur l'étiquette de la solution commerciale (titre massique, densité) ;
- 🧪 Calculer la concentration en soluté de la solution commerciale (formules et démonstration au 1.2.) ;
- 🧪 Relever les données de l'énoncé (concentration et volume de la solution à préparer) ;
- 🧪 Déterminer le volume de solution commerciale à prélever pour réaliser la dilution (formule de la dilution $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère à prélever}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$).

Pour la suite, il faut maîtriser les compétences expérimentales (voir TP 4 – Préparation d'une solution et titrage conductimétrique).

2. Le titrage (rappels de 1^{ère})

En 1^{ère} nous avons vu le titrage colorimétrique, cette année nous allons en étudier deux autres : le titrage conductimétrique et le titrage pH-métrique. Cette partie rappelle les principes généraux de tous les titrages.

2.1. Principe général

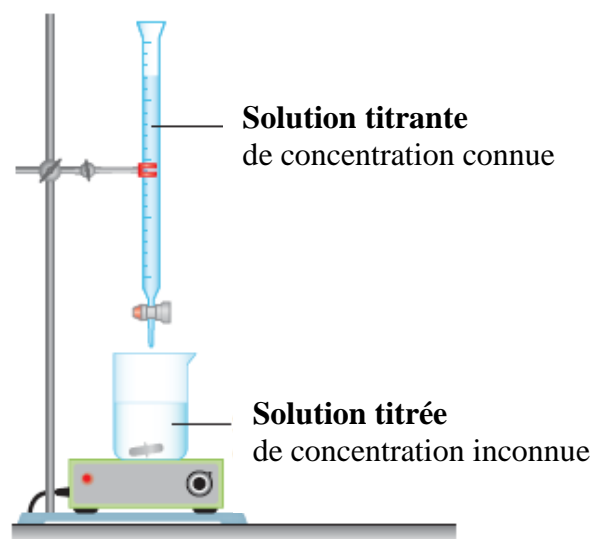
Le but d'un titrage est de déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un volume donné par transformation chimique.

Pour cela on réalise le montage ci-contre :

On prélève un volume précis (appelé prise d'essai) de la solution dont on veut déterminer la quantité de matière d'une espèce (appelée réactif titré).

On ajoute ensuite à l'aide d'une burette une solution contenant une espèce qui va réagir avec la précédente (appelée réactif titrant).

La **réaction** entre ces deux espèces doit être **totale, rapide et spécifique**.



2.2. Du côté des espèces

L'**équivalence du titrage** est l'instant précis où le réactif titré est entièrement consommé. A l'équivalence le réactif titré et le réactif titrant sont donc dans les proportions stœchiométriques et c'est à ce moment précis qu'il y a **changement du réactif limitant**.

Le volume de réactif titrant versé (appelé **volume d'équivalence V_E**) permet de déterminer la quantité de matière de l'espèce titrée.

En effet, considérant que :

- l'espèce A est le réactif titré,
- l'espèce B est le réactif titrant,
- la prise d'essai est V_A ,

- le volume versé du réactif titrant est V_E ,
- c_B est la concentration de l'espèce titrante,
- l'équation de réaction est : $a.A + b.B \rightarrow c.C + d.D$

alors à l'équivalence on a : $\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_{\text{versé}}(B)}{b} = \frac{c_B \cdot V_E}{b}$ puisque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, ce qui nous permet de déterminer la quantité de matière $n_i(A)$ de l'espèce A.

Remarques :

- Bien souvent on désire connaître la concentration c_A inconnue de l'espèce titrée. On la détermine simplement par la prise d'essai puisque $c_A = \frac{n_i(A)}{V_A}$.
- Par ailleurs dans le cas où les coefficients stœchiométriques sont les mêmes ($a=b$) on obtient une relation simplifiée : $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$.

Modélisation :

Il est possible de prévoir l'évolution du système grâce à un tableau d'avancement. En effet, ce dernier donne la composition du système chimique à tout instant en fonction de l'avancement x de la réaction.

On peut alors représenter l'évolution des quantités de matières des espèces ([voir activité numérique : Evolution des quantités de matière lors d'un titrage](#)).

3. Le titrage pH-métrique

3.1. Principe

On désire titrer un acide par une base ou inversement grâce à une réaction acido-basique ([voir CH 1 - Les transformations acide-base](#)).

Dans la pratique on utilise couramment une solution d'**acide chlorhydrique** ($H_3O^+ + Cl^-$) pour titrer une base et une solution de **soude** (**hydroxyde de sodium** : $Na^+ + HO^-$) pour titrer un acide.

3.2. Courbe de titrage

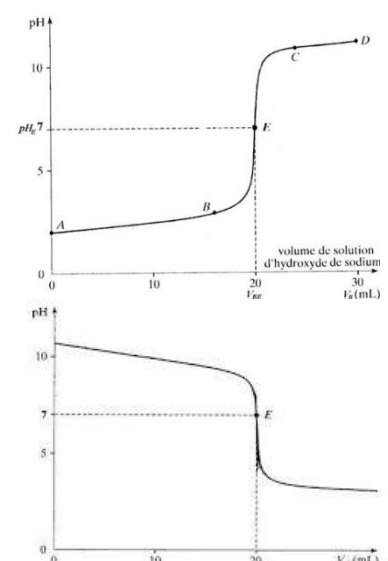
Pour déterminer l'équivalence on trace la courbe du pH en fonction du volume de solution titrante versée. Il apparaît un **saut de pH** montant pour le titrage d'un acide et descendant pour le titrage d'une base.

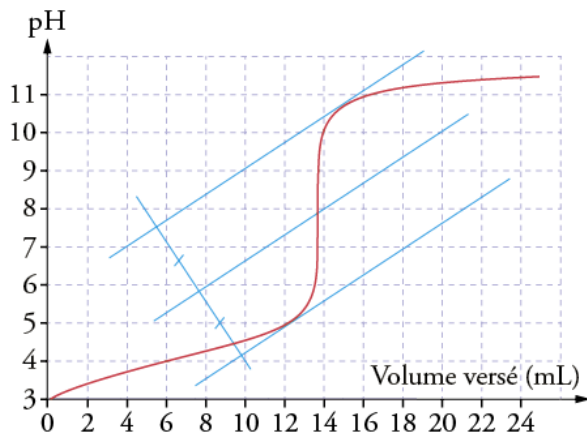
On ajoute la solution titrante tous les mL sauf autour du saut où l'on ressert les mesures à tous les 0,2 mL.

Deux méthodes sont alors possibles pour trouver le point d'inflexion (point où le changement de courbure est le plus important) qui nous donnera la valeur de V_E :

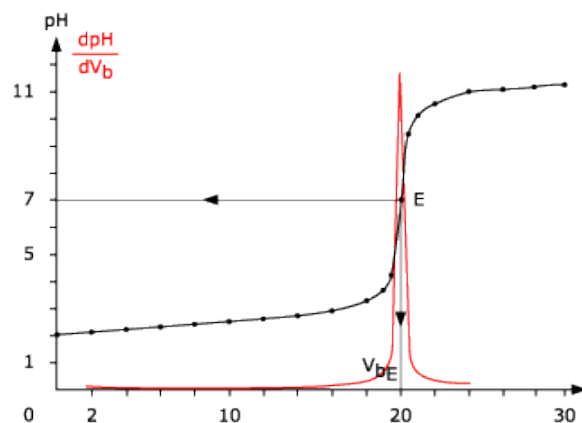
- la méthode de la dérivée ;
- la méthode des tangentes.

[Voir TP 3 – Titrage pH-métrique.](#)





Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée

3.3. Utilisation d'un indicateur coloré

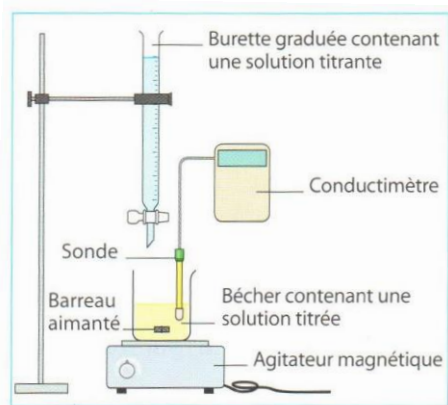
Un indicateur coloré a des propriétés acido-basiques (couple $\text{IndH} / \text{Ind}^-$). On l'ajoute en très petite quantité (2 gouttes) pour ne pas fausser le titrage. On le choisit pour que sa zone de virage corresponde au saut de pH.

Remarque :

Contrairement à la mesure du pH, le changement de couleur donne le volume à l'équivalence V_E , on arrête alors le titrage.

4. Le titrage conductimétrique

4.1. Principe



Dans un titrage conductimétrique, on suit l'évolution de la **conductivité** de la solution en fonction du volume de solution titrante versée.

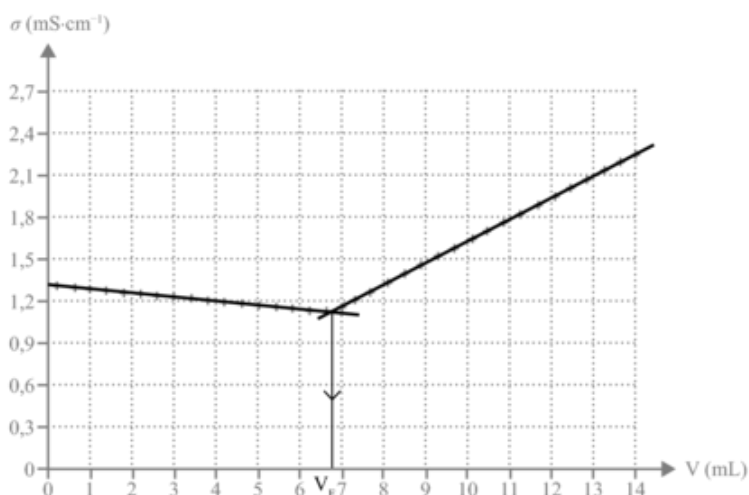
La conductivité dépend de la concentration des ions présents et donc du volume total de solution.

Ainsi, pour que le volume de solution titrante ajouté soit négligeable devant le volume total, on travaille avec un grand volume de solution titrée en ajoutant par exemple de l'eau distillée. On limite ainsi le facteur de dilution.

4.2. Courbe de titrage

La courbe de titrage présente des portions de droite. **L'équivalence est repérée par le changement de pente de la courbe.**

Voir TP 4 – Préparation d'une solution et titrage conductimétrique.

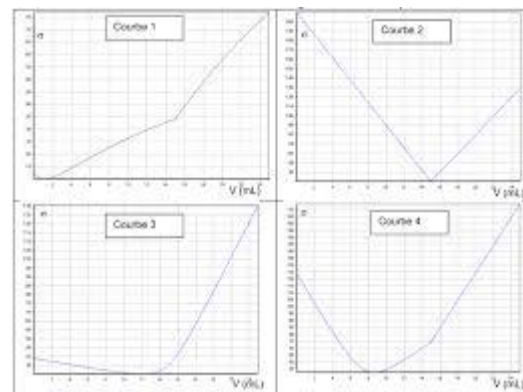


4.3. Allure des courbes

Différentes allures de courbes sont possibles. En effet, les pentes des portions de droite dépendent des conductivités molaires ioniques des espèces présentes.

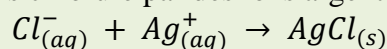
Par ailleurs, il faut prendre en compte toutes les espèces ioniques, donc **même les ions spectateurs**.

En faisant un bilan de l'évolution des espèces présentes avant et après l'équivalence et en prenant en compte les conductivités molaires des espèces, on peut prévoir qualitativement les pentes des courbes.



Bac S 2014 Pondichéry

Exemple : Soit le titrage des ions chlorure par des ions argent dont l'équation de titrage est :



Avant l'équivalence, chaque ion Ag^+ versé va réagir avec un ion Cl^- présent dans le bécher. La population d'ions Ag^+ reste donc à 0 tandis que celle des ions Cl^- diminue.

Après l'équivalence, chaque ion Ag^+ versé ne réagit plus, il n'y a plus d'ions Cl^- . La population d'ions Ag^+ augmente donc tandis que celle des ions Cl^- est à 0.

Par ailleurs, chaque ion Ag^+ versé entraîne avec lui un ion NO_3^- . Il n'arrive rien aux ions Na^+ présents dans le bécher. La population d'ions Na^+ reste donc la même pendant tout le titrage tandis que celle des ions NO_3^- augmente.

Ce qui peut être résumé dans un tableau :

Espèce	Ag^+	Cl^-	NO_3^-	Na^+
Avant l'équivalence	0	↓	↑	→
Après l'équivalence	↑	0	↑	→

Après l'équivalence il n'y a pas d'ambiguïté car le bilan montre que les espèces ioniques augmentent donc il apparaîtra une pente positive.

Par contre avant l'équivalence on ne peut pas encore conclure car une espèce diminue mais une autre augmente, il faut alors prendre en compte les conductivités molaires ioniques :

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

On a $\lambda_{\text{Cl}^-} > \lambda_{\text{NO}_3^-}$ ainsi la conductivité diminue plus qu'elle n'augmente, mais pas de grand-chose, donc il apparaîtra une pente à peine négative.

D'où une allure de courbes sous cette forme :

