|  |
| --- |
| **Niveau :** Spécialité physique chimie Terminale |
| **Type de ressources :** activité en autonomie sur les titrages |
| **Notions et contenus :** * *Notions de première spécialité : Titrage avec suivi colorimétrique, réaction d’oxydo-réduction support du titrage, équivalence, couleur d’une espèce en solution, concentration en quantité de matière,*
* Titrage avec suivi pH-métrique, titrage avec suivi conductimétrique
 |
| **Capacités exigibles travaillées ou évaluées :** * Pré-requis : tableau d’avancement
* 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.
* 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.
* **Capacité numérique :** 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**.**
 |
| **Nature de l’activité :** Enoncé avec rappel de cours et questions puis correction détaillée. |
| **Résumé :** cette activité a vocation à être réalisée en autonomie par les élèves. Un travail en groupe de 3 ou 4 élèves peut être pertinent. Elle permet d’introduire toutes les notions liées aux titrages en classe de terminale spécialité physique chimie.  |
| **Mots clefs** **:** schéma du montage expérimental d’un titrage, titrage conductimétrique, titrage colorimétrique, titrage acide-base, équivalence, quantité de matière, incertitudes, python, méthode des tangentes, méthode de la dérivée. |
| **Académie où a été produite la ressource :** Strasbourg |

Physique-chimie

Programme de la classe de Terminale (enseignement de spécialité)

**Documents élèves**

**Voir ci-après.**

Activité de cours – titrages

**Introduction :** un dosage est, par définition, une détermination de concentration ou de quantité de matière. Les titrages sont des dosages qui utilisent une réaction chimique.

**I/ Préchauffe : rappels sur les titrages colorimétriques**

On réalise le montage suivant :

(K+(aq) + MnO4-(aq))

de concentration en quantité de matière connue

C2 = 5,0.10-3 mol.L-1

(= SOLUTION TITRANTE)

Và titrer = 20,0 mL de solution acide contenant des ions ferreux Fe2+(aq) à une concentration inconnue C1

(= SOLUTION TITREE)

1. Compléter la légende.

On verse, à l’aide de la burette, un volume précis Vversé de solution de permanganate de potassium (K+(aq) + MnO4-(aq)) dans la solution contenant les ions ferreux Fe2+. La réaction suivante se produit :

MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq)🡪 Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(l)

Toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate MnO4− qui donnent au liquide une couleur violette. On admettra que les ions H+ sont en grand excès.

1. Reproduire sur votre copie le tableau d’avancement ci-après. Le compléter avec les données de l’exercice afin de connaitre la composition finale du système quel que soit le volume versé.

Lorsqu’il y a changement de réactif limitant, on dit qu’on a atteint l’équivalence. A l’équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

1. Comment peut-on repérer visuellement le passage de l’équivalence lors du versement ?
2. On repère le volume versé à l’équivalence et on le note VE. En déduire une relation entre VE, C1, C2 et Và titrer.

Le volume versé à l’équivalence vaut VE = 9,5 mL.

1. En déduire la concentration C1

De manière générale, imaginons qu’on titre l’espèce B avec l’espèce A selon la réaction suivante :

aA + bB → cC + dD

*avec a, b, c, d les nombres stœchiométriques*

1. Quelle relation serait vérifiée à l’équivalence dans ce cas ? Soyez explicite dans le nom de chaque terme en précisant quelle quantité de matière est initialement présente et quelle quantité de matière est versée.

**TABLEAU A RECOPIER ET REMPLIR**

|  |  |
| --- | --- |
| (mol) | MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq) 🡪 Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(l) |
| Etat initial (x=0) |  |  | EXCES |  |  |  |
| En cours (x) |  |  |  |  |
| Etat final si MnO4- limitantxf =..... |  |  |  |  |
| Etat final si les proportions sont stœchiométriques... = ... |  |  |  |  |
| Etat final si Fe2+ limitantxf =..... |  |  |  |  |

**II/ Comment repérer l’équivalence dans le cas général ?**

Un suivi colorimétrique n’est possible que si le passage de l’équivalence s’accompagne d’un changement drastique de couleur. Or, ce n’est que rarement le cas ! Par exemple, lorsqu’on dose un acide ou une base, ces espèces sont souvent incolores. Comment repérer alors le passage de l’équivalence ?

1. **Suivi pH-métrique**

On considère à présent le titrage d’un volume VB = 10,0 mL de solution diluée 100 fois de déboucheur d’évier, c’est-à-dire une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium, à l’aide d’une solution d’acide chlorhydrique (H3O+(aq) + Cl-(aq)) de concentration CA = 0,025 mol.L-1

1. Quelles sont les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium ?

On réalise un montage analogue au précédent, mais on remplace l’erlenmeyer par un bécher large dans lequel on plonge une électrode de verre combinée reliée à un pH-mètre.

1. Faire un schéma légendé du montage, en précisant notamment l’emplacement des deux solutions ainsi que leur composition.
2. Écrire l’équation de la réaction ayant lieu lors du versement de la solution titrante dans le bécher. Identifier les espèces spectatrices.
3. Faire un tableau d’avancement permettant de déterminer l’état final quel que soit le réactif limitant. On appellera CB la concentration de la solution diluée et Vversé le volume versé de solution titrante.
*On pourra se baser sur le modèle du tableau d’avancement précédent*.
4. Comment va évoluer le pH lors du passage de l’équivalence ? Justifier.

Pour simuler ce titrage, on peut utiliser un programme python.

1. Compléter le programme python accessible via le lien fourni par le professeur afin de tracer l’évolution des quantités de matière au cours du titrage. Tracer l’évolution du pH au cours du temps.

Si l’équivalence s’accompagne d’une brutale variation de pH (on parle de « saut » de pH), on peut la repérer en :

* **Mesurant le pH avec un pH-mètre pour chaque ajout d’acide. On parle de suivi pH-métrique (voir TP)**

***Résultats du suivi pH-métrique***





Pour repérer le volume versé à l’équivalence, il existe deux méthodes :

**Méthode des tangentes :**

*Voir aussi la vidéo proposée par labolycée.org*[*https://www.youtube.com/watch?v=cYm4-4D4tas*](https://www.youtube.com/watch?v=cYm4-4D4tas)

1. Tracer une tangente à la courbe pH = f(V) juste avant le saut de pH.
2. Tracer une seconde tangente **parallèle à la première**, peu après le saut de pH.
3. Tracer une perpendiculaire aux deux tangentes.
4. Tracer une parallèle aux deux tangentes, équidistante de ces deux tangentes.
5. Cette dernière droite coupe la courbe pH =f(V) en un point d’abscisse VE : c’est le volume versé à l’équivalence.

**Méthode de la dérivée :**

On trace la dérivée de la courbe pH = f(Vversé). Le volume versé à l’équivalence correspond à l’abscisse de l’extremum de cette courbe.

* Pour avoir une belle courbe, il est important de resserrer les points lors du saut de pH !
1. Trouver le volume versé à l’équivalence par les deux méthodes.

Méthode des tangentes : VE = …………………… Méthode de la dérivée : VE = …………………

1. Si on avait dosé l’acide chlorhydrique avec la solution d’hydroxyde de sodium, qu’aurait-on obtenu pour la courbe pH = f(Vversé) et pour la dérivée ?
* **En ajoutant un indicateur coloré acidobasique adapté.**

***Titrage d’un déboucheur d’évier : choix d’un indicateur coloré***



Le bleu de Bromothymol est un indicateur coloré acidobasique : sa couleur dépend du pH.

En milieu très acide, elle est jaune et en milieu très basique elle est bleue. Entre les deux, il y a une zone de virage où elle est verte.

En résumé :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| pH | 0 à 6,0 | 6,0 à 7,6 | 7,6 à 14 |
| Couleur du BBT | jaune | vert | bleu |

Les couleurs et la zone de virage dépendent de l’indicateur coloré.

Exemples :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
| phénolphtaléine | incolore | pH 8,2 à 10,0 | rose |
| BBP | jaune | pH 3 à 4,6 | bleu |
| Rouge de crésol | jaune | pH 7,2 à 8,8 | rouge |

On décide d’ajouter quelques gouttes de BBT dans le bécher en début de titrage.

1. Sur la courbe ci-dessus, tracer proprement la zone où la solution contenue dans le bécher est jaune, bleue et verte. Que se passe-t-il de notable à l’équivalence ?

On peut repérer l’équivalence d’un titrage acide-base en ajoutant en début de titrage un indicateur coloré adapté.

L’indicateur coloré est adapté s’il **change de couleur en une goutte à l’équivalence**.

=> on parle de **suivi colorimétrique**

Remarque : on lit parfois **qu’un indicateur coloré est adapté si le pH à l’équivalence est situé dans sa zone de virage.** Cette explication, peu rigoureuse, est pourtant fréquemment attendue au bac.

1. Conclure : quelle est la concentration en quantité de matière d’ion hydroxyde dans la solution diluée ? Même question pour le déboucheur d’évier.
2. **Suivi conductimétrique**

On réalise la même manipulation que précédemment avec un autre déboucheur d’évier, et en remplaçant l’électrode de verre combinée et le pH-mètre par un conductimètre et sa sonde. On ajoute environ 100 mL d’eau distillée dans le bécher.

1. L’ajout d’eau dans le bécher peut-elle changer le résultat du titrage ? Justifier.
2. Quelles sont les ions pouvant être présents dans le bécher au cours du titrage ? Compléter le fichier python pour faire apparaitre l’évolution des quantités de matière des ions spectateurs.
3. Rappeler la loi de Kohlrausch. L’appliquer à la solution contenue dans le bécher au cours du titrage pour avoir une expression de la conductivité de la solution en fonction des concentrations des espèces présentes dans le bécher.
4. A l’aide d’un tableau d’avancement ou du programme python fourni, prédire l’évolution de la conductivité au cours du titrage. On négligera la dilution.

Données

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ion | Na+ | H3O+ | Cl− | HO− |
| °(mS.m2.mol−1) | 5,01 | 35,0 | 7,63 | 19,8 |

L’évolution de la conductivité (ou de la conductance) au cours du titrage est donnée ci-dessous.



1. Déterminer rigoureusement le volume versé à l’équivalence. *Pour cela, tracer la droite moyenne de part et d’autre de l’équivalence et repérer l’abscisse de leur intersection.*
2. En déduire la concentration en quantité de matière CB,déboucheur de ce déboucheur d’évier.
3. Calculez l’incertitude type u(CB,déboucheur) sur la mesure de cette concentration. L’écrire avec deux chiffres significatifs.

Données :

$$\frac{u\left(C\_{B,découcheur}\right)}{C\_{B,déboucheur}}= \sqrt{\left(\frac{u\left(C\_{A}\right)}{C\_{A}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{E}\right)}{V\_{E}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{B}\right)}{V\_{E}}\right)^{2}}$$

u(VE) = 0,2 mL *(incertitude due à l’expérimentateur principalement, un peu due à la burette)*

u(VB) = 0,005 mL *(incertitude due à la pipette jaugée utilisée pour le prélèvement)*

u(CA) = 0,001 mol.L-1 *(incertitude sur la concentration de la solution titrante)*

*On fait l’hypothèse que les incertitudes liées à la dilution sont négligeables.*

1. La bouteille précise que le titre massique en hydroxyde de sodium est de 10,0 %. Est-ce en accord avec les résultats de l’expérience ?

Données :

masse volumique du déboucheur d’évier : ρsolution = 1,112 g.mL-1

masse molaire de l’hydroxyde de sodium : M(NaOH) = 40,0 g.mol-1

1. Quel peut être l’intérêt d’ajouter de l’eau distillée dans le bécher avant de commencer le titrage ?
2. Conclure :
* Définir l’équivalence. Quelle relation est valable lors de l’équivalence d’un titrage ? On pourra se baser sur une réaction fictive.
* Quels sont les différents moyens de repérer l’équivalence d’un titrage ?
* Qu’appelle-t-on titre massique et quelle formule littérale permet de le relier à la masse volumique de la solution et sa concentration en masse ? Même question si on a la densité de la solution.

Pour aller plus loin (facultatif) :

* Il est possible de faire des dosages indirects. Par exemple, on ajoute un excès d’une espèce A pour qu’elle consomme entièrement l’espèce B. En déterminant la quantité restant de A, on peut en déduire la quantité initiale de B.
* Un réactif souvent utilisé est l’ion iodure. Celui-ci est un bon réducteur qui forme du diiode I2 jaune en solution aqueuse. Toutefois, titrer le diiode n’est pas si évident : le passage de l’équivalence se fait via un passage du jaune pâle à l’incolore… peu visible ! On utilise alors du thiodène (empois d’amidon) qui prend une couleur très foncée lorsqu’il est en présence de diiode. Il s’ajoute uniquement lorsque la solution est pâle (peu avant l’équivalence).

Un sujet sur un tel dosage est ici : <https://labolycee.org/dosage-dune-eau-de-javel>

Activité de cours – titrages CORRECTION

**Introduction :** un dosage est, par définition, une détermination de concentration ou de quantité de matière. Les titrages sont des dosages qui utilisent une réaction chimique.

**I/ Préchauffe : rappels sur les titrages colorimétriques**

On réalise le montage suivant :

Burette graduée

(K+(aq) + MnO4-(aq))

de concentration en quantité de matière connue

C2 = 5,0.10-3 mol.L-1

(= SOLUTION TITRANTE)

pince

potence

erlenmeyer

Barreau aimanté

Và titrer = 20,0 mL de solution acide contenant des ions ferreux Fe2+(aq) à une concentration inconnue C1

(= SOLUTION TITREE)

Agitateur magnétique

1. Compléter la légende.

On verse, à l’aide de la burette, un volume précis Vversé de solution de permanganate de potassium (K+(aq) + MnO4-(aq)) dans la solution contenant les ions ferreux Fe2+. La réaction suivante se produit :

MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq)🡪 Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(l)

Toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate MnO4− qui donnent au liquide une couleur violette. On admettra que les ions H+ sont en grand excès.

1. Reproduire sur votre copie le tableau d’avancement ci-après. Le compléter afin de connaitre la composition finale du système quel que soit le volume versé en fonction des données.

|  |  |
| --- | --- |
| (mol) | MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) +8 H+(aq) 🡪 Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(l) |
| Etat initial | C2 Vversé | C1 Và titrer | EXCES | 0 | 0 | EXCES |
| En cours | C2 Vversé - x | C1 Và titrer - 5x | x | 5x |
| Etat final si MnO4- limitantxf = C2 Vversé | 0 | C1 Và titrer - 5 C2 Vversé | C2 Vversé | 5 C2 Vversé |
| Etat final si les proportions sont stœchiométriques$$C\_{2} V\_{versé}=\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5} $$ | 0 | 0 | $$C\_{2} V\_{versé}=\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5}$$ | $$5 C\_{2} V\_{versé}= C\_{1} V\_{à titrer}$$ |
| Etat final si Fe2+ limitantxf = $\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5}$ | $$C\_{2} Vversé -\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5}$$ | 0 | $$\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5}$$ | C1 Và titrer |

Lorsqu’il y a changement de réactif limitant, on dit qu’on a atteint l’équivalence. A l’équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

1. Comment peut-on repérer visuellement le passage de l’équivalence lors du versement ?

Avant l’équivalence, il n’y a pas d’ion permanganate (magenta) en solution car ce réactif est limitant. La solution contenue dans le bécher est donc peu colorée. Après l’équivalence, ce sont les ions ferreux qui sont limitants : il y a des ions permanganate en solution. La teinte de la solution contenue dans le bécher est magenta.

Ainsi, en une goutte à l’équivalence, le bécher prendra une teinte magenta.

1. On repère le volume versé à l’équivalence et on le note VE. En déduire une relation entre VE, C1, C2 et Và titrer.

$$C\_{2} V\_{E}=\frac{C\_{1} V\_{à titrer}}{5}$$

Le volume versé à l’équivalence vaut VE = 9,5 mL.

1. En déduire la concentration C1

$$C\_{1}=\frac{ 5 C\_{2} V\_{E}}{V\_{à titrer}}= \frac{ 5 C\_{2} V\_{E}}{V\_{à titrer}}=\frac{5 ×5,0.10^{-3} mol.L^{-1}×9,5 mL}{20,0 mL }=1,2.10^{-2} mol.L^{-1}$$

De manière générale, imaginons qu’on titre l’espèce B avec l’espèce A selon la réaction suivante :

aA + bB → cC + dD

*avec a, b, c, d les nombres stœchiométriques*

1. Quelle relation serait vérifiée à l’équivalence ?

La relation vérifiée à l’équivalence est une relation **entre quantités de matière**.

$$\frac{n\_{B,initialement présent}}{b}=\frac{n\_{A, versé à l^{'}équivalence}}{a}$$

**II/ Comment repérer l’équivalence dans le cas général ?**

Un suivi colorimétrique n’est possible que si le passage de l’équivalence s’accompagne d’un changement drastique de couleur. Or, ce n’est que rarement le cas ! Par exemple, lorsqu’on dose un acide ou une base, ces espèces sont souvent incolores. Comment repérer alors le passage de l’équivalence ?

1. **Suivi pH-métrique**

On considère à présent le titrage d’un volume VB = 10,0 mL de solution diluée 100 fois de déboucheur d’évier, c’est-à-dire une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium, à l’aide d’une solution d’acide chlorhydrique (H3O+(aq) + Cl-(aq)) de concentration CA = 0,025 mol.L-1

1. Quels sont les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium ?

La solution contient de l’eau H2O, des ions hydroxyde HO- et des ions sodium Na+.

On réalise le même montage que précédemment, mais on remplace l’erlenmeyer par un bécher large dans lequel on plonge une électrode de verre combinée reliée à un pH-mètre.

1. Faire un schéma légendé du montage.

pH-mètre

(H3O+(aq) + Cl-(aq))

CA = 0,025 mol.L-1

(= SOLUTION TITRANTE)

VB = 10,0 mL de solution diluée 100 fois de déboucheur d’évier

Na+(aq) + HO-(aq)

CB inconnue

(= SOLUTION TITREE)

Burette graduée

pince

potence

bécher

Barreau aimanté

Agitateur magnétique

Electrode de verre combinée

1. Ecrire l’équation de la réaction ayant lieu lors du versement de la solution titrante dans le bécher. Identifier les espèces spectatrices.

 H3O+(aq + HO-(aq) → 2 H2O(l)

Les espèces spectatrices sont l’ion sodium Na+ et l’ion chlorure Cl-

1. Faire un tableau d’avancement permettant de déterminer l’état final quel que soit le réactif limitant.

|  |  |
| --- | --- |
| (mol) |  H3O+(aq) + HO-(aq) → 2 H2O(l) |
| Etat initial | CA Vversé | CB VB | EXCES |
| En cours | CA Vversé – x | CB VB - x |
| Etat final | CA Vversé – xf | CB VB – xf |
| * Si CA Vversé < CB VB
 | ≈ 0 | CB VB - CA Vversé |
| * Si CA Vversé = CB VB
 | ≈ 0 | ≈ 0 |
| * Si CA Vversé > CB VB
 | CA Vversé - CB VB | ≈ 0 |

1. Comment va évoluer le pH lors du passage de l’équivalence ? Justifier.

Avant l’équivalence, le bécher contient une solution composée de concentration quasi nulle d’ion oxonium mais contenant une concentration d’ions HO- significative : elle est basique (pH >> 7)

Après l’équivalence, le bécher contient une solution composée de concentration quasi nulle d’ion hydroxyde mais contenant une concentration d’ions H3O+ significative : elle est acide (pH << 7)

On observera donc une brusque variation du pH lors du passage de l’équivalence. On parle de « saut » de pH.

Pour simuler ce titrage, on peut utiliser un programme python.

1. Compléter le programme python afin de tracer l’évolution des quantités de matière au cours du titrage. Tracer l’évolution du pH au cours du temps.

Voir fichier de correction.

Si l’équivalence s’accompagne d’une brutale variation de pH (on parle de « saut » de pH) alors on peut la repérer en :

* **Mesurant le pH avec un pH-mètre pour chaque ajout d’acide. On parle de suivi pH-métrique (voir TP)**

***Résultats du suivi pH-métrique***



VE



Pour repérer le volume versé à l’équivalence, il existe deux méthodes :

**Méthode des tangentes :**

*Voir aussi la vidéo proposée par labolycée.org* [*https://www.youtube.com/watch?v=cYm4-4D4tas*](https://www.youtube.com/watch?v=cYm4-4D4tas)

* Tracer une tangente à la courbe pH = f(V) juste avant le saut de pH.
* Tracer une seconde tangente **parallèle à la première**, peu après le saut de pH.
* Tracer une perpendiculaire aux deux tangentes.
* Tracer une parallèle aux deux tangentes, équidistante de ces deux tangentes.
* Cette dernière droite coupe la courbe pH =f(V) en un point d’abscisse Ve : c’est le volume versé à l’équivalence.

**Méthode de la dérivée :**

On trace la dérivée de la courbe pH = f(Vversé). Le volume versé à l’équivalence correspond à l’abscisse de l’extremum de cette courbe.

* Pour avoir une belle courbe, il est important de resserrer les points lors du saut de pH !
1. Trouver le volume versé à l’équivalence par les deux méthodes.

Méthode des tangentes : VE = 15,0 mL Méthode de la dérivée : VE = 15,0 mL

1. Si on avait dosé l’acide chlorhydrique avec la solution d’hydroxyde de sodium, qu’aurait-on obtenu pour la courbe pH = f(Vversé) et pour la dérivée ?

Le pH aurait été acide avant l’équivalence puis basique après l’équivalence. Le saut de pH aurait été vers le haut. Ainsi, le pH augmente fortement à l’équivalence : la dérivée est positive, on observe un pic de la dérivée vers le haut.

* **En ajoutant un indicateur coloré acidobasique adapté.**

***Titrage d’un déboucheur d’évier : choix d’un indicateur coloré***



Le bleu de Bromothymol est un indicateur coloré acidobasique : sa couleur dépend du pH.

En milieu très acide, elle est jaune et en milieu très basique elle est bleue. Entre les deux, il y a une zone de virage où elle est verte.

En résumé :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| pH | 0 à 6,0 | 6,0 à 7,6 | 7,6 à 14 |
| Couleur du BBT | jaune | vert | bleu |

Les couleurs et la zone de virage dépendent de l’indicateur coloré.

Exemples :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
| phénolphtaléine | incolore | pH 8,2 à 10,0 | rose |
| BBP | jaune | pH 3 à 4,6 | bleu |
| Rouge de crésol | jaune | pH 7,2 à 8,8 | rouge |

On décide d’ajouter quelques gouttes de BBT dans le bécher en début de titrage.

1. Sur la courbe ci-dessus, tracer proprement la zone où la solution contenue dans le bécher est jaune, bleue et verte. Que se passe-t-il de notable à l’équivalence ?

En une goutte à l’équivalence, la solution passe de bleu à jaune.

On peut repérer l’équivalence d’un titrage acide-base en ajoutant en début de titrage un indicateur coloré adapté.

L’indicateur coloré est adapté s’il **change de couleur en une goutte à l’équivalence**.

=> on parle de **suivi colorimétrique**

Remarque : on lit parfois **qu’un indicateur coloré est adapté si le pH à l’équivalence est situé dans sa zone de virage.** Cette explication, peu rigoureuse, est pourtant fréquemment attendue au bac.

1. Conclure : quelle est la concentration en quantité de matière d’ion hydroxyde dans la solution diluée ? Même question pour le déboucheur d’évier.

**Rédaction à retenir !**

A l’équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n\_{A, versé à l^{'}équivalence}}{1}=\frac{n\_{B, initialement présent}}{1}$$

$$C\_{A}V\_{E}=C\_{B}V\_{B}$$

$$C\_{B}=\frac{C\_{A}V\_{E}}{V\_{B}}= \frac{0,025 mol.L^{-1}×15,0 mL}{10,0 mL}=0,038 mol.L^{-1}$$

La concentration de la solution de la solution diluée 100 fois est donc de CB = 0,038 mol.L-1

Le déboucheur d’évier est donc 100 fois plus concentré : CB, déboucheur = 100 x 0,038 mol.L-1 = 3,8 mol.L-1

Cette concentration est très importante, la solution est donc très corrosive. En laboratoire, on la manipulerait avec des gants et des lunettes de sécurité.

1. **Suivi conductimétrique**

On réalise la même manipulation que précédemment avec un autre déboucheur d’évier, et en remplaçant l’électrode de verre combinée et le pH-mètre par un conductimètre et sa sonde. On ajoute environ 100 mL d’eau distillée dans le bécher.

1. L’ajout d’eau dans le bécher peut-elle changer le résultat du titrage ? Justifier.

Le volume versé à l’équivalence ne dépend que de la quantité de matière d’acide présent dans le bécher. L’ajout d’eau ne modifie pas cette quantité : les résultats seront les mêmes.

1. Quelles sont les ions pouvant être présents dans le bécher au cours du titrage ? Compléter le fichier python pour faire apparaitre l’évolution des quantités de matière des ions spectateurs.

Dans le bécher, il peut y avoir des ions oxonium et hydroxyde intervenant dans la réaction de titrage, mais également des ions spectateurs tel que les ions sodium présents dans la solution titrée et les ions chlorure présent dans la solution versée.

Voir fichier de correction.

1. Rappeler la loi de Kohlrausch. L’appliquer à la solution contenue dans le bécher au cours du titrage pour avoir une expression de la conductivité de la solution en fonction des concentrations des espèces présentes dans le bécher.

Loi de Kohlrausch : la conductivité σ d’une solution est égale à la somme sur tous les ions du produit de leur concentration et de leur conductivité ionique molaire, soit :

$$σ=\sum\_{sur TOUS les ions}^{}λ\_{ion}\left[ion\right]$$

Ici,

σ = λH3O+ [H3O+] + λHO- [HO-] + λCl- [Cl-] + λNa+ [Na+]

1. A l’aide d’un tableau d’avancement ou du fichier python, prédire l’évolution de la conductivité au cours du titrage. On négligera la dilution.

Si on peut négliger la dilution : (<=>Vbécher(début) = Vbécher(fin) => d’où l’ajout d’eau)

|  |  |
| --- | --- |
| σ =  |  λH3O+ [H3O+] + λHO- [HO-] + λCl- [Cl-] + λNa+  [Na+] |
| Avant VeqSi Vversé augmente | = 0 | diminue | augmente | constant |
| Avant VeqSi Vversé augmente | augmente | = 0 | augmente | constant |

Or, λHO->λCl- => σ diminue avant l’équivalence

σ augmente après l’équivalence

Données

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ion | Na+ | H3O+ | Cl− | HO− |
| °(mS.m2.mol−1) | 5,01 | 35,0 | 7,63 | 19,8 |

L’évolution de la conductivité (ou de la conductance) au cours du titrage est donnée ci-dessous.



10,8 mL

1. Déterminer rigoureusement le volume versé à l’équivalence. *Pour cela, tracer la droite moyenne de part et d’autre de l’équivalence et repérer l’abscisse de leur intersection.*

Voir courbe.

1. En déduire la concentration en quantité de matière CB de ce déboucheur d’évier.

A l’équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n\_{A, versé à l^{'}équivalence}}{1}=\frac{n\_{B, initialement présent}}{1}$$

$$C\_{A}V\_{E}=C\_{B}V\_{B}$$

$$C\_{B}=\frac{C\_{A}V\_{E}}{V\_{B}}= \frac{0,025 mol.L^{-1}×10,8 mL}{10,0 mL}=0,027 mol.L^{-1}$$

La concentration de la solution de la solution diluée 100 fois est donc de CB = 0,027 mol.L-1

Le déboucheur d’évier est donc 100 fois plus concentré : CB, déboucheur = 100 x 0,027 mol.L-1 = 2,7 mol.L-1

1. Calculez l’incertitude type u(CB) sur la mesure de cette concentration. L’écrire avec deux chiffres significatifs.

Données :

$$\frac{u\left(C\_{B,découcheur}\right)}{C\_{B,déboucheur}}= \sqrt{\left(\frac{u\left(C\_{A}\right)}{C\_{A}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{E}\right)}{V\_{E}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{B}\right)}{V\_{E}}\right)^{2}}$$

u(VE) = 0,2 mL *(incertitude due à l’expérimentateur principalement, un peu due à la burette)*

u(VB) = 0,005 mL *(incertitude due à la pipette jaugée utilisée pour le prélèvement)*

u(CA) = 0,001 mol.L-1 *(incertitude sur la solution titrante)*

On isole u(CB,déboucheur) :

$$u\left(C\_{B,découcheur}\right)= C\_{B,déboucheur} \sqrt{\left(\frac{u\left(C\_{A}\right)}{C\_{A}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{E}\right)}{V\_{E}}\right)^{2}+\left(\frac{u\left(V\_{B}\right)}{V\_{B}}\right)^{2}}$$

$$u\left(C\_{B,découcheur}\right)= 2,7mol.L^{-1} \sqrt{\left(\frac{0,001 mol.L^{-1}}{0,025 mol.L^{-1}}\right)^{2}+\left(\frac{0,2mL}{10,8 mL}\right)^{2}+\left(\frac{0,005 mL}{10,0 mL}\right)^{2}}$$

Remarque : en se posant deux minutes avec un peu d’esprit critique, on remarque que la fraction la plus grande est liée au volume équivalent ici.

$u\left(C\_{B,découcheur}\right)= $0,12 mol.L-1

1. La bouteille précise que le titre massique en hydroxyde de sodium est de 10 %. Est-ce en accord avec les résultats de l’expérience ?

Données :

masse volumique du destop : ρ = 1,112 g.mL-1

masse molaire de l’hydroxyde de sodium : M(NaOH) = 40,0 g.mol-1

Le titre massique est le pourcentage en masse de soluté. On le désigne souvent par la lettre w.

$$w=\frac{m\_{soluté}}{m\_{solution}}=\frac{Cm(soluté)×V\_{solution}}{ρ\_{solution}×V\_{solution}}=\frac{Cm\left(soluté\right)}{ρ\_{solution}}$$

C’est donc également le rapport entre la concentration en masse de soluté et la masse volumique de solution.

Calculons la concentration en quantité de matière d’hydroxyde de sodium en tenant compte de l’indication inscrite sur l’étiquette de la bouteille :

$$ρ\_{solution}w=Cm\left(soluté\right)=C×M(NaOH)$$

D’où

$$C=\frac{ρ\_{solution}w}{M(NaOH)}=\frac{1,112 g.mL^{-1}×0,100}{40,0 g.mol^{-1}}=0,00278 mol.mL^{-1}$$

C = 2,78 mol.L-1

Pour établir la concordance entre une valeur expérimentale et une valeur de référence, on calcule le rapport z (appelé parfois « z-score ») suivant :

$$z=\frac{\left|valeur de référence-valeur expérimentale\right|}{incertitude type de la mesure}$$

Ici,

$$z=\frac{\left|2,78-2,7\right|}{0,12}=0,7$$

Ce rapport est largement inférieur à 2, les deux valeurs sont compatibles.

1. Quel peut être l’intérêt d’ajouter de l’eau distillée dans le bécher avant de commencer le titrage ?

On peut ainsi négliger la dilution et interpréter plus facilement l’évolution de la conductivité. Notons tout de même que le volume initial était de 110 mL et le volume final de 135 mL… il y a tout de même eu une petite dilution. On peut en tenir compte afin d’obtenir de belles droites, mais le traitement mathématique est plus fastidieux.

1. Conclure :
* Définir l’équivalence. Quelle relation est valable lors de l’équivalence d’un titrage ? On pourra se baser sur une réaction fictive.
* Quels sont les différents moyens de repérer l’équivalence d’un titrage ?
* Qu’appelle-t-on titre massique et quelle formule littérale permet de le relier à la masse volumique de la solution et sa concentration en masse ? Même question si on a la densité de la solution.

Définition de l’équivalence :

Lorsqu’on titre l’espèce B avec l’espèce A selon la réaction suivante :

aA + bB → cC + dD

*avec a, b, c, d les nombres stœchiométriques*

La relation vérifiée à l’équivalence est une relation entre quantité de matière.

$$\frac{n\_{B,initialement présent}}{b}=\frac{n\_{A, versé à l^{'}équivalence}}{a}$$

Repérages possibles de l’équivalence :

* Changement de couleur de la solution (possible si les réactifs ont des couleurs différentes ou si on utilise un indicateur coloré adapté)
* Saut de pH : le volume versé peut se trouver grâce à la méthode des tangentes ou par la méthode de la dérivée
* Rupture de pente de la courbe de suivi conductimétrique

Le titre massique est le pourcentage en masse de soluté. On le désigne souvent par la lettre w.

$$w=\frac{m\_{soluté}}{m\_{solution}}=\frac{Cm(soluté)×V\_{solution}}{ρ\_{solution}×V\_{solution}}=\frac{Cm\left(soluté\right)}{ρ\_{solution}}$$

C’est donc également le rapport entre la concentration en masse de soluté et la masse volumique de solution.

Pour aller plus loin et se faire plaisir (facultatif) :

* Il est possible de faire des dosages indirects. Par exemple, on ajoute un excès d’une espèce A pour qu’elle consomme entièrement l’espèce B. En déterminant la quantité restant de A, on peut en déduire la quantité initiale de B.
* Un réactif souvent utilisé est l’ion iodure. Celui-ci est un bon réducteur qui forme du diiode I2 jaune en solution aqueuse. Toutefois, titrer le diiode n’est pas si évident : le passage de l’équivalence se fait via un passage du jaune pâle à l’incolore… peu visible ! On utilise alors du thiodène (empois d’amidon) qui prend une couleur très foncée lorsqu’il est en présence de diiode. Il s’ajoute uniquement lorsque la solution est pâle (peu avant l’équivalence).

Un sujet sur un tel dosage est ici : <https://labolycee.org/dosage-dune-eau-de-javel>

**Pour le professeur (mise œuvre, éléments de correction, ...)**

La maitrise des tableaux d’avancement est indispensable à la réalisation de cette activité. Un travail de révision de cette notion peut être réalisé en amont de l’activité.

**Mise en œuvre**

* les élèves reçoivent l’activité de cours. Ils travaillent par groupe de 3 mais chaque élève doit rédiger sa propre copie. La durée accordée pour la réalisation de ce travail est annoncée : deux séances de 2h sont conseillées. A l’issue de ces séances, une copie est tirée au hasard dans chaque groupe d’élèves afin d’être évaluée.
* le fichier de correction est distribué aux élèves la séance suivante. Ils l’utilisent pour corriger les copies restantes. A nouveau, une copie par groupe est ramassée afin que ce travail d’auto-évaluation soit évalué.
* Le programme python et sa correction sont inclus dans des notebooks joints à ce document. Une notice expliquant leur intégration dans CAPYTALE est également proposée.