

Terminale Spécialité Physique-Chimie	Thème : Constitution et transformations de la matière	M.KUNST-MEDICA MAJ 072024	
<b><u>Chapitre 3 : Méthodes chimiques d'analyse</u></b>		Cours livre p 55 à 58	

## Objectifs et trame du chapitre (9 séances)

### I. Principe d'un titrage (rappels)

Rappels de cours (vidéo sur le titrage colorimétrique) (1 séance)

Activité expérimentale n°3.1 : Acide chlorhydrique commercial. (2 séances)

Capacités visées :

- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.

### II. Titrages acido-basiques (par pH-métrie)

Activité expérimentale n°3.2 : Contrôle qualité du vinaigre. (2 séances)

Capacités visées :

- Mettre en œuvre le suivi pH-métrie d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.
- 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.

### III. Titrages conductimétriques

Activité expérimentale n°3.3 : Qualité de l'eau du robinet (2 séances)

Capacités visées :

- Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.
- 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.
- 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.

Devoir maison : Python p 89 : Un cachet toujours utile ? (Valeurs du titrage fournies par le professeur)

Capacités visées :

- 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.
- 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.

### Synthèse des activités :

**Vidéo : Bilan de cours (Stella)**

[https://www.youtube.com/watch?v=MSEryl\\_85Oo](https://www.youtube.com/watch?v=MSEryl_85Oo)



**Vidéo : Titrage conductimétrique**

<https://youtu.be/Ftszaw0y9jM>



# I. Les titrages

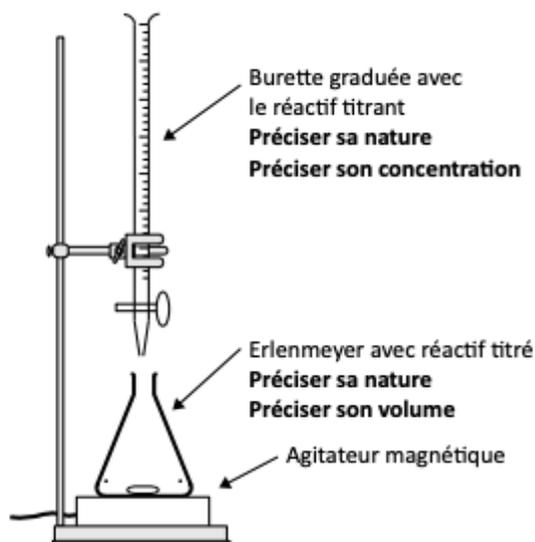
## 1 – Définition

Un titrage est un dosage au cours duquel une réaction chimique, appelée réaction de titrage, est utilisée pour déterminer la concentration de l'échantillon.

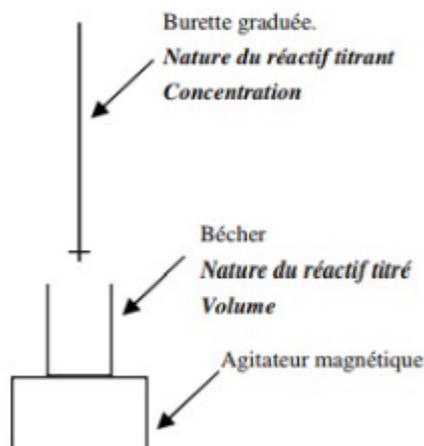
Un titrage direct s'appuie sur une réaction pour laquelle on peut savoir directement et instantanément quand est-ce que ses réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

Il existent d'autres titrages dit « indirects » qui sont utilisés lorsqu'un titrage direct n'est pas possible. Ils ne sont pas au programme.

## 2 – Montage expérimental



On pourra simplifier le schéma de la façon suivante pour les exercices ou en TP (mais pas le jour de l'examen !!!)



## 3 – Réaction de titrage

La réaction de titrage est la réaction entre le réactif titré (celui dont on cherche à connaître la concentration) et le réactif titrant (celui dont on connaît la concentration). Elle doit être :

- ▶ Rapide (sinon, on ne sait pas quand arrêter l'ajout d'espèce titrante).
- ▶ Totale (sinon, on ne dosera pas toute l'espèce à titrer)
- ▶ Spécifique de l'espèce à titrer (si elle réagit avec l'espèce à titre et une autre espèce, on ne peut pas déterminer la quantité de matière de l'espèce à titrer).
- ▶ L'équivalence doit être repérable (sinon on ne sait pas quand on est arrivé aux proportions stœchiométriques).

## 4 – L'équivalence

**Définitions : A l'équivalence, les réactifs titrants et les réactifs titrés sont en proportion stœchiométrique ou à l'équivalence, les réactifs titrants et titrés sont tous les deux limitants.**

**Relation à l'équivalence :**

Connaissant la réaction de titrage et la quantité de réactif titrant introduite, on en déduit la quantité de réactif titré. Si

la réaction est :  $aA + bB \rightarrow cC$ , à l'équivalence :  $\frac{n_{A,initiale}}{a} = \frac{n_{B,équivalence}}{b}$

*Remarque : dans de cas d'une réaction entre un acide et une base, la proportion stœchiométrique est atteinte lorsque les deux réactifs ont été introduits en même quantité. Mais ce n'est pas nécessairement le cas pour tous les titrages. Il faut donc connaître l'équation de la réaction de titrage*

## 5- Préparation de la solution titrante

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

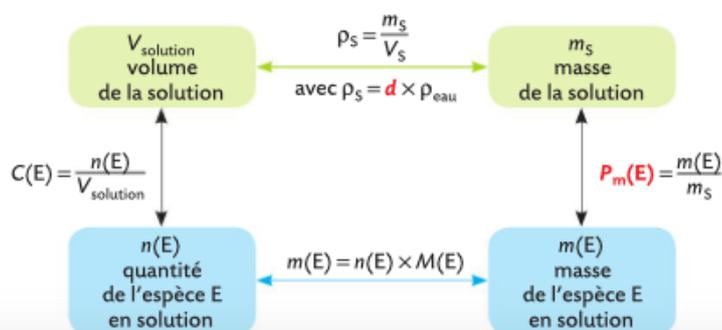
• La **densité  $d$**  d'un liquide, à une température donnée, est le rapport de la masse volumique du liquide  $\rho$  sur la masse volumique  $\rho_{\text{eau}}$  de l'eau :

$$\text{Densité } d \text{ sans unité} \rightarrow d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Masses volumiques} \\ \text{exprimées dans la} \\ \text{même unité} \end{array}$$

• Le **titre massique en pourcent** (ou pourcentage massique), noté  $P_m(E)$  d'une espèce E dans un liquide est le quotient de la masse  $m(E)$  de cette espèce par la masse totale  $m_{\text{tot}}$  du liquide :

$$\text{Titre massique sans unité} \rightarrow P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{\text{tot}}} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Masses exprimées} \\ \text{dans la même unité} \end{array}$$

• La densité et le titre massique en pourcent permettent de déterminer la concentration en réactif titrant d'une solution commerciale.



### ATTENTION !

Il ne faut pas confondre le **titre massique en pourcent  $P_m(E)$**  sans unité et la **concentration en masse**, notée  $t(E)$  (appelée aussi parfois *titre en masse*) :

$$t_E = \frac{m(E)}{V_{\text{solution}}}$$

### INFO

La masse volumique de l'eau est égale à  $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## II. Titrages acido-basiques

### 1 - Réaction de titrage acido-basique

Que l'on titre un acide par une base ou l'inverse, la réaction de titrage est toujours une réaction acido-basique.

- ▶ Titrage d'un acide par une base :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Titrage d'une base par un acide :  $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

### 2 - Repérer l'équivalence

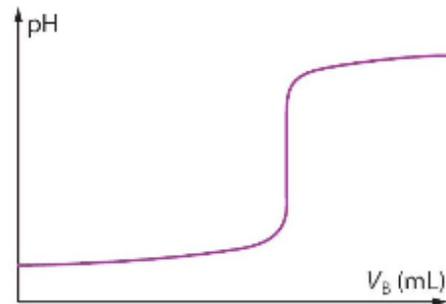
Dans un titrage acide/base, l'équivalence peut être repérée par :

- ▶ Un changement de couleur d'un indicateur coloré bien choisi : sa zone de virage doit inclure le pH à l'équivalence. On parle alors de titrage colorimétrique.
- ▶ Un saut de pH (cf. § suivant).

### 3 - Courbes de pH

#### - Dosage d'un acide par une base

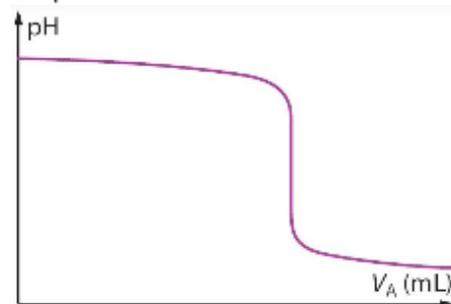
Évolution du pH lors du dosage d'un **acide** par une **base** :



#### - Dosage d'une base par un acide

Pour le dosage d'une base par un acide, les courbes sont symétriques.

Évolution du pH lors du dosage d'une **base** par un **acide** :



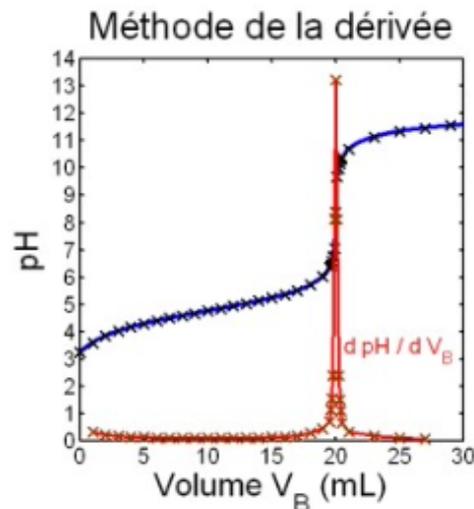
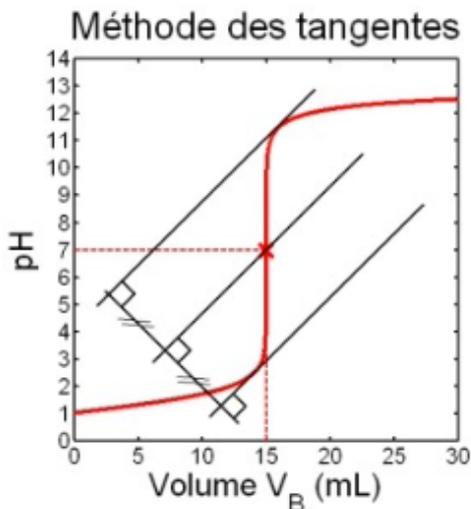
### 4 - Détecter l'équivalence

Il y a deux méthodes différentes :

- ▶ **Méthode des tangentes :**
  - Tracer 2 tangentes parallèles à la courbe avant et après l'équivalence.
  - Tracer une parallèle à ces 2 tangentes, équidistante des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence.

- ▶ **Méthode de la dérivée :**

Si la dérivée du pH en fonction de V est donnée, l'équivalence est repérée par le maximum de cette dérivée (ou le minimum s'il s'agit d'un dosage d'une base par un acide).



### III. Titrages conductimétriques

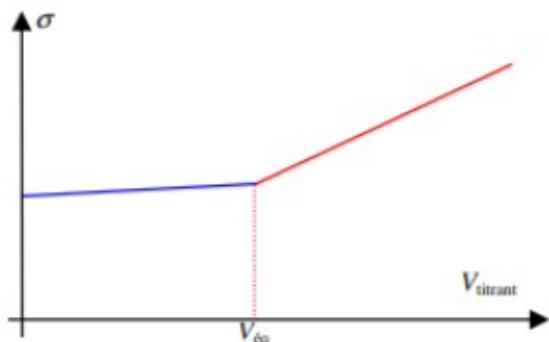
#### 1 - Réaction de titrage conductimétrique

La réaction de titrage d'un titrage conductimétrique doit impliquer une réaction faisant apparaître et/ou disparaître des ions.

Exemple :  $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$ . Les ions  $HO^-$  disparaissent et les ions  $A^-$  apparaissent

#### 2 - Repérer l'équivalence

Si le réactif titrant est beaucoup plus concentré que le réactif titré, on obtiendra le graphique  $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$  sous forme de segment de droite :



La droite avant l'équivalence peut être croissante ou décroissante : cela dépend de la réaction de titrage et de la conductivité des ions présents lors du titrage (y compris des ions spectateurs).

Il faut **savoir expliquer le changement de pente à l'équivalence**, connaissant la conductivité molaire des ions présents, dans le cas où la variation du volume de la solution titrée est négligeable (autrement dit, la solution titrante doit être beaucoup plus concentrée).

Quelques exemples de conductivités ioniques :

Ion	Formule	$\lambda$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Oxonium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	35,5
Chlorure	Cl <sup>-</sup>	7,6
Sodium	Na <sup>+</sup>	5
Hydroxyde	HO <sup>-</sup>	19,8
Argent	Ag <sup>+</sup>	6,19
Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,14
Potassium	K <sup>+</sup>	7,35

Raisonnement à savoir refaire

**Exemple 1 :** Titrage de l'acide chlorhydrique (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) par la soude (Na<sup>+</sup>, HO<sup>-</sup>)

La réaction de titrage est :  $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$  ; et les ions spectateurs sont : Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>

- Avant l'équivalence : Chaque ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> consommé est remplacé par un ion Na<sup>+</sup>.

Or,  $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Na^+)$ , donc la conductivité diminue.

- Après l'équivalence : On ne fait qu'ajouter des ions HO<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>, donc la conductivité augmente.

**Exemple 2 :** Titrage du chlorure de sodium (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) par le nitrate d'argent (Ag<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

La réaction de titrage est :  $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$  ; les ions spectateurs sont : NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>

- Avant l'équivalence : Chaque ion Cl<sup>-</sup> consommé est remplacé par un ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Or,  $\lambda(Cl^-) \approx \lambda(NO_3^-)$ , donc la conductivité n'évolue presque pas.

- Après l'équivalence : On ne fait qu'ajouter des ions Ag<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, donc la conductivité augmente.

# L'essentiel

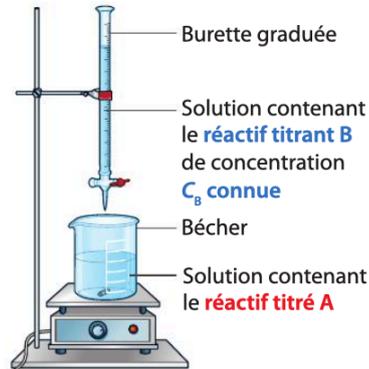
## L'analyse par une méthode chimique

### Dosage par titrage

Titrage de **A** par **B**  
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Relation à l'équivalence :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$



Solution **titrante** préparée par dilution d'une solution commerciale :

- de densité  $d$  connue :

$$\text{Sans unité} \rightarrow d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \leftarrow \text{Même unité}$$

- de titre massique en pourcent en B  
 $P_m(B)$  connu :

$$P_m(B) = \frac{m(B)}{m_{\text{tot}}} \leftarrow \text{Même unité}$$

### Les méthodes de suivi d'un titrage

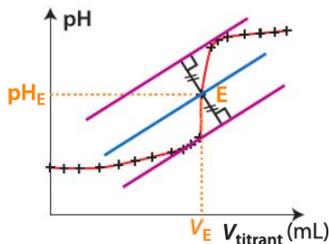
#### Suivi par pH-métrie

Si réaction acide-base

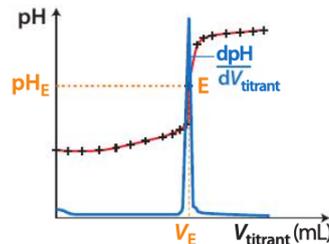
- pH-mètre
- sonde de pH-métrie

#### Repérage de l'équivalence

##### Méthode des tangentes



##### Méthode de la dérivée

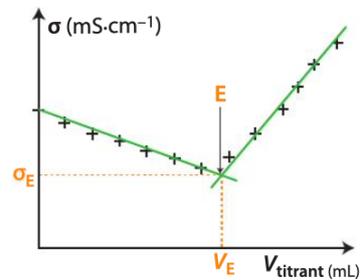


#### Suivi par conductimétrie

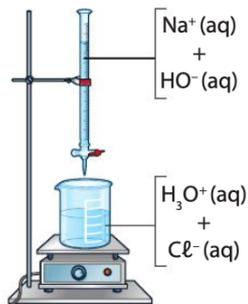
Si variation de quantités d'espèces ioniques

- conductimètre
- cellule de conductimétrie

#### Repérage de l'équivalence



### La composition d'un système



Ions	Évolution des quantités	
	$V < V_E$	$V > V_E$
$\text{Na}^+$	↗	↗
$\text{HO}^-$	0	↗
$\text{H}_3\text{O}^+$	↘	0
$\text{Cl}^-$	=	=

