

THEME 3 : Défis du XXI^e siècle

C23 Contrôle de la qualité : dosages par titrage direct

En AP
N°22, 27, 30 P.474
+ N°20

22 * Méthode de la dérivée

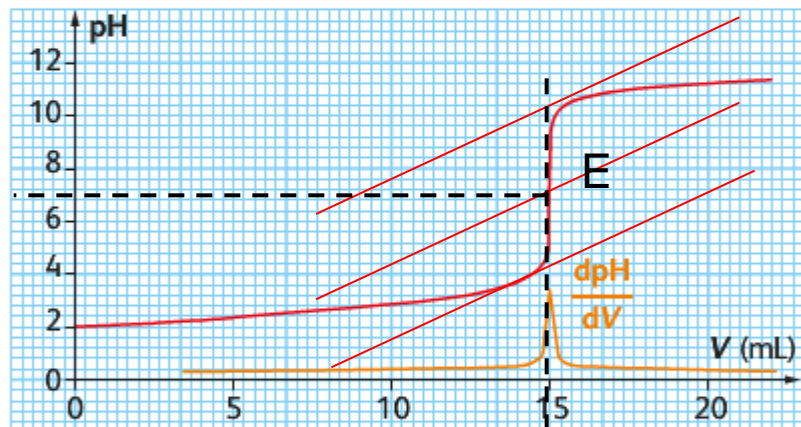
Compétences générales Extraire et exploiter des informations

Dans un bécher contenant un échantillon de volume V_S d'une solution d'acide fort AH de concentration c_S , on ajoute progressivement une solution de base forte (B) de concentration c .

Un simulateur permet de tracer les deux courbes suivantes :

– la courbe de titrage pH-métrique, représentant le pH en fonction du volume V de solution de base forte versé;

– la courbe représentant $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de V , où $\frac{dpH}{dV}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe de titrage.



a. Déterminer les coordonnées (V_e ; pH_e) du point à l'équivalence en utilisant la méthode des tangentes.

b. La courbe $\frac{dpH}{dV}$ présente un maximum, noté I .

Déterminer l'abscisse de I et comparer la valeur trouvée à celle du volume V_e .

c. Pourquoi l'utilisation de la courbe dérivée n'est-elle pas utilisable pour un titrage réalisé au laboratoire, et non pas simulé ?

a. Méthode des tangentes parallèles :

$$V_e = 15,0 \text{ mL}, \text{ pH}_e = 7,0.$$

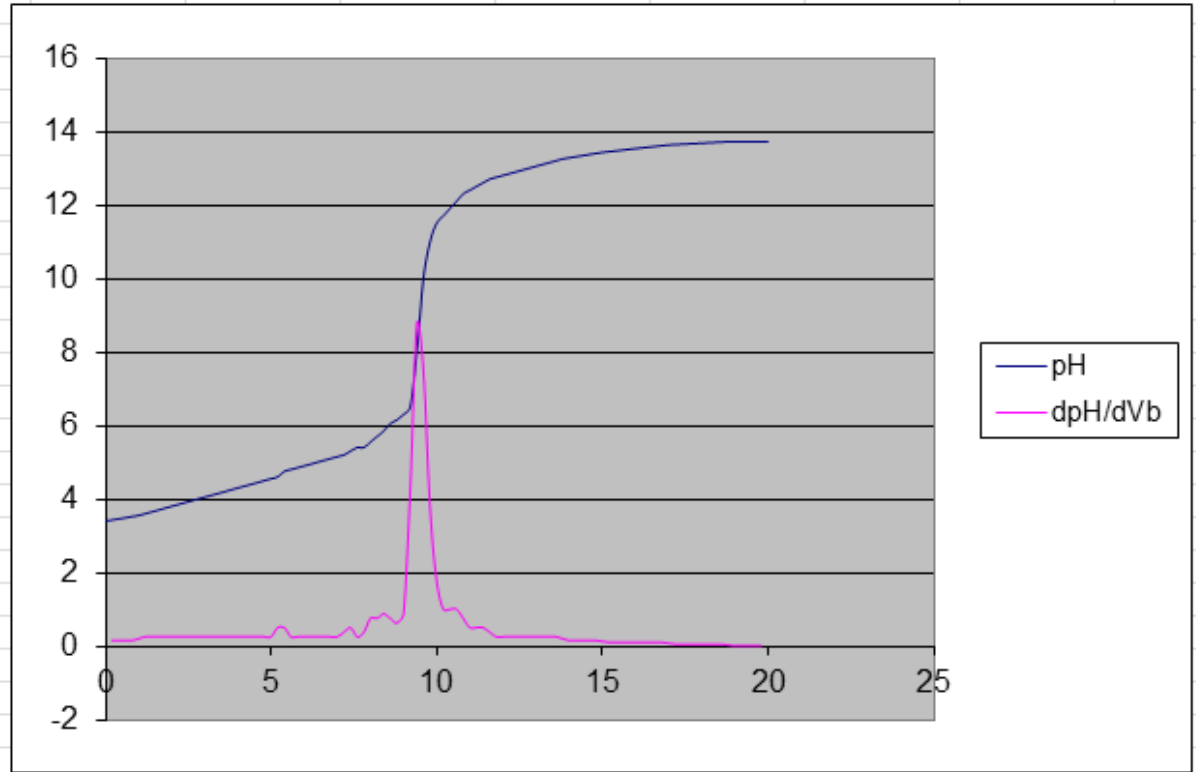
b. $V_I = 15,0 \text{ mL} = V_e$.

c. Méthode de tracé de cette courbe avec Excel

C3

$$f_x = (B4-B2)/(A4-A2)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Vb (mL)	pH	dpH/dVb									
2	0	3,4										
3	0,2	3,43	0,15									
4	0,4	3,46	0,15									
5	0,6	3,49	0,15									
6	0,8	3,52	0,15									
7	1	3,55	0,2									
8	1,2	3,6	0,25									
9	1,4	3,65	0,25									
10	1,6	3,7	0,25									
11	1,8	3,75	0,25									
12	2	3,8	0,25									
13	2,2	3,85	0,25									
14	2,4	3,9	0,25									
15	2,6	3,95	0,25									
16	2,8	4	0,25									
17	3	4,05	0,25									
18	3,2	4,1	0,25									
19	3,4	4,15	0,25									
20	3,6	4,2	0,25									
21	3,8	4,25	0,25									
22	4	4,3	0,25									
23	4,2	4,35	0,25									
24	4,4	4,4	0,25									
25	4,6	4,45	0,25									



22 * Méthode de la dérivée

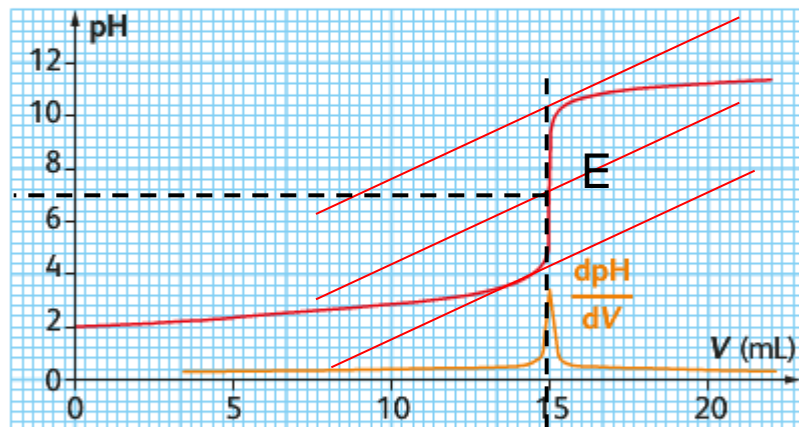
Compétences générales Extraire et exploiter des informations

Dans un bécher contenant un échantillon de volume V_S d'une solution d'acide fort AH de concentration c_S , on ajoute progressivement une solution de base forte (B) de concentration c .

Un simulateur permet de tracer les deux courbes suivantes :

– la courbe de titrage pH-métrique, représentant le pH en fonction du volume V de solution de base forte versé ;

– la courbe représentant $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de V , où $\frac{dpH}{dV}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe de titrage.



a. Déterminer les coordonnées (V_e ; pH_e) du point à l'équivalence en utilisant la méthode des tangentes.

b. La courbe $\frac{dpH}{dV}$ présente un maximum, noté I.

Déterminer l'abscisse de I et comparer la valeur trouvée à celle du volume V_e .

c. Pourquoi l'utilisation de la courbe dérivée n'est-elle pas utilisable pour un titrage réalisé au laboratoire, et non pas simulé ?

a. Méthode des tangentes parallèles :

$$V_e = 15,0 \text{ mL}, \text{ pH}_e = 7,0.$$

b. $V_I = 15,0 \text{ mL} = V_e$.

c. Méthode de tracé de cette courbe avec Excel

Elle s'appuie sur les valeurs du pH et du volume de la mesure suivante ! Donc ne peut pas être faite « en direct ».

Utiliser la courbe dérivée peut être imprécis si le nombre de points expérimentaux est insuffisant ou s'ils sont trop espacés.

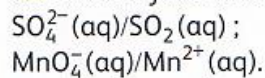
Compétence générale Exploiter des informations

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz présent dans l'air pollué. Lorsque l'on fait barboter un grand volume d'air dans un litre d'eau, le dioxyde de soufre se dissout dans l'eau. Il est possible, par la suite, de le titrer en solution à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$) ; une réaction d'oxydoréduction se produit alors. La concentration massique du dioxyde de soufre dans l'air pollué est ainsi déduite de ce titrage.

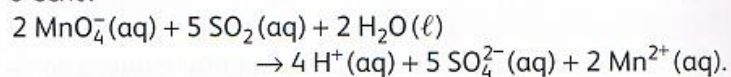
Lorsque la concentration massique en dioxyde de soufre dépasse $500 \mu\text{g}$ par m^3 , la population est alertée.

Une solution S est préparée en faisant barboter un volume de $1,00 \times 10^4 \text{ m}^3$ d'air pollué dans un volume $V_0 = 1,00 \text{ L}$ d'eau. Un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution est versé dans un bécher de 100 mL . La solution violette de permanganate de potassium de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est ensuite versée goutte à goutte jusqu'à persistance de la coloration violette de la solution.

a. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :

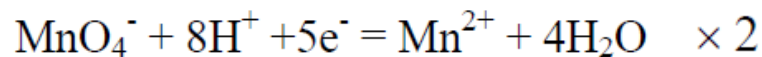


En déduire que l'équation de la réaction support de titrage s'écrit :

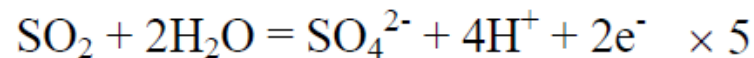


Prélèvements de polluants (dioxyde de soufre, particules en suspension, etc.) par une station mobile du réseau national ATMO.

Réduction des ions permanganate :



Oxydation du dioxyde de soufre :



b. Définir l'équivalence de ce titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

c. Donner la relation entre la quantité n_1 de dioxyde de soufre initialement présente dans la solution S et la quantité n_e d'ions permanganate introduite à l'équivalence.

$$\frac{n_{\text{SO}_2, i}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4, e}}{2}$$

d. Sachant que le volume équivalent V_e du titrage est égal à $8,0 \text{ mL}$, en déduire la concentration molaire c_1 en dioxyde de soufre dissous dans la solution S .

$$\frac{c_1 V_1}{5} = \frac{c V_e}{2}$$

$$c_1 = \frac{5}{2} \times \frac{c V_e}{V_1} = \frac{5}{2} \times \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 8,0 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

e. Calculer la masse m_1 de dioxyde de soufre présente dans un volume $V_0 = 1,00 \text{ L}$ de la solution S .

$$m_1 = n_1 \times M = c_1 \times V_0 \times M =$$

$$= 1,3 \text{ g présent dans } 1,00 \times 10^4 \text{ m}^3 \text{ d'air.}$$

f. En déduire la masse m_2 de dioxyde de soufre gazeux par mètre cube d'air pollué.

$$m_2 = \frac{m_1}{10^4} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ g présent dans } 1 \text{ m}^3 \text{ d'air.}$$

g. Exprimer cette masse en μg . Le seuil d'alerte est-il atteint ?

$$m_2 = 1,3 \times 10^2 \mu\text{g} < 500 \mu\text{g} \text{ donc}$$

le seuil d'alerte n'est pas dépassé.

27 *** Acide citrique

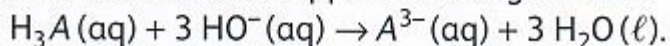
Compétence générale Restituer ses connaissances



L'acide citrique est un additif alimentaire utilisé dans l'industrie comme acidifiant. Il est présent naturellement en grande quantité dans le citron. C'est un triacide, c'est-à-dire que chaque molécule d'acide citrique peut céder trois ions H^+ . On le note H_3A .

On réalise le titrage pH-métrique d'une solution d'acide citrique (H_3A) de volume $V_S = 10,0$ mL, de concentration c_S , par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq)$, $HO^-(aq)$) de concentration $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

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

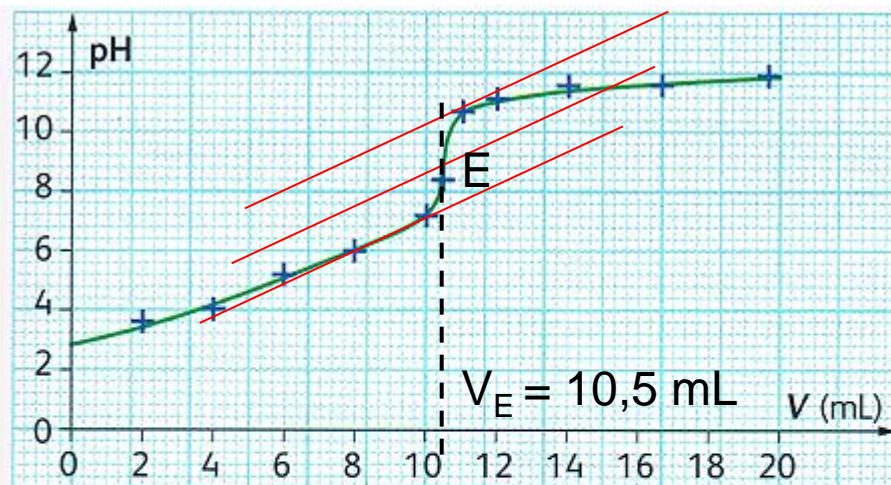


En suivant l'évolution du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé, on obtient la courbe de titrage ci-dessous.

d. Déterminer la concentration c_S de la solution d'acide citrique.

$$c_S V_S = \frac{c V_e}{3}$$

$$c_S = \frac{c V_e}{3 V_S} = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 10,5 \times 10^{-3}}{3 \times 10,0 \times 10^{-3}} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



a. Déterminer le volume V_e versé à l'équivalence.

b. Définir l'équivalence de ce titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

c. Déterminer la relation à l'équivalence entre la quantité de réactif titré initialement introduit et celle de réactif titrant versé à l'équivalence.

$$\frac{n_{H_3A,i}}{1} = \frac{n_{HO^-,e}}{3}$$

20 * Incertitude de la mesure

Compétence générale *Commenter des résultats*

Huit groupes d'élèves d'une séance de TP ont réalisé un titrage et noté sur leur feuille de compte-rendu le volume versé à l'équivalence.

Le professeur rassemble les résultats de chaque groupe au tableau.

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
V_e (mL)	12	12,0	12,2	12,1	11,9	12,0	12,0	12

a. À l'aide d'une calculatrice, déterminer la valeur de la moyenne et de l'écart-type de la série de résultats.

b. En utilisant les données de la **fiche méthode 3**, donner le résultat collectif de la classe sous la forme :

$$V_e = (\dots \pm \dots) \text{ mL.}$$

$$\text{a. } \bar{V}_e = 12,03 \text{ mL} \quad s_{\text{exp}} = 0,0886$$

$$\text{b. } \Delta V_E = ks = 2 \times 0,0313 \approx 0,06 \text{ mL}$$

$$V_E = \bar{V}_E \pm \Delta V_E = 12,03 \pm 0,06 \text{ mL}$$

Incertitude-type élargie et intervalle de confiance

- L'intervalle de confiance à un taux de confiance choisi est un intervalle dans lequel la valeur cherchée a une certaine probabilité de se trouver.

Dans les cas que nous rencontrerons, les bornes de l'intervalle de confiance dépendent du nombre de mesures n et du choix du niveau de confiance et sont égales à $[\bar{x} - ks; \bar{x} + ks]$.

s est l'incertitude-type et k le facteur d'élargissement.

L'incertitude-type élargie de mesure est $\Delta x = ks$.

Par exemple, sur deux échantillons de mesures de tailles différentes, au niveau de confiance de 95 % :

n	moyenne	s_{exp}	k	incertitude
20	39,6	6,7	2,09	3,1
500	38,9	6,1	1,96	0,5

Dans la majorité des cas étudiés au lycée, pour un niveau de confiance de 95 %, la valeur de k peut être prise égale à 2 et $\Delta x = 2s$.

En conclusion, $\Delta x = 2 \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{n}}$.

$$s = \frac{0,0886}{\sqrt{8}} = 0,0313$$