

Chapitre 3 : Analyse d'un système chimique par des méthodes CHIMIQUES

Introduction : Tous les produits destinés à la consommation humaine doivent subir régulièrement des contrôles qui vérifient leur composition : le dosage reste la manière la plus simple et la plus rapide pour déterminer une concentration d'ions , par exemple.

1. Titre massique et densité

1.1. Masse volumique et densité d'une solution

La masse volumique ρ d'une espèce chimique est le rapport de la masse de la solution m sur le volume V de la solution :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ : masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

m : masse (kg)

V : volume (m^3)

On peut utiliser d'autres unités comme $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A retenir : La masse volumique de l'eau pure est $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 1,000 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 1,000 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

La densité d d'une solution de masse volumique ρ est définie par

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{C'est une grandeur sans dimension.}$$

Exemple : la masse volumique ρ de l'eau de la mer Méditerranée est en moyenne de $1030 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.2. Titre massique d'une solution

Le titre massique w , également nommé pourcentage massique ou fraction massique, est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution. C'est une grandeur sans dimension.

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

Il est exprimé en pourcentage lorsque la masse de solution considérée est 100 g.

Exemple : dans le commerce on trouve de l'acide chlorhydrique à 37 %, son titre massique est alors

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{37}{100} = 0,37.$$

Cela signifie que dans 100 g de cette solution on a 37 g de chlorure d'hydrogène (HCl) et 63 g d'eau.

1.3. Lien entre concentration en quantité de matière, titre massique et densité

Certaines solutions achetées dans le commerce n'indiquent pas la concentration en quantité de matière.

Les seules indications données sont le nom, la densité, le titre massique et parfois la formule du soluté.



Danger

Formule: HCl

Poids moléculaire: 36,46 g/mol

Point d'ébullition: 110 °C (1013 hPa)

Point de fusion: -30 °C

Densité: 1,18 (20 °C)

Température de stockage: Température ambiante



Pour préparer, par dilution, une solution de concentration C_f en quantité de matière donnée, il faut donc d'abord déterminer la concentration en quantité de matière C_m de la solution commerciale.

Exemple : on dispose d'une solution d'acide chlorhydrique à 37 % en masse de densité $d = 1,18$. Indiquer comment préparer 500 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière $C_f = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Dosage par titrage

2.1. Généralités

→ Principe :

Le **dosage par titrage** (ou plus simplement un **titrage**) est une technique de dosage mettant en jeu **une réaction chimique** appelée **réaction support du dosage**.

Cette réaction chimique doit être impérativement :

- **Rapide**
- **Totale**
- **Unique**

→ Un titrage nécessite donc :

- Une **solution à titrer** qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration.
- Une **solution titrante** qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.

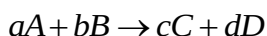
→ L'équivalence :

Lors d'un dosage par titrage on cherche à déterminer l'**équivalence**, c'est-à-dire la valeur du **volume minimal de solution titrante versée** pour que l'espèce à titrer soit entièrement consommée.

A l'équivalence d'un dosage, les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

→ Quantités de matière :

On considère la réaction de dosage suivante :



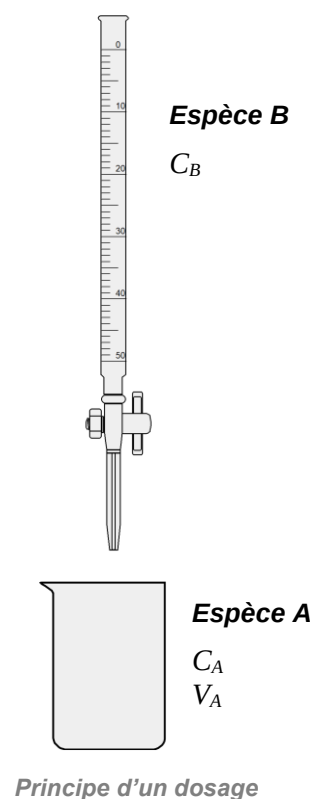
avec A le réactif initialement présent dans le bécher.

A l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs est alors :

$$\frac{1}{a} n_A = \frac{1}{b} n_B$$

→ Exercice :

- Soit V_{EQ} le volume de l'espèce B versé avec la burette pour obtenir l'équivalence du dosage. Déterminer l'expression permettant de calculer la concentration de l'espèce A du bécher en supposant que le volume V_A est connu.
- On dose un volume $V_{Fe} = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions ferreux Fe^{2+} avec une solution titrante de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $C_{perm} = 0,050 \text{ mol/L}$. Sachant qu'à l'équivalence le volume de permanganate de potassium versé est $V_{perm} = 15,7 \text{ mL}$, montrer que la concentration en ions ferreux de la solution à titrer est égale à $0,20 \text{ mol/L}$.



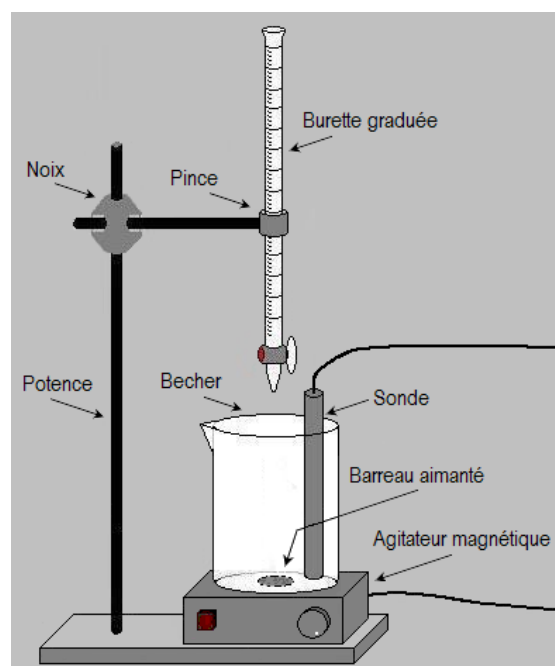
→ Remarque : Lors d'un dosage d'un acide fort par une base forte (ou réciproquement), la réaction support du dosage s'écrit : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$

2.2. Titrage pH-métrique

On peut effectuer un titrage pH-métrique (fait à l'aide d'un pH-mètre) si l'on cherche à **doser un acide ou une base**.

→ Méthode :

- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce acide ou basique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde d'un pH-mètre dans le bécher en ajoutant de l'eau distillée si besoin de manière à ce que la sonde trempe suffisamment dans la solution.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur du pH mesurée par le pH-mètre.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe $pH = f(V)$.



Pour finir, à l'aide de la méthode des tangentes (voir ci-dessous), on détermine le volume V_{eq} de solution titrante ajoutée lors de l'équivalence du dosage (le pH_{eq} permet juste de confirmer le dosage).

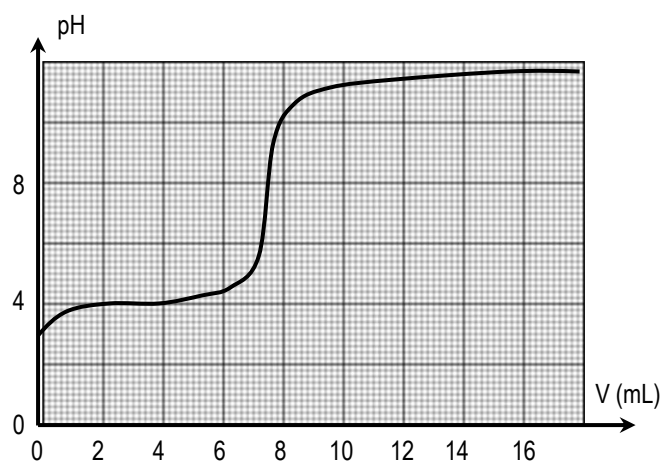
→ Remarque :

- Dosage acide Fort/ base Forte : à l'équivalence, il ne reste que de l'eau dans le milieu réactionnel : $pH = 7$
- Dosage acide faible / base faible : à l'équivalence il ne reste qu'une espèce basique et de l'eau , $pH > 7$
- Si l'acquisition des valeurs du pH est informatisée, on peut aussi utiliser la méthode de la dérivée voir ci-dessous) pour déterminer le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

→ Détermination de l'équivalence :

• Méthode des tangentes :

- On trace une tangente à la courbe dans la partie incurvée placée avant le saut de pH .
- On trace une nouvelle tangente à la courbe dans la partie incurvée après le saut de pH et parallèle à la première tangente.
- On trace la droite parallèle aux tangentes et équidistantes à ces deux tangentes.
- L'intersection de cette droite avec la courbe donne le point d'équivalence dont l'abscisse correspond au volume de solution titrante versé à l'équivalence du dosage (V_{eq}).

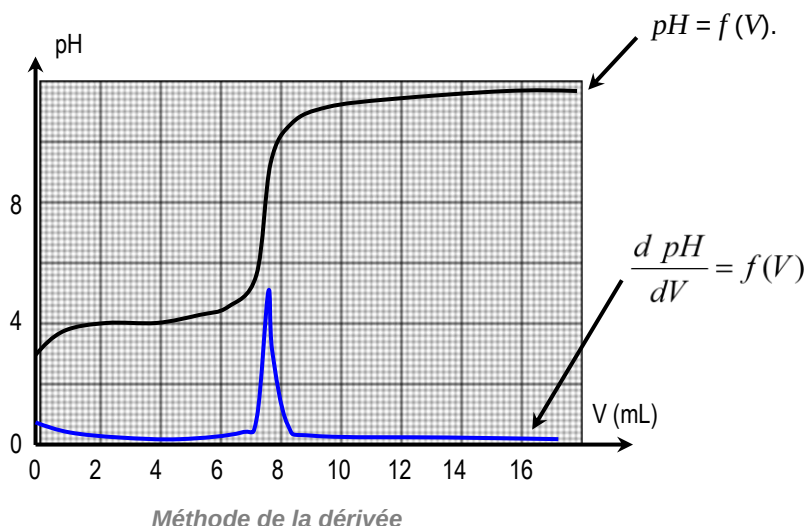


Méthode des tangentes

➤ Questions :

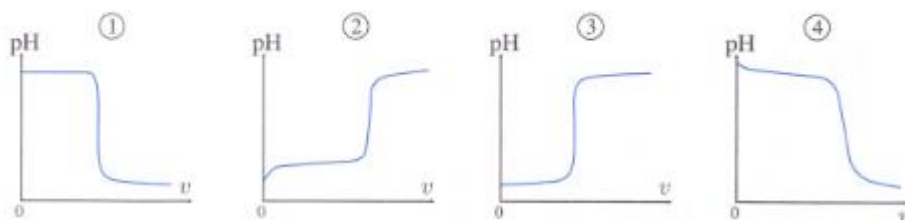
- En analysant la courbe $pH = f(V)$ ci-dessus, définir si l'espèce dosée notée A initialement présente dans le becher est un acide ou une base.
- Déterminer à l'aide de la méthode des tangentes le volume de la solution titrante (contenant l'espèce notée B) versée à l'équivalence de ce dosage.
- Sachant que la concentration de la solution titrante est $C_B = 0,020 \text{ mol/L}$ et qu'on a placé $10,0 \text{ mL}$ de l'espèce A dans le becher avant le dosage, calculer la quantité de A initialement introduite.
- En déduire la concentration de l'espèce A dans la solution à titrer.

- **Méthode de la dérivée** $\frac{d\text{pH}}{dV} = f(V)$:
 - On trace à l'aide de l'ordinateur la courbe $\text{pH} = f(V)$.
 - On trace ensuite la dérivée de la fonction $\text{pH} = f(V)$.
 - **L'abscisse du pic vertical de la fonction $\frac{d\text{pH}}{dV} = f(V)$ correspond à l'abscisse du point d'équivalence.**



Exercice 1:

- 1** Laquelle des courbes ci-dessous représente le dosage d'une base faible par un acide fort ?

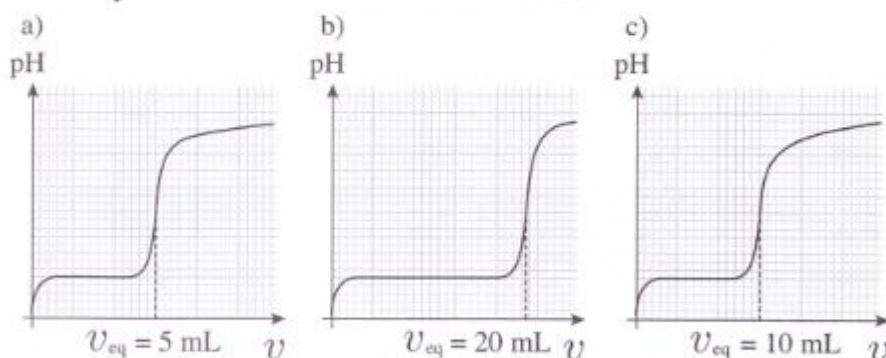


- 2** La zone de virage de l'hélianthine est 3,1—4,4. Cet indicateur coloré est adapté au :
- dosage d'un acide faible par une base forte.
 - dosage d'une base faible par un acide fort.
 - dosage d'un acide fort par une base forte.
- 3** Si on rajoute 10 mL d'eau distillée à 50 mL d'une solution tampon de $\text{pH} = 3,5$, son pH :
- ☐ a augmente ☐ b baisse ☐ c reste constant

- 4 Le volume équivalent d'un dosage de 20 mL d'acide éthanóïque par une solution de soude de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $v_{eq} = 19 \text{ mL}$. Sans faire de calculs, indiquer quelle est la concentration de la solution initiale d'acide éthanóïque.

☐ a) $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ☐ b) $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ☐ c) $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 5 On représente ci-dessous les courbes de titrage de solutions d'un acide A par une base forte de concentration $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Classifier les solutions par ordre de concentration croissante.



S'agit-il d'un acide fort ou faible ?

- 6 À l'équivalence :

☐ a) Le pH est égal au pK_a .

☐ b) Le réactif titrant et le réactif titré sont dans les proportions stœchiométriques.

☐ c) Le pH est égal à 7.

☐ d) Le volume de réactif titrant ajouté est égal au volume initial de la solution.

- 7 On dose une solution d'un acide faible AH, de concentration c_0 , de $pK_a = 4$, avec de la soude. À un certain moment du titrage, avant l'équivalence, le pH de la solution titrée est égal à 4. Que vaut à ce moment la concentration [AH] de la forme acide ?

☐ a) 0 ☐ b) c_0 ☐ c) $c_0/4$ ☐ d) $c_0/2$

- 8 On se propose de titrer une solution S d'acide faible. On prélève 100 mL de la solution S, et au titrage on trouve un volume équivalent de 22 mL. Si on avait prélevé 200 mL de la solution S, quel volume équivalent aurait-on trouvé ?

☐ a) 11 mL ☐ b) 22 mL ☐ c) 33 mL ☐ d) 44 mL

- 9 On titre 100 mL d'une solution S d'acide chlorhydrique par de la soude de concentration $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve un volume équivalent de 10 mL. Sans poser les calculs, indiquer quelle est la concentration de la solution S :

☐ a) $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ☐ b) $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

☐ c) 1 mol.L^{-1} ☐ d) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

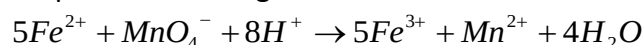
☐ e) On n'a pas assez d'informations pour la déterminer

2.3 Titrage colorimétrique

Lors d'un dosage colorimétrique, un changement de teinte du milieu réactionnel indique l'instant de l'équivalence du dosage. Il faut déterminer le volume de solution titrante à verser à la goutte près : le changement de couleur se fait en ajoutant une seule goutte de solution titrante.

→ Exemple 1 :

On dose une solution de permanganate de potassium à l'aide d'une solution titrante d'ions ferreux dans la burette. L'équation du dosage est :



Questions :

- Quelle est la couleur de la solution du bécher avant le dosage. Justifier.
 - Comment évolue la teinte durant le dosage. Justifier.
 - Qu'observe-t-on à l'équivalence du dosage ?
 - Pourquoi est-il important de stopper l'ajout de solution titrante dès la première goutte où l'on observe le changement de teinte ?
- Lorsque les réactifs du dosage sont tous les 2 incolores, on peut effectuer un titrage colorimétrique en utilisant un **indicateur coloré** : on utilisera cette année des indicateurs colorés acido-basiques : il s'agit d'une solution d'acide faible dont les 2 espèces conjuguées ont des teintes différentes.
- Exemple du BBT : si $\text{pH} < 6$: teinte ACIDE jaune
 Si $6 < \text{pH} < 8$: zone de virage
 Si $\text{pH} > 8$: teinte basique BLEUE
- **Pour que l'indicateur soit adapté au dosage, le pH éq doit se trouver dans la zone de virage.**
- Le « saut de pH », doit de plus, être le plus vertical possible, pour qu'en ajoutant $\Delta V =$ une seule goutte de solution titrante, on ait ΔpH qui dépasse la zone de virage .

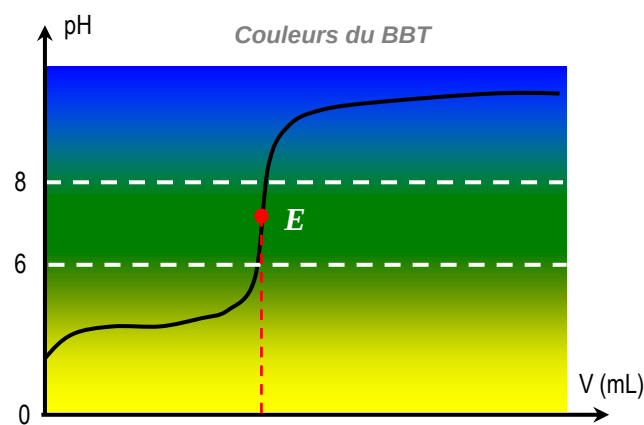
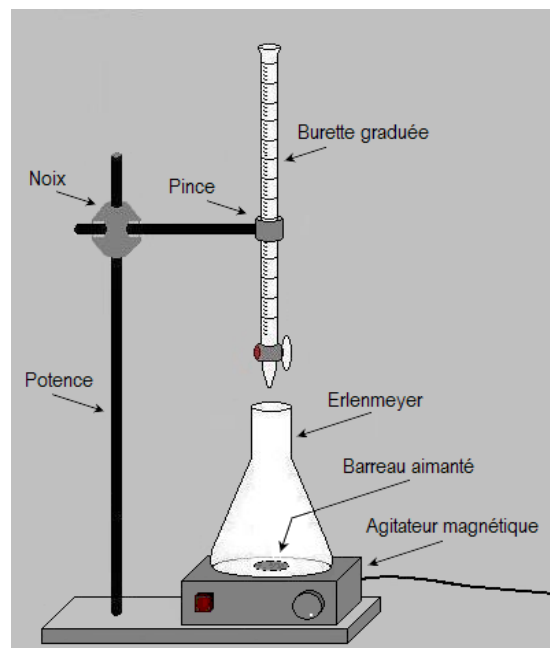
Exemple 2 :

On dose une solution aqueuse d'acide éthanoïque avec une solution titrante de soude. On place 10,0 mL d'acide éthanoïque dans un erlenmeyer et on y ajoute quelques gouttes de BBT.

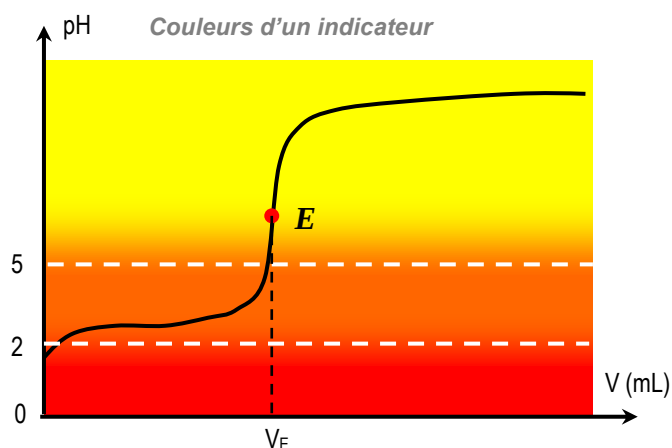
Questions :

- Quelle est la couleur initiale de la solution dans l'erlenmeyer ?

La courbe ci-dessus donne l'évolution théorique du pH dans l'erlenmeyer en fonction du volume de soude versée ainsi que l'évolution de la couleur de la solution due aux quelques gouttes de BBT ajoutées.



- Sachant que E correspond au point d'équivalence, comment doit-on procéder pour déterminer l'équivalence de ce dosage ?
- Montrer à l'aide du graphe que le point d'équivalence se détermine très précisément avec cette méthode.
- Montrer à l'aide du graphe que le point d'équivalence se détermine très précisément avec cette méthode.
- Que représente la zone verte pour le BBT ?
- Charles utilise un autre indicateur coloré pour faire ce dosage. La couleur de cet autre indicateur coloré en fonction du pH est donnée sur le graphe ci-contre. Comment Charles doit-il procéder pour déterminer l'équivalence de son dosage ?
- Conclure ci-dessous :

**Exercice 2:****16 Bac** Titrage colorimétrique d'une eau oxygénée**COMPÉTENCES** Effectuer un calcul ; raisonner.

On souhaite déterminer la concentration C_0 en peroxyde d'hydrogène d'une solution commerciale d'eau oxygénée.

La réaction entre les ions permanganate $MnO_4^-(aq)$ et le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$, appartenant aux couples oxydant/réducteur $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ et $O_2(g)/H_2O_2(aq)$, sert de support au titrage.

On dilue 10 fois la solution commerciale S_0 : on obtient une solution S_1 . On titre un volume $V_1 = 10,0$ mL de la solution S_1 par une solution S_2 de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 0,020$ mol $\cdot$ L $^{-1}$.

Le volume équivalent est $V_E = 17,6$ mL.

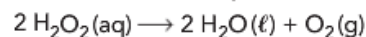
- Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Sachant que l'ion $MnO_4^-(aq)$ est violet et qu'il est la seule espèce colorée du système étudié, comment repère-t-on visuellement l'équivalence du titrage ?

3. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir l'expression de la concentration C_1 en peroxyde d'hydrogène de la solution S_1 .

4. Calculer la valeur des concentrations C_1 et C_0 .

5. Calculer la quantité de peroxyde d'hydrogène $n_0(H_2O_2)$ présente dans un litre de solution commerciale S_0 .

L'eau oxygénée étudiée est dite « à 10 volumes » : cela signifie qu'un litre de cette solution peut libérer 10 L de dioxygène selon la réaction d'équation :



6. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, calculer la quantité maximale $n_{\max}(O_2)$ de dioxygène libéré par litre de solution S_0 .

7. Dans les conditions de l'expérience, une mole de dioxygène occupe un volume égal à 22,4 L. En déduire le volume de dioxygène maximal $V_{\max}(O_2)$ libéré par un litre de solution S_0 .

8. Comparer ce résultat à la valeur indiquée par le fabricant en faisant un calcul d'incertitude relative.

2.4 Titrage conductimétrique

Un titrage conductimétrique ne peut être effectué que si la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

→ Rappels :

• **Loi de Kohlrausch :**

$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

σ : conductivité en $S \cdot m^{-1}$

λ : conductivité ionique molaire en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$[X]$: concentration ionique en $mol \cdot m^{-3}$

• **Conductance :**

$$G = K \times \sigma$$

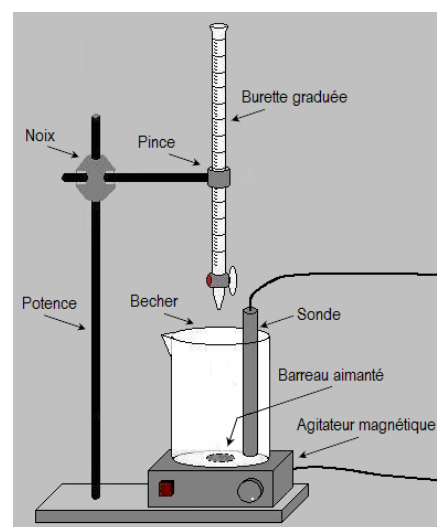
G : conductance en S

σ : conductivité en $S \cdot m^{-1}$

K : constante de cellule en m

→ Méthode :

- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce chimique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde conductimétrique dans le bécher.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur de la conductance (ou de la conductivité) relevée par le conductimètre.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe $G = f(V)$ ou la courbe $\sigma = f(V)$.
- Pour finir, on détermine l'équivalence du dosage en recherchant le point d'intersection des deux droites qui modélisent l'allure de la courbe obtenue.

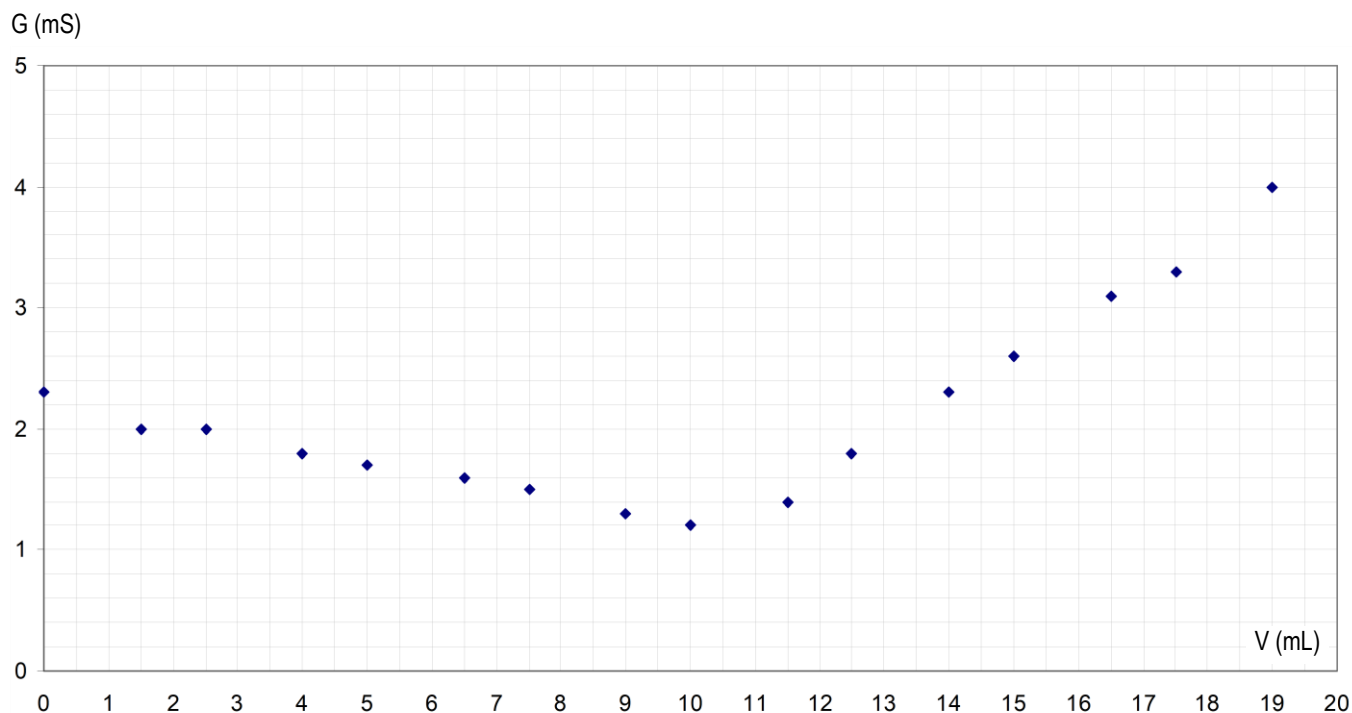


→ Exemple :

On dose un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution S_0 de nitrate d'argent à l'aide d'une solution titrante S_1 de chlorure de sodium de concentration $C_1 = 40,0 \text{ mmol/L}$. On relève alors régulièrement la valeur de la conductance G de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution titrante et on place les points obtenus sur un graphe.

Données :

Ion	$\lambda \text{ (} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \text{) à } 25^\circ C$
Na^+	$5,01 \cdot 10^{-3}$
OH^-	$19,9 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$7,63 \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$7,14 \cdot 10^{-3}$
Ag^+	$6,20 \cdot 10^{-3}$



- Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage.
- Pourquoi une telle réaction se doit d'être athermique ?
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence qui caractérise ce dosage.
- En déduire la concentration C_0 de la solution de nitrate d'argent dosée.

Pour aller plus loin ...

- Citer toutes les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence.
- A l'aide du tableau des conductivités ioniques molaires et de l'équation bilan de la réaction du titrage justifier la pente de la droite avant le point d'équivalence.
- Même question avec la pente de la droite après l'équivalence.

Exercice 3:

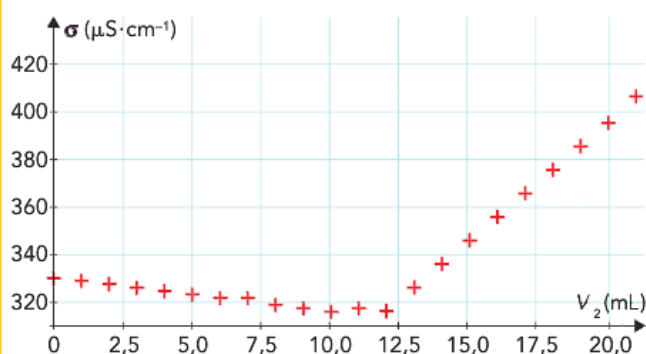
19 Bac Dosage des ions chlorure dans un lait

COMPÉTENCES Exploiter un graphe ; raisonner ; argumenter.

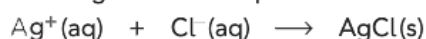
Une inflammation des mamelles des vaches rend le lait impropre à la consommation. Or cette inflammation se traduit par une augmentation de la concentration en ions sodium Na^+ (aq) et chlorure Cl^- (aq). Une mesure de la conductivité du lait, après la traite, permet de déterminer sa concentration en ions chlorure Cl^- (aq) et donc de vérifier s'il est consommable.



Pour réaliser ce titrage, un lait frais est dilué 5 fois. Soit S_1 la solution de lait diluée et C_1 sa concentration en ions chlorure. On verse un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de S_1 dans un bécher et on y ajoute environ 250 mL d'eau distillée. On mélange, puis on plonge dans le bécher une cellule conductimétrique. Initialement et après chaque ajout millilitre par millilitre d'une solution S_2 de nitrate d'argent, Ag^+ (aq) + NO_3^- (aq), de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on mesure la conductivité σ de la solution et on obtient la courbe suivante :



La réaction, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et les ions argent selon l'équation :



1. Pourquoi la conductivité initiale de la solution n'est-elle pas nulle ?

2. Pourquoi ajoute-t-on un volume d'environ 250 mL d'eau distillée dans le bécher ?

3. Déterminer graphiquement le volume V_E de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

La conductivité de la solution peut s'écrire : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$ (voir fiche n° 12, p. 596).

4. a. Montrer que la conductivité dans le bécher, en un point du titrage avant l'équivalence, s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

où σ_0 est la conductivité de tous les ions spectateurs initialement présents dans le lait et V_{tot} est le volume de la solution dans le bécher.

b. Justifier la diminution de la conductivité σ du milieu réactionnel avant l'équivalence.

5. Établir l'expression de la conductivité dans le bécher, après l'équivalence, et justifier son évolution.

6. Déterminer la concentration molaire C_1 en ions chlorure initialement présents dans la solution S_1 , puis la concentration C_0 en ions chlorure dans le lait.

7. Dans le lait frais analysé, la concentration massique moyenne en ions chlorure se situe entre $0,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le lait analysé est-il consommable ?

Données : conductivités ioniques molaires :

$$\lambda_1 = \lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \lambda(\text{NO}_3^-) = 71,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_3 = \lambda(\text{Ag}^+) = 61,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$