



## Chapitre C3 – Analyser un système chimique par des méthodes chimiques



### Se positionner

1. « Dosage » et « titrage » permettent de déterminer une quantité ou une concentration inconnue.
  - ① Vrai
  - ② Faux
2. Lors d'un titrage, on détruit l'espèce chimique étudiée.
  - ① Vrai
  - ② Faux
3. Lors d'un titrage, le réactif titrant :
 

① est dans le bécher	② est dans la burette
③ a une concentration connue	④ a une concentration inconnue
4. On considère l'équation suivante support d'un titrage :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$   
A l'équivalence :
  - ① les espèces A et B sont dans les proportions stœchiométriques
  - ② il n'y a plus ni de A ni de B
  - ③ les quantités de C et D obtenues sont maximales
  - ④ la réaction n'est pas terminée.
5. On recherche la concentration d'un acide. Pour cela on procède à un titrage acido-basique. On peut mesurer le pH du mélange dans le bécher. D'après vous comment évolue le pH au cours du titrage :
  - ① il est constant
  - ② il augmente
  - ③ il diminue

### Activité 1. (expérimentale) Trouver la concentration du vinaigre...

On étudie dans cette activité la façon dont on peut repérer l'équivalence d'un titrage en suivant l'évolution du pH lors d'une transformation acido-basique. On l'illustre avec le titrage du vinaigre. Les vinaigres sont des solutions d'acide éthanóique, de formule  $CH_3COOH$  dont la concentration est exprimée par la valeur du degré du vinaigre. On se propose de déterminer la concentration en acide éthanóique d'un vinaigre par titrage avec de la soude ( $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ).

#### A. Questions préliminaires

1. Lors du mélange une réaction a lieu entre l'acide éthanóique et l'ion hydroxyde.
  - Écrire les couples acide-base concernés par cette réaction, souligner l'acide et la base réagissant :
  - En déduire l'équation chimique associée à la transformation du système étudié.

Cette transformation est **totale et instantanée**, conditions nécessaires à son utilisation pour un titrage.

#### 2. Quelques prévisions

- a- Le réactif titré est .....
- b- Le réactif titrant est .....
- c- D'après vous, au cours du titrage le pH va  augmenter  diminuer
- d- Compléter le tableau ci-dessous :

Pour un volume V versé	Espèces chimiques présentes dans le bécher
Inférieur à $V_E$	
Egal à $V_E$	
Supérieur à $V_E$	

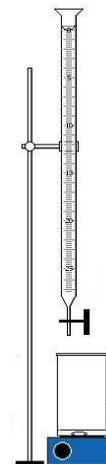
**Act. 1 – B. Préparation de la solution à titrer**

La solution S de vinaigre est tellement concentrée qu'il faudrait, pour ne pas mettre un volume trop grand de soude, utiliser une solution de soude très concentrée (de l'ordre de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), ce qui présente quelques risques. Pour utiliser une solution moins concentrée on utilise donc une solution de vinaigre diluée 10 fois, notée S'. On souhaite réaliser 50,0 mL de solution S'.

- Appeler le professeur pour lui indiquer la pipette jaugée que vous allez utiliser pour faire la dilution, puis après validation préparer la solution S' avec le matériel dont vous disposez.

**Act. 1 - C. Réalisation du montage pour le suivi pH-métrique**

- Le pH-mètre est étalonné (ne pas oublier de bien rincer la sonde pH-métrique).
- Mettre la solution S' dans un bécher de 100 mL.
- Prélever un volume  $V' = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S' à la pipette jaugée et verser cet échantillon dans un bécher propre. Compléter avec environ 20 mL d'eau distillée (cela permettra de faire plonger correctement la sonde).
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine : c'est un indicateur coloré acido-basique, c'est-à-dire un couple acide-base dont l'acide n'a pas la même couleur que la base.
- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration en soluté apporté  $C_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Faire le zéro et veiller à ce que la burette ne contienne pas de bulles d'air.
- Plonger la sonde dans la solution afin de réaliser le montage permettant de mesurer le pH en fonction du volume de soude versé.
- Compléter le schéma du montage ci-contre en précisant la nature des solutions introduites, les concentrations et volumes connus



- Attention !**
- L'agitation ne doit pas être trop rapide, afin d'éviter les projections.
  - L'électrode doit bien plonger sans être en contact avec le barreau ou la paroi.
  - La burette doit être située bien au-dessus du bécher.

Appeler pour faire vérifier le montage.

**Act. 1 - D. Réalisation du suivi pH-métrique**

On souhaite tracer la courbe d'évolution du pH en fonction de  $V_B$ , volume de solution d'hydroxyde de sodium versé, au cours du mélange. Le suivi est fait grâce à Regressi (Fichier → Nouveau → Clavier).

Attention, l'indicateur va changer de couleur pour une certaine valeur de volume de soude. On n'oubliera pas de noter ce volume :

Le changement de couleur a lieu pour  $V_B = \dots\dots\dots$

- Verser la soude au début de mL en mL puis **diminuer le volume versé (jusqu'à 0,2 mL) lorsque le pH se met à varier plus rapidement**. A chaque mesure, saisir le couple ( $V_B$  ; pH) sur le tableur en veillant à bien avoir à l'écran à la fois le tableau de valeurs et le système d'axe ( $V_B$ , pH) (Fenêtre → Mosaïque verticale).
- Appeler le professeur puis après accord, imprimer le relevé de points et le tableau obtenus.
- Vider, rincer puis ranger le matériel.

**Act. 1 - E. Exploitation du titrage**

1. Faire une phrase qui décrit la particularité principale de la courbe.

2. Qu'y a-t-il de remarquable concernant le pH lorsque l'indicateur coloré change de couleur ?

Le volume versé pour atteindre le saut de pH est appelé *volume équivalent* (voir définition précise dans le modèle). Le point d'équivalence est en fait le point d'inflexion de cette courbe (point où la courbure de la courbe s'inverse).

On peut déterminer un tel point grâce à la **méthode dite "des tangentes"** (cf livre page 575).

3. Modéliser graphiquement la courbe puis déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence à partir de la méthode des tangentes.

$$V_E = \dots\dots\dots \quad \text{pH}_E = \dots\dots\dots$$

4. Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base noté HInd/Ind<sup>-</sup> dont les deux espèces conjuguées n'ont pas la même teinte. Donner les couleurs des formes acide et base de la phénolphtaléine.

La zone de pH de virage est l'intervalle de pH pour lequel on ne peut pas affirmer que l'indicateur a l'une ou l'autre de ces couleurs. La zone de virage de la phénolphtaléine est : 8,2 – 10,0.

5. Vérifier que le pH à l'équivalence est bien compris dans cette zone et proposer un critère pour choisir un indicateur coloré adapté à un titrage acido-basique.



**Vous disposez maintenant de la définition de l'équivalence (voir modèle)**

6. Compléter le tableau d'évolution du système dans le cas étudié, en prenant comme état final l'état d'équivalence.

Équation de réaction :					
E.I	$x = 0$				
État intermédiaire	$x$				
E.F.	$x = x_E$				

7. En exprimant  $x_E$  de deux façons différentes, donner la relation entre la quantité de matière d'acide éthanoïque initialement présente soit  $n_i(\text{acide})$  et la quantité de matière d'ions hydroxyde versés à l'équivalence, soit  $n_E(\text{HO}^-)$ .
8. En déduire une expression de la concentration  $C'$  de la solution S'en fonction de  $V'$ ,  $C_B$  et  $V_E$ .
9. Calculer la valeur de la concentration molaire  $C'$  de la solution S', puis celle de la concentration molaire  $C$  en soluté apporté dans le vinaigre.
10. Le degré du vinaigre est le pourcentage massique d'acide éthanoïque dans la solution. Calculer le degré trouvé expérimentalement et comparer à l'indication de la bouteille.  
Données : masse volumique du vinaigre :  $\rho = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$  ; masse molaire  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## Activité 2 - Combien de soude dans le Destop ?

On réalise dans cette activité un titrage colorimétrique pour déterminer la concentration des ions hydroxydes  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  présents dans un déboucheur du commerce (Destop).

### Document 1 : Le Destop

Depuis 1969, le Destop est un liquide utilisé comme déboucheur. Il agit en 30 minutes, n'attaque ni l'émail ni les tuyauteries, même en plastique ; il est sans danger pour les fausses septiques.

Le Destop est une solution de couleur violette et sentant l'ammoniac, mais qui peut être quasiment assimilée, chimiquement, à de la soude.



### Document 2 : Composition du Destop

	Pourcentage massique	Symbole de danger	Risque
Soude caustique	10%	C	R35
Hydroxyde d'ammonium	1%	C	R35

C : corrosif  
N : dangereux pour l'environnement  
R35 : provoque de graves brûlures  
R50 : très toxiques pour les organismes aquatiques  
Masse volumique :  $1,217 \text{ g/cm}^3$   
pH > 13,5



### Analyse de la situation expérimentale

- Sachant qu'on réalise le titrage des ions hydroxydes par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration en soluté apporté  $C_A$ , écrire l'équation chimique de la réaction support du titrage.
- Expliquer pourquoi cette réaction peut être considérée comme totale.
- Compléter le tableau ci-dessous (on note  $V$  de solution titrante versé et  $V_E$  le volume versé à l'équivalence) :

	le réactif en excès	Préciser si : pH < 7 ou pH = 7 ou pH > 7
$V < V_E$		
$V = V_E$		
$V > V_E$		



4. A partir de la définition de l'équivalence et avec la méthode de votre choix donner la relation entre la quantité de matière d'ions hydroxyde initialement présents, soit  $n_i(HO^-)$  et la quantité de matière d'ions oxonium versés à l'équivalence, soit  $n_E(H_3O^+)$

5. En déduire l'expression de la concentration molaire en ions hydroxyde, notée  $C$ , dans la solution utilisée, en fonction de  $V_B$  (volume de solution titrée),  $C_A$  et  $V_E$ .

6. En tenant compte de la valeur approximative du pH que vous prévoyez à l'équivalence, indiquer l'indicateur coloré à choisir parmi ceux disponibles (voir livre ou document annexe à demander).

Indicateurs colorés	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 – 10,0	Rose

## Activité 2 – Réalisation du titrage

La solution commerciale est beaucoup trop concentrée pour qu'on puisse la titrer directement, elle a été diluée 25 fois. Rédiger le protocole qui permet d'obtenir  $V = 500,0$  mL de solution diluée  $S'$ .

*Vous disposez de la solution diluée notée  $S'$ .*

- Prélever avec précision  $V_B = 10,0$  mL de solution diluée  $S'$ , pour procéder au titrage.
- Réaliser le montage sachant que l'on dose avec une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ ) de concentration en soluté apporté  $C_A = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>.

 **Faire vérifier le montage.**

- Ajouter quelques gouttes de l'indicateur coloré acido-basique choisi à la question 6.
- Réaliser le titrage : faire un premier titrage rapide afin d'estimer l'ordre de grandeur du volume équivalent puis effectuer un second titrage précis à la goutte près.

Noter la valeur du volume équivalent correspondant au virage de l'indicateur coloré :  $V_E = \dots\dots\dots$

## Analyse

7. Grâce à la valeur de  $V_E$  et au travail préparatoire (question 5), calculer la concentration  $C$  en ions hydroxyde dans la solution diluée puis la concentration molaire  $C_0$  (concentration en hydroxyde de sodium du Destop)

## Validation

8. Calculer la concentration massique  $C_m$  en hydroxyde de sodium dans le Destop®, puis en déduire la masse d'hydroxyde de sodium contenue dans 1L de Destop.

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :  $M = 40,0$  g.mol<sup>-1</sup>

9. Calculer la masse de 1L de Destop puis en déduire le **pourcentage massique  $p$**  de soude dans le Destop. Comparer à l'indication de l'étiquette.

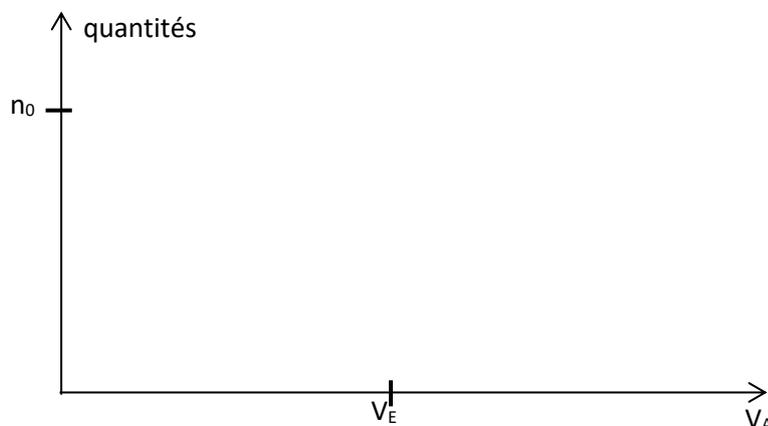


### Activité 3 – Python aussi sait titrer...

Dans cette activité, on va utiliser le langage de programmation *Python* pour tracer l'évolution des quantités de réactifs et de produits lors d'un titrage, quels que soient les nombres stœchiométriques et les quantités initiales. Il suffit finalement de programmer comment on remplit un tableau d'avancement.

#### A- Votre prévision

Dans un premier temps, proposer ci-contre une évolution des quantités de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{HO}^-$  dans le cas de l'activité 2 (titrage de  $\text{HO}^-$ ) sachant que la quantité initiale de  $\text{HO}^-$  est notée  $n_0$  et que le volume versé à l'équivalence est noté  $V_E$ .



#### B- Le script à compléter

On considère une équation de réaction de titrage générale :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Le réactif titré est  $A$ . Le réactif titrant est  $B$ . Les concentrations des deux solutions contenant  $A$  et  $B$  sont respectivement  $C_A$  et  $C_B$ . Le volume de la solution contenant le réactif titré est noté  $V_A$ .

L'exécution du programme, lorsque vous l'aurez complété à l'aide des questions suivantes, est censée afficher une représentation des quantités de matières  $n(A)$ ,  $n(B)$ ,  $n(C)$  et  $n(D)$  en fonction du volume de solution titrante ajouté.

**Travail n°1** Compléter la ligne permettant de calculer la quantité initiale de réactif titré.

#### 1. Avant l'équivalence

On suppose que le **volume versé  $V$  est inférieur** au volume versé à l'équivalence. Vous devez remplir le tableau d'avancement ci-dessous en vous aidant des questions suivantes :

- Quelle case de la dernière ligne est obligatoirement nulle ?
- En déduire l'expression littérale de  $x$ .
- Compléter toutes les cases du tableau.

		$aA$	+	$bB$	$\rightarrow$	$cC$	+	$dD$
État initial	$x = 0$							
État pour un volume versé $V$	$x$							

- Lorsque  $V$  (et donc  $x$ ) augmente, à quelle condition les expressions précédentes cessent d'être valables ? (on ne peut pas donner une condition impliquant  $V_E$  car on ne connaît pas  $V_E$ ).

**Travail n°2** Compléter la condition de la boucle *while*, condition pour laquelle les relations précédentes cessent d'être valables.

**Travail n°3** Compléter la ligne permettant de calculer l'avancement pour une valeur de  $V$  donnée.

**Travail n°4** Compléter les lignes permettant de calculer les quantités de  $A$ ,  $C$  et  $D$  pour  $V$  donné.

#### 2. Après l'équivalence

On suppose maintenant que le **volume versé  $V$  est supérieur** au volume versé à l'équivalence.

Justifier que la quantité de  $B$  s'écrit  $cB \cdot V - b \cdot n_{Ai}/a$ .

**Travail n°5** Compléter les lignes permettant de calculer les quantités de  $A$ ,  $C$  et  $D$ .

#### 3. Utilisation du script

- Dans un premier temps, les 4 nombres stœchiométriques sont fixés à 1,  $c_A$  vaut 0,1 et  $c_B$  vaut 0,15 et  $V_A$  vaut 20. Calculer le volume versé à l'équivalence dans un tel cas.
- Exécutez le script et vérifiez que la simulation fournit bien la valeur que vous venez de calculer.
- En modifiant le script à l'aide des résultats de l'activité 2, simuler le titrage réalisé à l'activité 2.
- Modifier les nombres stœchiométriques (par exemple  $a=2$ ,  $b=1$ ,  $c=3$  et  $d=4$ ) pour observer leur effet sur le titrage. Imprimer et commenter les courbes obtenues.

**Activité 4 (Exp.) - Dosage des ions sulfate dans une eau minérale**

On cherche ici à titrer les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  présents dans l'eau de Contrex à l'aide d'un suivi conductimétrique.

Relever la concentration en masse en ions sulfate indiquée sur l'étiquette  $C_{ref} = \dots$

On donne la masse molaire des ions sulfate :  $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96,0 \text{ g/mol}$ .

**Document ①** : En pratique si le volume  $V$  de solution titrante versé au cours du dosage est faible devant le volume de solution versé initialement (l'effet de la dilution est alors négligeable), la conductivité  $\sigma$  du mélange peut être considérée comme proportionnelle au volume versé.

**Document ②** : Lors d'un titrage conductimétrique, l'équivalence est repérée par un **changement de pente de la courbe** représentant la conductivité en fonction du volume versé. **Le volume versé à l'équivalence est l'intersection des deux segments de droite.**

Un goût & une minéralisation uniques  
Unieke smaak & mineralengehalte

Pour 1 litre / Voor 1 liter: en mg AIR\* ADH+

Ca <sup>2+</sup>	Calcium	• 468	• 58%
Mg <sup>2+</sup>	Magnésium	• 74,5	• 19%
Na <sup>+</sup>	Sodium	• 9,4	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfate	• 1121	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonate	• 372	

Résidu sec à 180°C | 2078 mg/l  
Droogrest op 180°C

Convient pour un régime pauvre en sodium. Geschikt voor een zoutarm dieet.

\*Apports Journaliers Recommandés.  
\*Aanbevolen Dagelijkse Hoeveelheid.

**A. Questions préliminaires**

Pour faire ce titrage on utilise une solution de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ ) de concentration en soluté apporté :  $C_t = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Test préliminaire** : Dans un tube à essais, introduire environ 2 mL de l'eau minérale étudiée, ajouter quelques gouttes de la solution de chlorure de baryum. Noter vos observations et nommer l'espèce chimique formée.
- Écrire l'équation de réaction support du titrage (*on n'écrit pas les ions spectateurs dans l'équation*).
- A partir d'un tableau d'avancement, établir la relation à l'équivalence entre le volume  $V$  de l'eau titré, la concentration en ions sulfate  $C$ , la concentration  $C_t$  et le volume versé pour atteindre l'équivalence  $V_E$ .

**B. Protocole du titrage**

- Prélever à l'éprouvette graduée un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau minérale puis l'introduire dans un bécher de 250 mL. On considérera que pendant tout le titrage, le volume du système chimique est quasiment constant.
- Introduire un barreau aimanté et mettre l'agitateur magnétique en marche.
- Plonger la cellule conductimétrique (rincée et séchée) dans la solution en faisant bien attention qu'elle ne touche pas le barreau et que la cellule soit bien immergée. Le conductimètre a déjà été étalonné.
- Introduire la **solution de chlorure de baryum** dans la burette et ajuster le niveau au zéro.
- Avant d'ajouter la solution titrante ( $V_t=0,0\text{mL}$ ), relever la valeur de la conductivité initiale  $\sigma$  de la solution titrée à l'aide de la touche READ. 🖐️ **Appeler le professeur pour la vérification du montage.**
- Les données ( $V_t, \sigma$ ) sont saisies dans Regressi (Fichier → Nouveau → Clavier).
- Ajouter la solution titrante de mL en mL (jusqu'à 4,0 mL pour commencer) en relevant chaque fois la valeur de la conductivité une fois celle-ci stabilisée, **au fur et à mesure des mesures**.  
🖐️ **Appeler le professeur pour vérifier ces premières valeurs.**
- (Fenêtre → Mosaïque verticale). Le tableau de mesures et le graphe apparaissent à l'écran avec les cinq points.
- Poursuivre les relevés de la conductivité. Pour chaque mesure, saisir les valeurs dans Regressi.

**C. Exploitation**

a) Modéliser le graphe obtenu à l'aide de deux segments de droite en utilisant l'outil graphique « Ligne » de Regressi.

b) En utilisant l'outil « Réticule », déterminer le volume versé à l'équivalence. Noter sa valeur  $V_E$  : .....

🖐️ **Appeler l'enseignant puis imprimer le graphe obtenu.**

c) Compléter le tableau pour interpréter l'évolution.

	Évolution des quantités dans le bécher : →, ↑, ↓			Évolution de $\sigma$ observée
	Ba <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
$V_t < V_E$				
$V_t > V_E$				

d) En déduire la concentration en quantité de matière en ions sulfate  $C$  de l'eau.

e) On estime les incertitudes aux valeurs suivantes :  $u(V_E) = 0,1 \text{ mL}$  ;  $u(C_t) = 0,01 \text{ mol/L}$  ;  $u(V) = 0,3 \text{ mL}$ . À l'aide du document 3 ci-dessus, exprimer puis calculer l'incertitude  $u(C)$ .

f) Calculer la concentration en masse  $C_m$  puis l'incertitude  $u(C_m) = M \times u(C)$ .

g) Calculer le z-score et commenter.

**Document ③ : Incertitude sur une valeur calculée**

Rappel : Si une grandeur  $X$  est calculée au moyen d'une relation constituée uniquement de produits et de quotients, son incertitude relative est la somme quadratique des incertitudes relatives de chacune des grandeurs intervenant dans son expression.

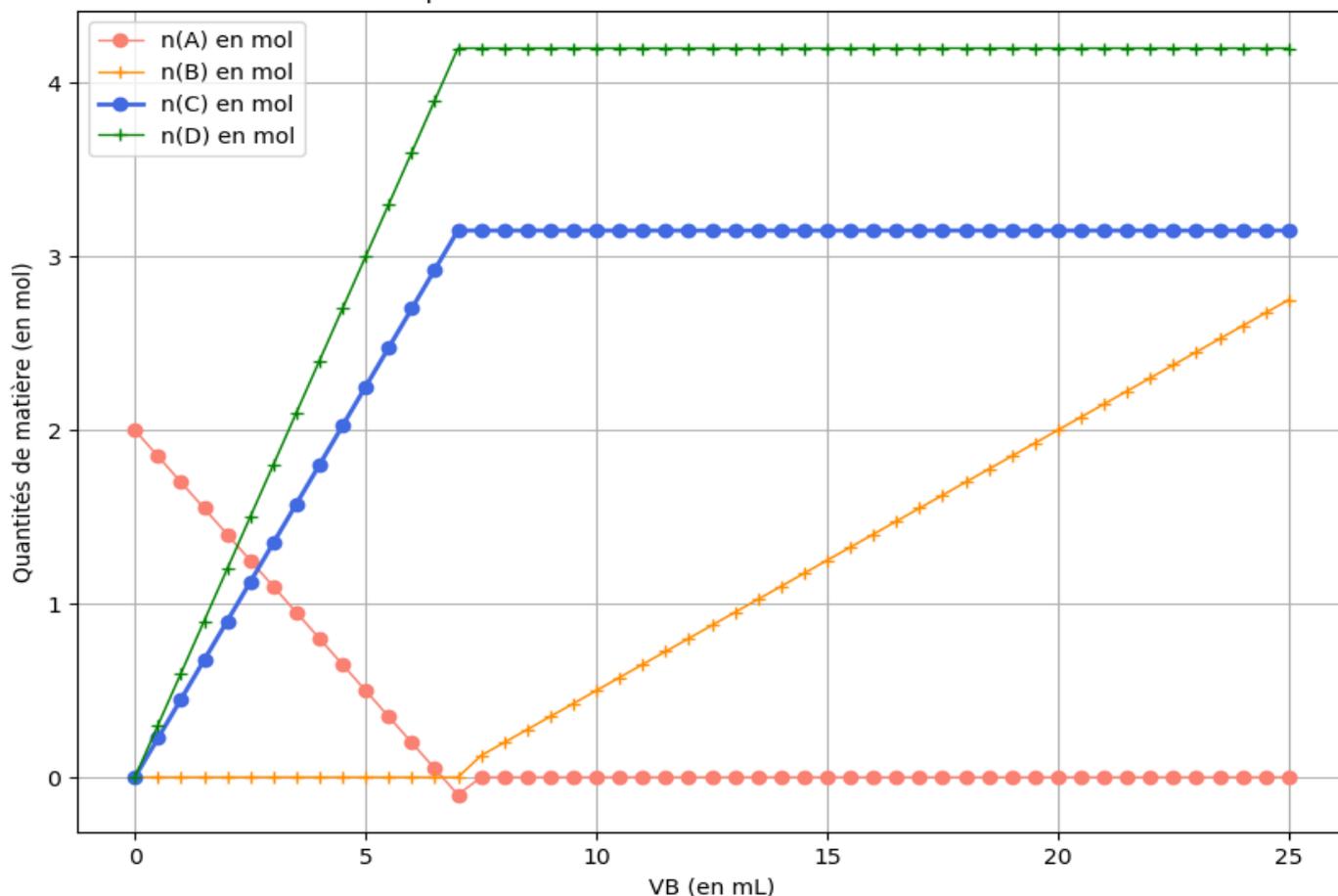
Par exemple si  $X = ab/c$  :

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2}$$



ANNEXE – Représentations graphiques de l'activité 3

Equation de la réaction :  $2A + 1B \rightarrow 3C + 4D$



Equation de la réaction :  $1A + 1B \rightarrow 1C + 1D$

