

Chap III : Analyse d'un système chimique par des méthodes chimiques.

Analyser consiste à déterminer les quantités de matière ou les concentrations des espèces chimiques présentes dans un échantillon.

Les méthodes chimiques mettent en œuvre des réactions chimiques qui altèrent l'échantillon (**méthodes destructives**).

Pour réaliser une analyse par méthode chimique, on réalise un titrage.

I. Rappels sur les titrages.

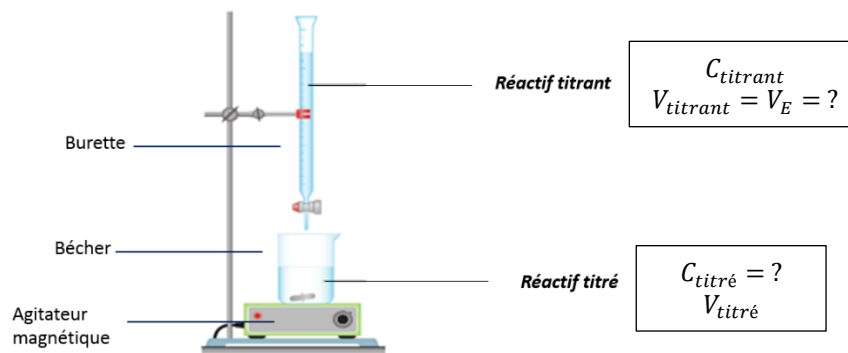
Ressources : QCM 03a

Un dosage par titrage est une technique mettant en jeu une réaction chimique appelée réaction support du titrage. C'est une méthode destructive.

La réaction de titrage doit être rapide, totale et unique.

Principe du titrage : On prélève un volume $V_{\text{titré}}$ de l'espèce chimique A à titrer, et on ajoute progressivement une espèce chimique B, réagissant avec A, jusqu'à ce que A soit entièrement consommé. L'état du système pour lequel le milieu réactionnel ne contient plus ni A, ni B est appelé équivalence du titrage.

Montage expérimental



L'équivalence du titrage est atteinte lorsque les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction.

Lors du titrage d'un réactif A par un réactif B, d'équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$

À l'équivalence, on a donc

$$\frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^{\text{versé}}}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{C_{\text{titré}} \times V_{\text{titré}}}{a} = \frac{C_{\text{titrant}} \times V_E}{b}$$

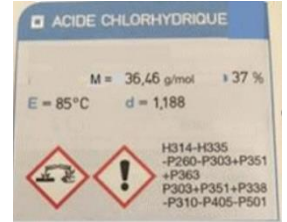
Repérage de l'équivalence

Pour repérer l'équivalence, on suit l'évolution d'une grandeur observable (couleur) ou mesurable (conductivité, pH)

II. Préparation de la solution titrante.

Ressources : QCM 03b

La solution titrante doit avoir une concentration précisément connue. Elle est généralement préparée par dilution d'une solution du commerce. Sur les solutions du commerce, on indique généralement la densité de la solution et son titre massique en pourcent (pourcentage massique)



1°- Le titre massique en pourcent.

Le titre massique en pourcent, aussi appelé pourcentage massique est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution.

On peut le noter P_m (on trouve parfois W ou t) et s'exprime en pourcentage.

Titre massique
sans unité

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

Masses exprimées
dans la même unité

Attention : Ne pas confondre avec le titre en masse, noté parfois t et utilisé pour la concentration en masse.

2°- Rappels

- La masse volumique d'une solution, notée ρ , est sa masse par unité de volume.
- La densité d'une solution est le rapport de la masse volumique de la solution par la masse volumique de l'eau.

A diagram showing the formula for mass density (ρ) of a solution. It states: $\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$. Arrows indicate that m_{solution} is the 'Masse de solution (g)' and V_{solution} is the 'Volume de solution (cm³)'. The result ρ_{solution} is labeled as 'Masse volumique (g.cm⁻³)'.

A diagram showing the formula for density (d) of a solution. It states: $d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$. Arrows indicate that ρ_{solution} is the 'Masse volumique de la solution' and ρ_{eau} is the 'Masse volumique de l'eau'. The result d is labeled as 'Densité (sans unité)'. A note on the right says 'dans la même unité'.

La densité prend la valeur de la masse volumique *lorsque celle-ci est exprimée en g.cm⁻³*

$$\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g.cm}^{-3} \text{ ou } 1,0 \cdot 10^3 \text{ g.L}^{-1} \text{ ou } 1000 \text{ kg.m}^{-3} \text{ ou } 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$$

3°- Comment utiliser le titre massique ?

Il faut manipuler les formules précédentes en fonction de ce que *l'on connaît* et de ce que *l'on cherche* en distinguant bien les données correspondant aux différentes solutions si on prépare une solution à partir d'une du commerce.

Pour préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée à partir d'une solution du commerce.

- Déterminer la **masse de solution** correspondant à 1,00 L de solution, à partir de sa densité.
- En déduire la **masse de soluté** dans 1,00 L de solution, à partir du titre massique.
- On obtient la concentration **en masse** de la solution puis la concentration **en quantité de matière**.
- En déduire le facteur de dilution puis le volume de solution du commerce à prélever.

Pour déterminer le titre massique d'une solution du commerce.

- Déterminer la masse d'1,00 L de **solution** à partir de sa densité.
- Déterminer la masse de **soluté** dans 1,00 L de solution à partir de la concentration de la solution.
- En déduire le titre massique en calculant le rapport des masses.

III. Méthodes de suivi d'un titrage

Ressources : QCM 03c , TP03 et TP04

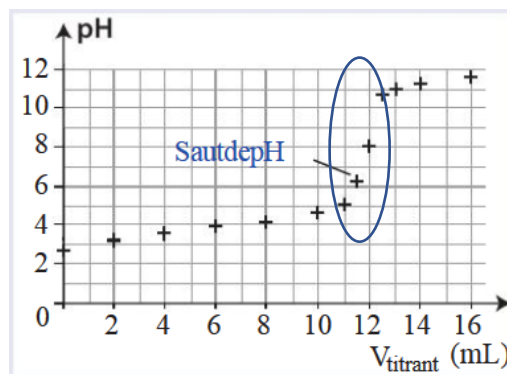
L'objectif expérimental du titrage, est de déterminer le volume à l'équivalence. Pour cela on peut utiliser la colorimétrie (vu en première) où le volume équivalent est lu sur la burette au moment du changement de couleur de la solution dans le bécher, la pH-métrie ou la conductimétrie.

Dans les 2 derniers cas, la **détermination du volume équivalent se fait par une méthode graphique.**

1°- Titrage par suivi pH-métrique.

Pour faire un suivi **pH-métrique**, la réaction support du titrage doit faire intervenir des **ions oxonium** c'est à dire être une réaction acide-base.

Courbe de titrage : $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$

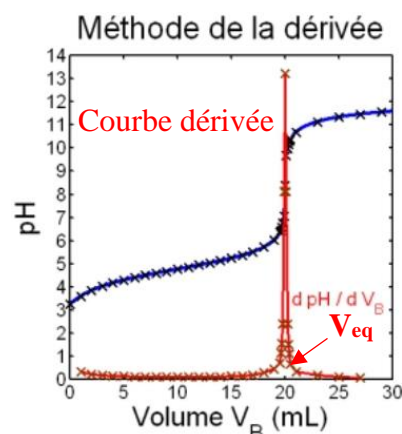
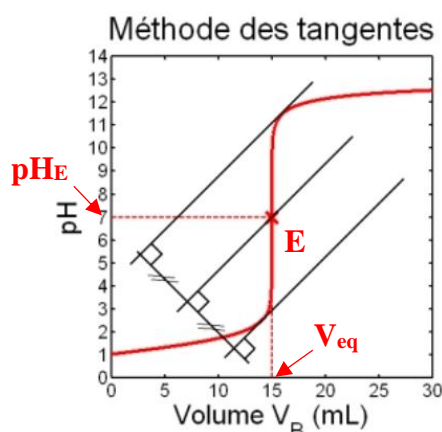


Pour que le titrage soit exploitable, il faut observer **un saut de pH sur la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$**

Précaution expérimentale :

Diminuer les ajouts de réactif titrant au voisinage de l'équivalence (quand le pH varie de plus de 0,4 unité pH)

Exploitation de la courbe : **Méthode des tangentes (Vidéo 02b)** ou **la méthode de la dérivée**



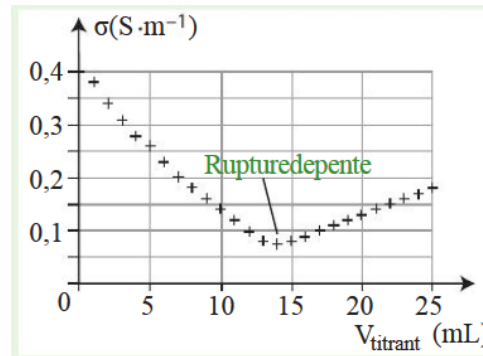
Ces 2 méthodes permettent de déterminer la valeur du volume équivalent V_E .

2°- Titrage par suivi conductimétrique.

Activité n°1 : Étude d'un titrage suivi par conductimétrie

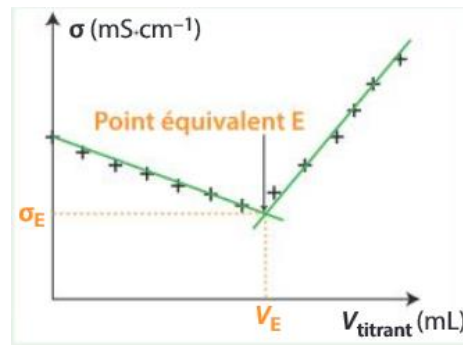
Pour faire un suivi **conductimétrique**, la réaction support du titrage doit faire intervenir des **espèces ioniques**.

Courbe de titrage : $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$



Pour que le titrage soit exploitable, il faut observer **une rupture de pente sur la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$**

Exploitation de la courbe : Méthode des droites sécantes



Les 2 portions de la courbe doivent être modélisées par des droites. L'intersection entre ces droites donne la valeur du volume à l'équivalence.

Précautions expérimentales : Afin que la rupture de pente soit bien visible, il faut ajouter un grand volume d'eau dans le bécher contenant le réactif titré afin de négliger l'effet de la dilution. L'agitation doit être arrêtée au moment de la mesure de la conductivité.

Analyse de la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$

Pour analyser une courbe de titrage conductimétrique, il faut prendre en compte TOUS les ions présents, même les ions spectateurs. Identifier ceux qui apparaissent et ceux qui disparaissent au cours du titrage et comparer leur conductivité molaire ionique. (voir exemple ci-après)

Exemple :

Conducti-
mètre

$\text{Na}^+(\text{aq})$
 $+$
 $\text{HO}^-(\text{aq})$

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 $+$
 $\text{Cl}^-(\text{aq})$

> L'équation support du titrage est :
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

	Évolution des quantités	
Ions	$V < V_E$	$V > V_E$
Na^+	↗	↗
HO^-	0	↗
H_3O^+	↘	0
Cl^-	=	=

