

Analyse d'un système chimique par des méthodes chimiques

Caractéristique d'une solution

Titre massique

Le titre massique, w , d'une solution est le quotient de la masse de soluté contenu dans un échantillon de solution par la masse de cet échantillon.

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

Le titre massique s'exprime aussi en pourcentage, et son expression est donc :

$$w(\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

Densité

La densité d'une solution permet de comparer sa masse volumique à celle de l'eau.

La densité d d'une solution est le quotient de sa masse volumique ρ par celle de l'eau ρ_{eau} .

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

Masse volumique

La masse volumique est la masse d'une unité de volume de solution. La masse volumique a donc pour expression :

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

Relations à connaître

En reprenant l'expression du titre massique, puis en divisant au numérateur et au dénominateur par le volume de la solution, on obtient une nouvelle expression :

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

D'où :

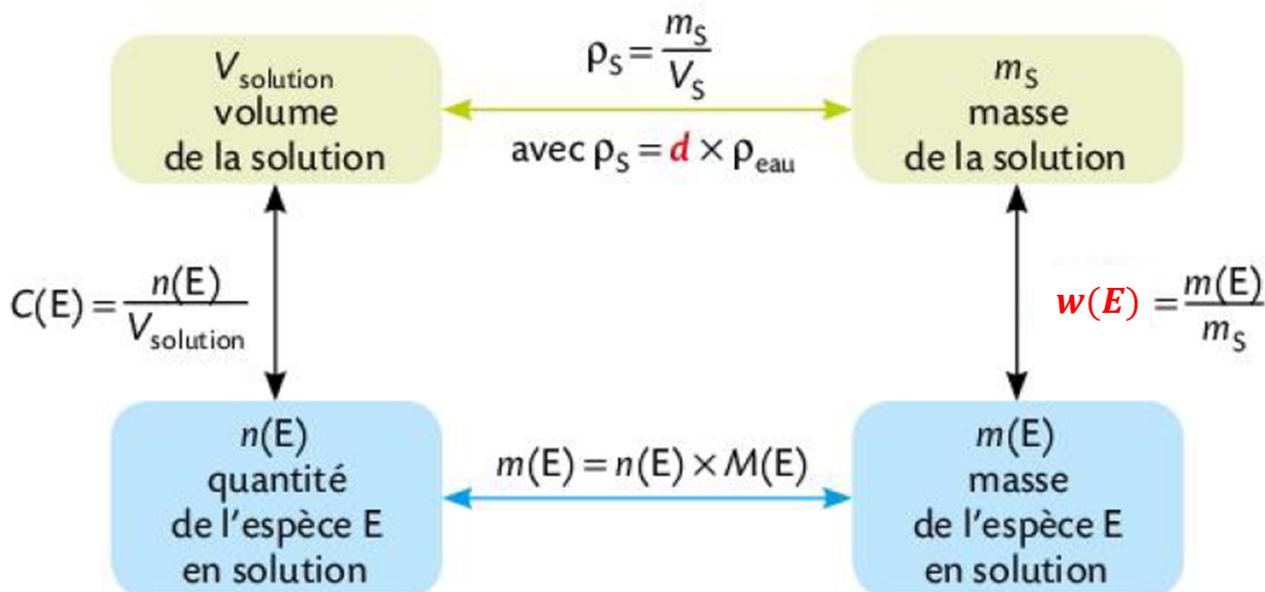
$$w = \frac{C_m}{\rho_{\text{solution}}}$$

C_m : représente la concentration de la solution en soluté.

A partir de l'expression de la densité, on trouve la relation :

$$w = \frac{C_m}{d \times \rho_{\text{eau}}}$$

Schéma des relations



Méthode

Préparation d'une solution à partir d'une solution commerciale à partir d'une solution dont on connaît le titre massique et la densité :

- Déterminer la masse volumique de la solution commerciale à partir de sa densité
- En déduire la masse de 1 L de solution
- Calculer la masse de soluté dans 1 L de solution en utilisant le titre massique
- Calculer la quantité de matière dans 1 L de solution
- En déduire la concentration en quantité de matière de la solution commerciale
- Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer la solution voulue (Dilution)

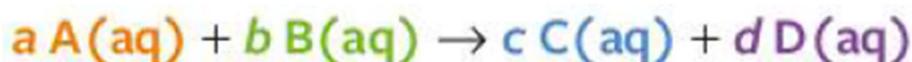
Application

Préparation d'un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en chlorure d'hydrogène apporté à partir d'une solution commerciale de titre massique 23,0 %, et de densité 1,12.

Dosage par titrage

Définition

Réaliser le dosage d'une solution permet de déterminer la concentration, la quantité de matière ou la masse du soluté.



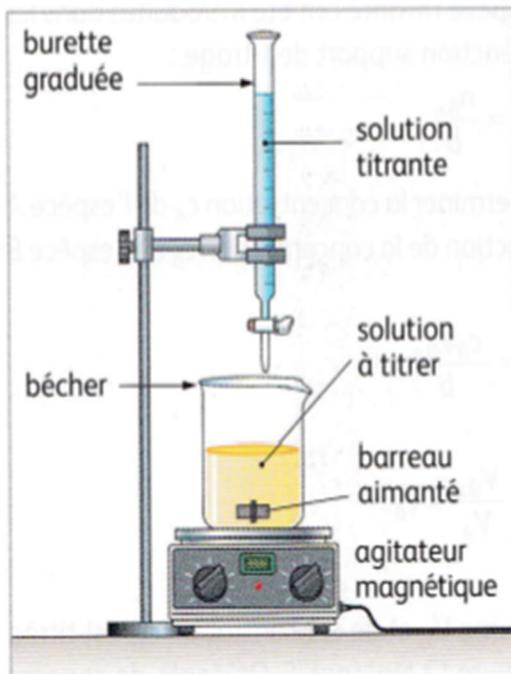
Un dosage par titrage est une technique de dosage mettant en jeu une transformation chimique.

Pour qu'une transformation chimique puisse servir de support à un titrage, elle doit être **totale, rapide et unique**.

Le titrage nécessite :

- Une solution titrante dont la concentration en quantité de matière est connue
- Une solution titrée qui est la solution dont on cherche à déterminer la concentration en soluté.

Schéma



Vocabulaire

Souvent, par abus de langage, on utilise les termes « titrage d'une solution 1 par une solution 2 », alors qu'il faudrait dire : « titrage d'une espèce A contenue dans une solution 1 par une espèce B contenue dans une solution 2 ».

On met en œuvre un titrage en versant à l'aide d'une burette graduée un volume de solution titrante dans un volume précis de solution titrée contenue dans un erlenmeyer ou un bécher.

Equivalence d'un titrage

A chaque ajout, l'espèce chimique que contient la solution titrante réagit totalement avec celle contenue dans la solution titrée.

A chaque ajout, la quantité d'espèce titrée présente dans le bécher diminue.

L'équivalence du titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques, titrante et titrée, ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques : elles sont donc totalement consommées.

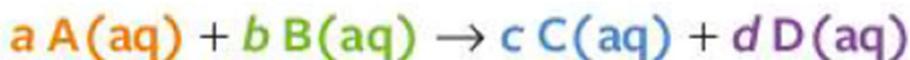
On peut aussi écrire :

A l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits en proportions stœchiométriques et ont été totalement consommés.

Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant.

Après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titré.

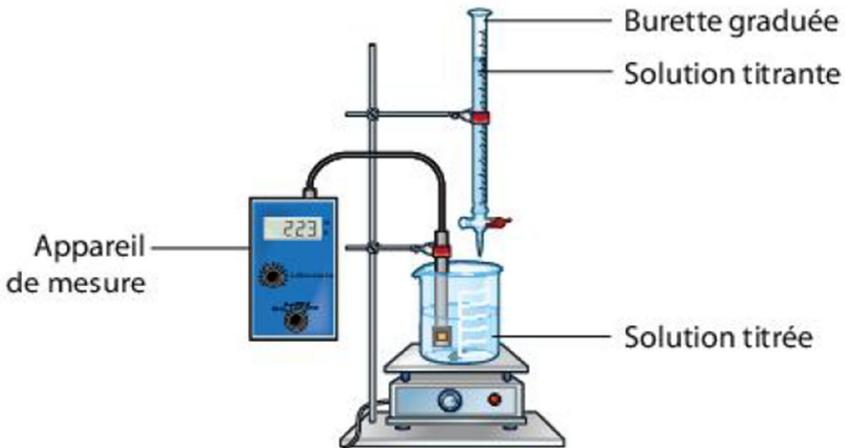
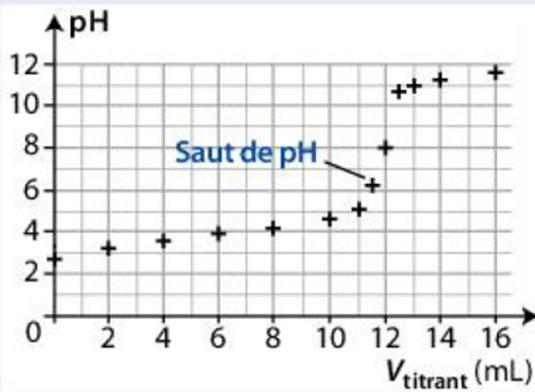
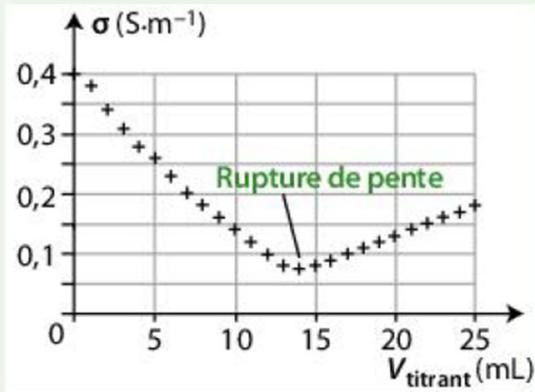
Soit la réaction support du titrage d'équation où A(aq) est le réactif titrant et B(aq) est le réactif titré :



Etant donné qu'à l'équivalence, les réactifs titrant (A) et titré (B) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut écrire la relation :

$$\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \text{ soit } \frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$$

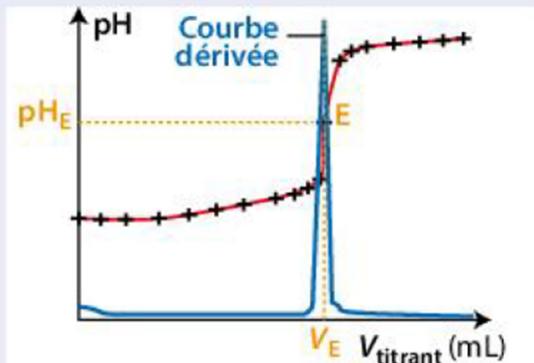
Deux méthodes de suivi

Suivi par pH-métrie	Suivi par conductimétrie
Condition	
La réaction support du titrage est une réaction acide-base .	La réaction support du titrage fait intervenir des ions .
Montage	
	
Un pH-mètre associé à une sonde de pH affiche le pH.	Un conductimètre associé à une cellule de conductimétrie affiche la conductivité σ .
Courbe de titrage	
 <p>La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ doit présenter un saut de pH.</p>	 <ul style="list-style-type: none"> • Une rupture de pente doit être visible. • La courbe est constituée de deux segments de droite.

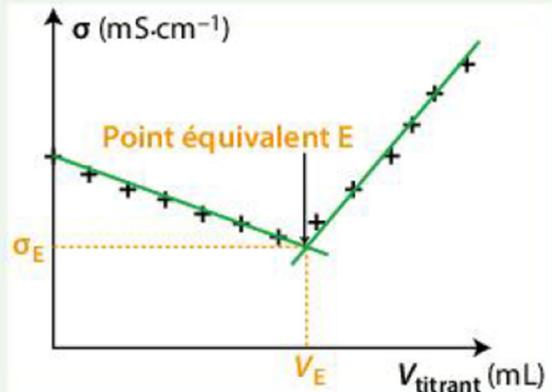
Détermination de V_E

Les coordonnées (V_E ; pH_E) du **point équivalent E** sont déterminées par :

- la méthode des tangentes (doc. C) ;
- la méthode de la courbe dérivée.



Le **point d'intersection** des segments permet de repérer l'équivalence du titrage.



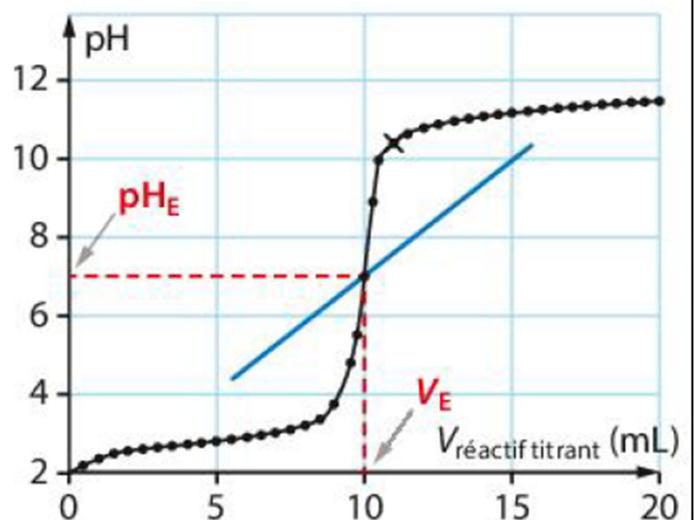
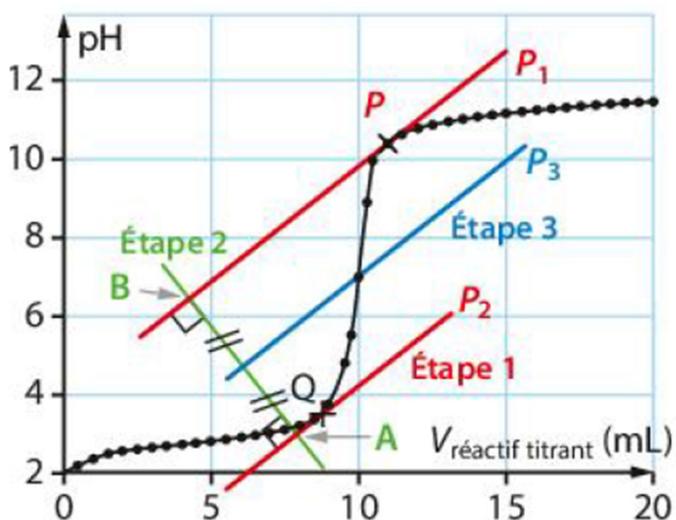
Mode opératoire

- Pour déterminer précisément l'équivalence, il convient de resserrer les mesures à l'approche de l'équivalence.

- Le suivi peut se faire en versant la solution titrante mL par mL.
- Un grand volume d'eau est versé initialement pour négliger les effets de la dilution.

Remarques sur le titrage pH-métrique

L'équivalence peut être repérée par la méthode des tangentes :

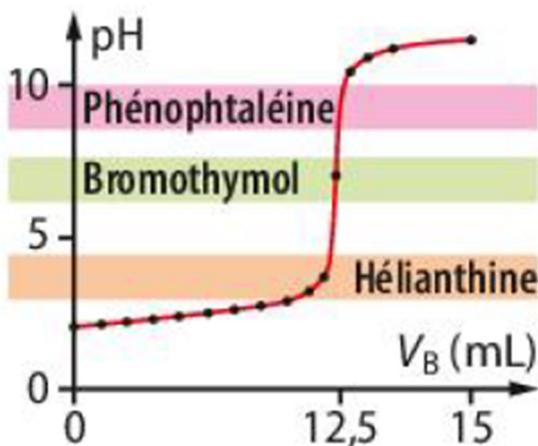


Utilisation d'un indicateur coloré de fin de titrage

Dans le cas des indicateurs acido-basiques, il faut que le pH à l'équivalence soit compris ou très proche de la zone de virage de l'indicateur coloré.

Le titrage est alors suivi par colorimétrie, et l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

Exemple pour le titrage d'un acide fort par une base forte. Dans ce cas particulier le pH à l'équivalence vaut 7.



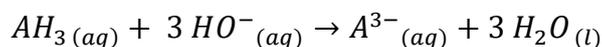
Le bleu de Bromothymol est l'indicateur coloré à utiliser pour repérer l'équivalence.

Evolution du système dans le cas particulier d'un titrage acido-basique

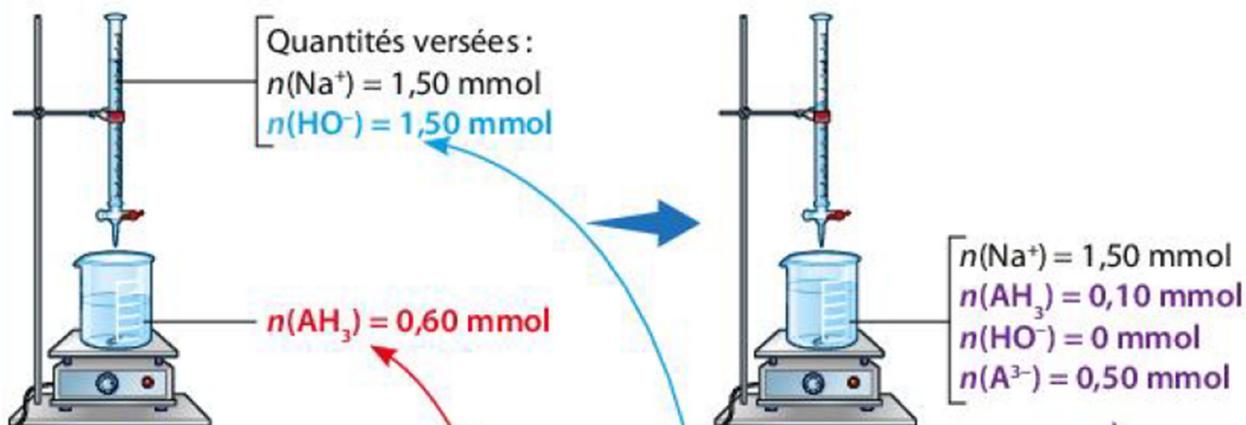
Espèce titrante : l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$

Espèce titrée : l'acide citrique $AH_3_{(aq)}$

L'équation support du titrage est :



Composition du système après ajout de 1,5 mmol d'hydroxyde de sodium



Équation de la réaction		$AH_3(aq) + 3 HO^-(aq) \rightarrow A^{3-}(aq) + 3 H_2O(l)$			
État du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)			
		$n(AH_3)$	$n(HO^-)$	$n(A^{3-})$	$n(H_2O)$
État initial	$x = 0$	0,60	1,5	0	excès
État intermédiaire	$0 < x < x_f$	$0,60 - x$	$1,5 - 3x$	$0 + x$	excès
État final	$x = x_f = 0,50$	0,10	0	0,50	excès

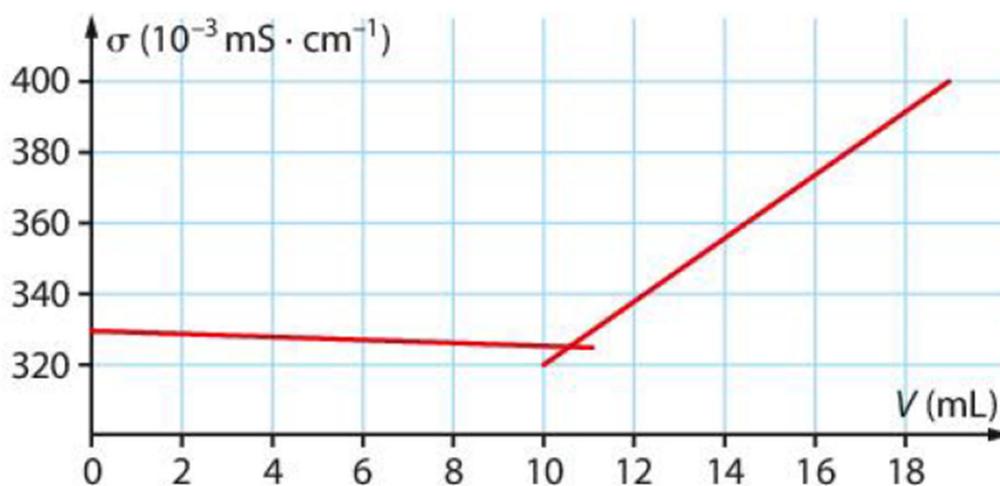
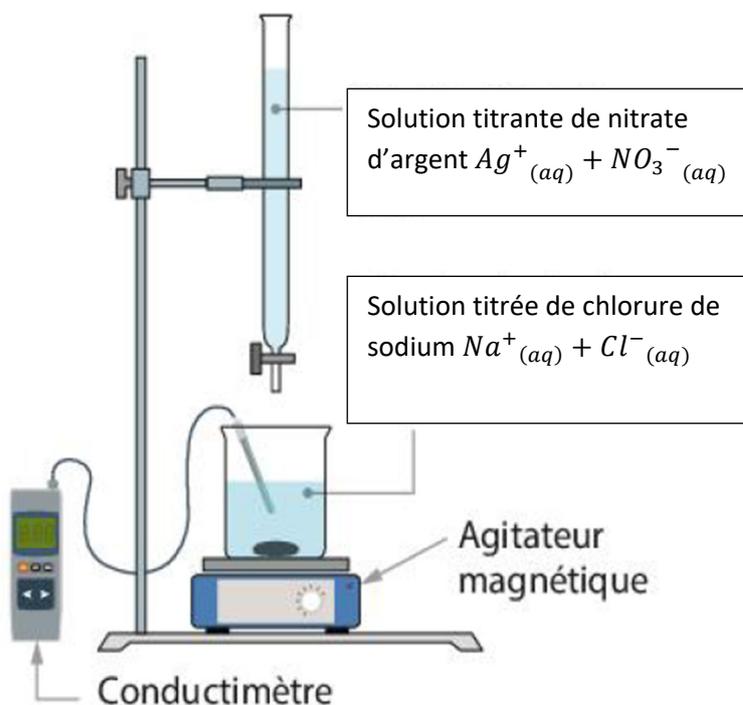
D'après l'état final, on constate que l'ajout de 1,5 mmol d'hydroxyde de sodium n'a pas permis d'atteindre l'équivalence. Le titrage va donc se poursuivre...

Remarques sur le titrage conductimétrique

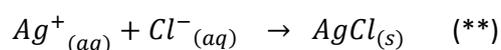
L'allure de la courbe de titrage, et le coefficient directeur des portions de droite, dépend des conductivités ioniques molaires des réactifs titrant et titré.

Exemple avec le suivi conductimétrique du titrage d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$)

Schéma (*) :



- L'équation de la transformation chimique support du titrage est :



- Bilan des ions intervenant dans le titrage (y compris les ions spectateurs) :



- Evolution de la concentration des ions avant et après l'équivalence :

Concentration des ions	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[Cl^-]$	La concentration des ions chlorure diminue car les ions sont consommés au cours du titrage (**) $[Cl^-] \searrow$	Tous les ions Cl^- ont été consommés $[Cl^-] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$
$[NO_3^-]$	La concentration des ions nitrate augmente car ils font parti de la solution titrante qui est versée dans la solution titrée. Voir schéma (*) $[NO_3^-] \nearrow$	(Idem) $[NO_3^-] \nearrow$
$[Ag^+]$	Les ions Ag^+ sont entièrement consommés. C'est le réactif limitant avant l'équivalence. $[Ag^+] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$	Les ions Ag^+ sont en excès. $[Ag^+] \nearrow$
$[Na^+]$	Ce sont des ions spectateurs. Initialement présents dans le bécher, leur nombre n'augmente pas. De plus, le volume de la solution titrante versée est très faible par rapport à la solution titrée dans le bécher. $[Na^+] \approx cste$	(Idem) $[Na^+] \approx cste$

- Evolution de la conductivité $\sigma = \lambda_{Cl} \times [Cl^-] + \lambda_{Na} \times [Na^+] + \lambda_{NO_3} \times [NO_3^-] + \lambda_{Ag} \times [Ag^+]$

Avant l'équivalence :

La conductivité s'écrit $= \lambda_{Cl} \times [Cl^-] + \lambda_{Na} \times [Na^+] + \lambda_{NO_3} \times [NO_3^-]$ car les ions Ag^+ sont entièrement consommés. La diminution de la concentration en ion Cl^- est compensée par l'augmentation des ions NO_3^- . Les ions Cl^- étant remplacé par des ion NO_3^- de conductivité molaire ionique légèrement inférieure, la conductivité diminue légèrement.

Après l'équivalence :

La conductivité s'écrit : $\sigma = \lambda_{Na} \times [Na^+] + \lambda_{NO_3} \times [NO_3^-] + \lambda_{Ag} \times [Ag^+]$

Comme la concentration des ions Ag^+ et NO_3^- augmente, alors la conductivité σ augmente aussi.

Ion	Conductivité molaire ionique ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
Na^+	5,01
Ag^+	6,19
Cl^-	7,63
NO_3^-	7,14

Exercices

Exercice 1 : QCM

	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
Une base est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	NH_3	NH_5^{2+}	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	CH_3COO^{2-}	CH_2COO^{2-}	CH_3COOH
Le pH est :	Lié à la concentration en ion NH_4^+	Lié à la concentration en ion H_3O^+	Lié à la concentration en ion CH_3COO^-
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$

Exercice 2

Calculer la concentration en quantité de matière d'une solution à partir de son titre massique et de sa densité.

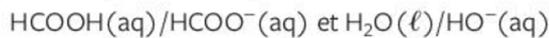
Un flacon commercial d'ammoniac ($\text{NH}_3(\text{aq})$) porte les données : $d = 0,90$ solution à 30%.

Déterminer la concentration en quantité de matière en ammoniacque dans la solution.

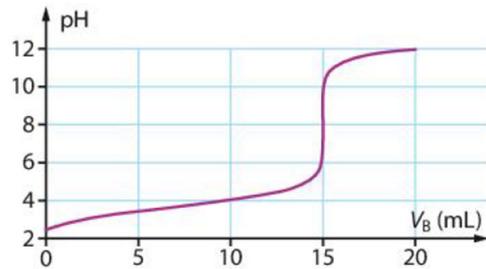
Données : $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 3 : Exploiter les résultats d'un titrage par suivi pH-métrique

Énoncé On réalise le titrage pH-métrique d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque (HCOOH) à la concentration C_A , par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) à la concentration $C_B = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe de titrage est tracée dans un logiciel tableur-grapheur. Les couples acide/base mis en jeu sont :



- Déterminer la concentration C_A de la solution d'acide méthanoïque.

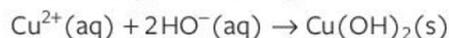


Exercice 4 : Exploiter les résultats d'un titrage par suivi conductimétrique

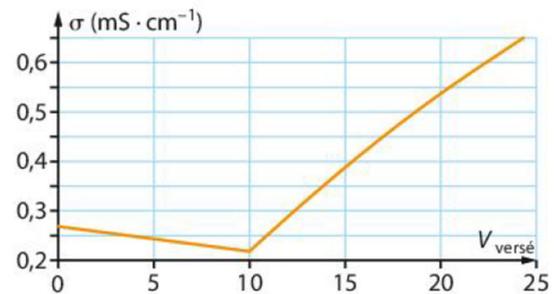
Énoncé On réalise le titrage suivi par conductimétrie, d'un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$), de concentration de soluté apporté C_0 , par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $[\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe de titrage est tracée dans un logiciel tableur-grapheur.

L'équation de la réaction support du titrage est :



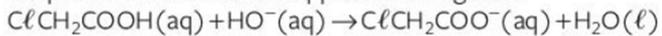
- Déterminer la concentration en ions $[\text{Cu}^{2+}]$ de la solution de sulfate de cuivre.



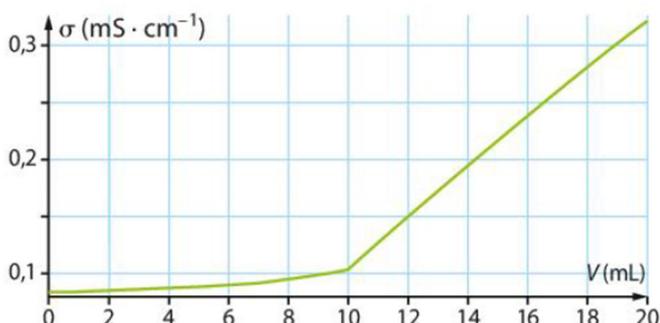
Exercice 5 : Justifier qualitativement l'évolution de la pente d'une courbe

On réalise le titrage d'une solution d'acide chloroéthanoïque (ClCH_2COOH) par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$).

L'équation de la réaction support de titrage est :



Le suivi conductimétrique du titrage permet d'obtenir la courbe représentant la conductivité en fonction du volume d'hydroxyde de potassium versé ci-dessous :



Données : Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i]$$

Conductivités molaires ioniques en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$:

HO^-	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	K^+
19,8	4,0	7,35

1. Faire le bilan des ions intervenant dans le titrage de l'acide chloroéthanoïque.
2. Identifier le réactif limitant et le réactif en excès avant et après l'équivalence.
3. Présenter dans un tableau l'évolution de la concentration des ions présents dans le titrage avant et après l'équivalence.
4. En utilisant la loi de Kohlrausch et les conductivités molaires ioniques, justifier l'évolution des pentes des segments de droite de la courbe de suivi conductimétrique.

Exercice 6 : Etablir la composition du système

On considère le titrage d'un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ($2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : Couples acide/base :

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{HO}^-(\text{aq})$

1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
2. Établir un tableau d'avancement littéral de l'évolution du système chimique au cours du titrage.
3. Établir la composition du système après ajout d'un volume d'hydroxyde de potassium :

$V_2 = 5,0 \text{ mL}$; $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ et $V_2 = 15,0 \text{ mL}$

Exercice 7 : Préparer une solution d'acide nitrique

Pour décaper les plaques de cuivre, les émailleurs ont longtemps préparé des solutions de concentration $C_f = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide nitrique HNO_3 .

- Déterminer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer un volume $V_f = 500 \text{ mL}$ d'une solution d'acide nitrique utilisée par les émailleurs.

Données

- $M(\text{HNO}_3) = 63,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Densité d d'une solution commerciale d'acide nitrique de titre massique égal à $P_m(\text{HNO}_3) = 58 \%$: $d = 1,36$.

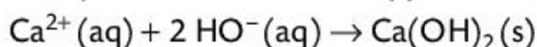
Exercice 8 : Identifier une relation à l'équivalence

Pour contrôler la composition en ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ d'une solution, un titrage par une solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$



> Aliments riches en élément calcium

est réalisé. L'équation de la réaction support du titrage est :



1. Identifier les réactifs titré et titrant.
2. Donner les caractéristiques d'une réaction support d'un titrage.
3. La masse des ions calcium Ca^{2+} à doser et la quantité des ions hydroxyde HO^- versés à l'équivalence sont notés respectivement $m_0(\text{Ca}^{2+})$ et $n_E(\text{HO}^-)$. Parmi les relations suivantes, identifier celle qui correspond à l'équivalence du titrage étudié :

a $\frac{m_0(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{2}$ **b** $\frac{m_0(\text{Ca}^{2+})}{2 \times M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{1}$

Exercice 9 : Déterminer une concentration

Pour préparer une solution S, un volume de 15,0 mL d'une solution commerciale d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$, dont l'étiquette est ci-dessous, est versé dans une fiole jaugée de 1,0 L. La fiole est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Acide sulfurique

$d = 1,815$; $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; pourcentage en masse 90 %

H290 : Peut être corrosif pour les métaux.

H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.



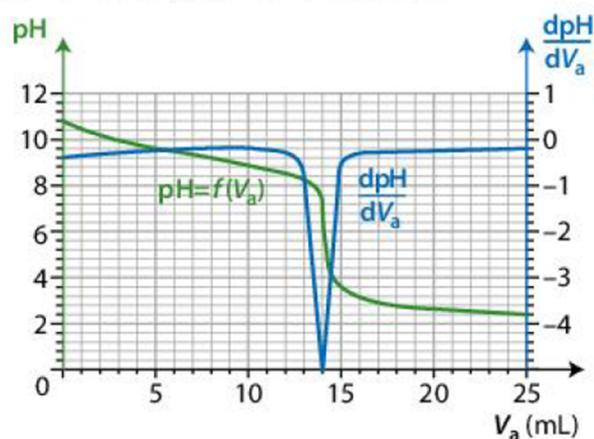
- Déterminer la concentration en ions H_3O^+ de la solution S.

Donnée

L'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec l'eau s'écrit : $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Exercice 10 : Utiliser la courbe dérivée

Le titrage d'un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution S d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ par une solution de concentration $C_A = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ est suivi par pH-métrie et permet de tracer les deux graphes ci-dessous.



1. Écrire l'équation acide-base de la réaction support du titrage.
2. Déterminer le volume V_E versé à l'équivalence en expliquant la méthode.
3. Déterminer la concentration en ammoniac de la solution S.

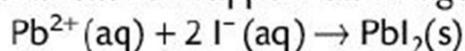
Exercice 11 : Algue et alimentation

Les algues brunes telles les algues Kombu breton sont une source d'iode, élément essentiel au fonctionnement du corps humain.

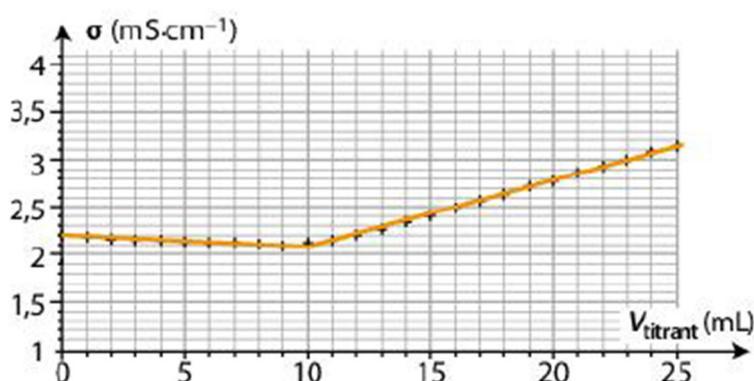
Après une série d'étapes en laboratoire, l'élément iode est extrait sous forme d'ions iodure I^- de 50,0 g d'algues sèches Kombu breton. L'extrait est dilué de façon à obtenir 100,0 mL d'une solution aqueuse S.

Le titrage suivi par conductimétrie de $V = 50,0$ mL de la solution S par une solution de concentration $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions plomb (II) $Pb^{2+}(\text{aq})$ est réalisé.

L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



La courbe de titrage est représentée ci-dessous.



- Déterminer la masse journalière d'algue Kombu breton séchée que peut consommer un adolescent pour satisfaire aux besoins nutritionnels en iode de son organisme.

Données

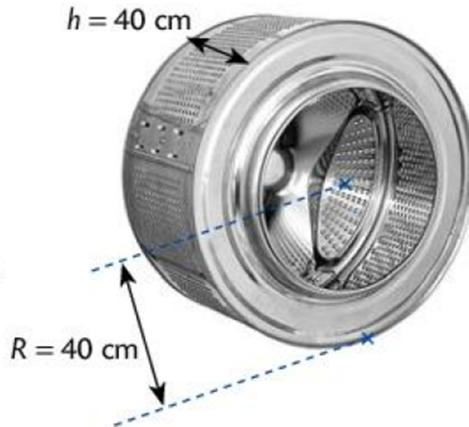
- $M(I) = 126,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Apport quotidien en iode d'un adolescent :
 - apport nutritionnel recommandé : $150 \mu\text{g}/\text{jour}$;
 - apport maximal : $900 \mu\text{g}/\text{jour}$.

Exercice 12 : Lutter contre le tartre

Dans les lave-linge, les dépôts de tartre sont nombreux. Ils sont constitués essentiellement de carbonate de calcium, de formule $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Ils se dissolvent à l'aide de détartrants contenant des ions oxonium. L'équation de la réaction est :
$$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$$

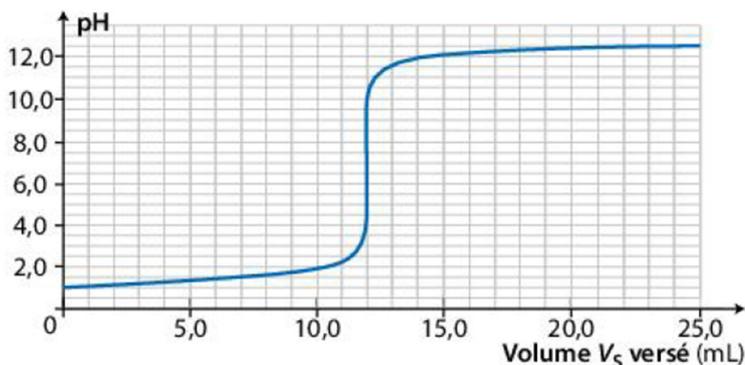
A Tambour à détartrer

La surface extérieure d'un tambour de lave-linge est recouverte de tartre sur une épaisseur e de 10 mm. On considère que le volume V de la couche de tartre est égal au produit de l'aire de la surface extérieure S du tambour par l'épaisseur e de la couche.



B Caractéristique d'un détartrant commercial

Le titrage suivi par pH-métrie d'un volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution S , obtenue par dilution au $1/20^{\text{e}}$ du détartrant par une solution de concentration $C_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en hydroxyde de sodium permet d'obtenir la courbe ci-après.



1. Déterminer la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de la solution diluée S . **Utiliser le réflexe 2**
2. Un flacon, contenant 750 mL de détartrant suffit-il pour détartrer totalement le tambour du lave-linge ?

Données

- Masse volumique :
 $\rho(\text{CaCO}_3) = 2,65 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Masse molaire :
 $M(\text{CaCO}_3) = 100,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Aire de la surface extérieure totale d'un cylindre fermé de rayon R et de hauteur h :
 $2\pi R^2 + 2\pi R \times h$.
- Couples acide-base :
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$.