

Introduction : Lors du précédent chapitre nous avons dosé (accéder à la concentration d'une espèce) par des méthodes physiques (conductimétrie, spectrophotométrie) qui ne modifiaient pas la solution étudiée. Dans ce chapitre nous accéderons à la concentration de l'espèce par des transformations chimiques (et du coup destructive de l'espèce).



1°) Analyse par une méthode chimique :

1°) **Rappel du principe d'un titrage direct** : <https://www.youtube.com/watch?v=mqzy7Yjr2kk>

Le dosage par titrage direct met en jeu une réaction chimique entre un réactif titrant (.....) et le réactif dont on veut déterminer la concentration (.....). Une réaction de titrage doit être **rapide** (moins de 1 s), **totale** (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence), et **unique** (pas de réactions parasites).

Soit la réaction de titrage ou dosage : $a \times A + b \times B \rightarrow c \times C + d \times D$

Notion d'équivalence : lorsque le réactif titrant versé (B par exemple) et le réactif titré (A), ont été introduits en proportions stœchiométriques et ont entièrement réagi, on se trouve à l'équivalence du titrage, on peut aussi définir l'équivalence par un changement de On peut déterminer la concentration de la solution à titrer, par le qui est le volume de solution titrante à verser pour atteindre l'équivalence ; on le note $V_{\text{équivalence}}$.

À l'équivalence le réactif titré a été entièrement **consommé donc** :

$$n(A)_{\text{initiale}} - a \times x_{\text{max}} = 0$$

$$\Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{n(A)_{\text{initiale}}}{a}$$

$$n(B)_{\text{versé, équivalence}} - b \times x_{\text{max}} = 0$$

$$\Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{n(B)_{\text{versé, équivalence}}}{b}$$

$$\frac{n(A)_{\text{initiale}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{versé, équivalence}}}{b}$$

Pour obtenir la masse m_A ou la concentration C_A de l'espèce titrée, il faut utiliser les expressions $n(A)_{\text{ini}} = C_A \times V_{A \text{ ini}}$ ou

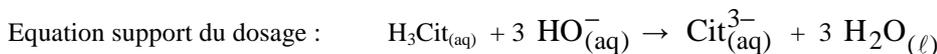
$n(A)_{\text{ini}} = \frac{m_{A \text{ ini}}}{M_A}$ par conséquent la relation ci-dessus s'écrit :

$$\frac{C_A \times V_{A \text{ ini}}}{a} = \frac{C_B \times V_{B \text{ équivalence}}}{b}$$

ou
$$\frac{m_{A \text{ ini}}}{M_A \times a} = \frac{C_B \times V_{B \text{ équivalence}}}{b}$$

Application : on dose un volume $V_A = 10,0$ mL d'une solution d'acide citrique notée $H_3Cit_{(aq)}$ de masse molaire

$M_A = 192,2$ g/mol par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) à la concentration $C_B = 2,50 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.



Le volume versé à l'équivalence est $V_{B \text{ équivalence}}$ est de 12,0 mL.

En déduire la concentration C_A de l'acide citrique ainsi que la masse d'acide citrique présente dans le volume V_A .

.....

.....

.....

.....

2°) Préparation de la solution titrante :

La solution titrante, de concentration connue C_B en réactif titrant, peut être préparée par dilution d'une solution commerciale dont la densité d et le titre massique ou pourcentage massique P_m en réactif titrant sont connus :

a°) Relation entre le titre massique, la concentration massique et la densité d'une solution :

Concentration en masse de la solution

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

C_m : concentration en masse en g.L⁻¹
 $m_{\text{soluté}}$: masse de soluté (en g) dissoute dans le volume V_{total} de solution (en L)

Masse volumique :

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

g.L⁻¹
ou
kg.m⁻³

g
kg
L
m³

m_{solution} : masse de la solution
V_{solution} : volume de la solution

Densité

$$d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

ρ_{solution} : masse volumique de la solution.

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau. ρ_{eau} = 1,0 g.mL⁻¹ = 1,0.10³ kg.L⁻¹ = 1,0.10³ kg.m⁻³

ρ_{solution} et ρ_{eau} doivent être exprimées dans la même unité.

d est sans unité

Titre massique ou pourcentage massique

Le titre massique ou pourcentage massique noté P_m(E) d'une espèce E dans un liquide est le rapport de la masse m(E) de cette espèce par la masse totale du liquide (m_{solution}) ; il s'exprime sans unité. On peut l'exprimer en pourcentage en multipliant par 100 .

$$P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{\text{solution}}}$$

m(E) et m_{solution} doivent être exprimées dans la même unité.

Pour de l'acide chlorhydrique à 37 %, on a P_m(HCl) = 0,37. Cela signifie

Relation entre le titre massique, la concentration massique et la densité d'une solution

$$P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{\text{solution}}} = \frac{\frac{m(E)}{V_{\text{solution}}}}{\frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{solution}}}} = \frac{C_m}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{C_m}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}$$

Application : Calculer la concentration en masse en acide chlorhydrique dans un bidon de 1,0 L, celui ayant un pourcentage massique en acide chlorhydrique de 37 % , la densité pour la solution présente dans le bidon est de 1,20 avec ρ_{eau} = 1,00.10³ g.L⁻¹

3°) Préparation d'une solution à partir d'une solution commerciale :

Méthode pour préparer une solution à partir d'une solution commerciale dont on connaît le titre ou pourcentage massique et la densité :

1°) Déterminer la masse volumique de la solution commerciale à partir de sa densité : ρ_{solution} = d_{solution} × ρ_{eau}

2°) En déduire la masse de la solution V = 1,0 L de solution : m_{solution} = ρ_{solution} × V_{solution}

3°) Calculer la masse de soluté dans 1,0 L de solution en utilisant le titre massique : m_{soluté} = P_m × m_{solution}

4°) Calculer la quantité de matière en soluté dans 1 L de solution n_{soluté} = $\frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}$

5°) En déduire la concentration C_{SC} en quantité de matière de la solution commerciale

6°) Calculer le volume de la solution commerciale de concentration C_{SC} à prélever pour préparer la solution voulue de

$$\text{concentration } C_A : V_p = \frac{C_A \times V}{C_{SC}}$$

Application : On souhaite préparer un volume V=1,00 L d'acide chlorhydrique de concentration C_A=1,00×10⁻¹ mol/L en chlorure d'hydrogène à partir d'une solution commerciale de pourcentage massique P_m=23% et de densité d=1,12.

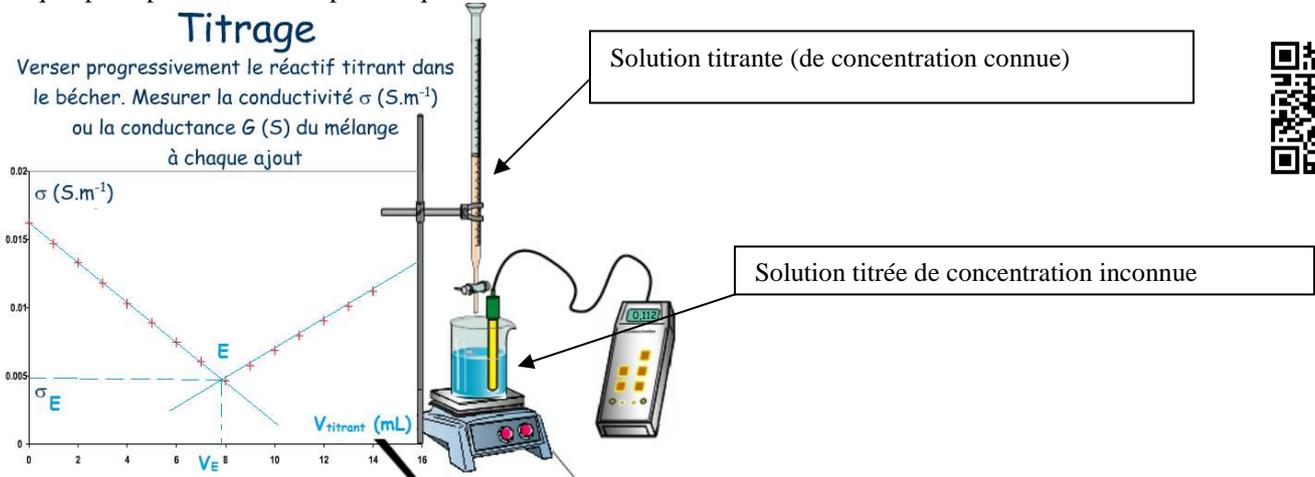
Donnée M_{HCl}=36,5 g/mol ρ_{eau}=1,00 g/mL

Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer la solution voulue puis la masse correspondante

II°) Détermination expérimentale de l'équivalence :

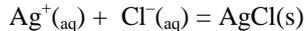
1) Titrage conductimétrique : <https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/spip.php?article1020>

A quel point particulier correspond l'équivalence?



Au cours d'un dosage direct conductimétrique, la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ présente 2 droites. Le point d'intersection de ces 2 droites est le point équivalent E (V_E, σ_E). Le suivi peu 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.

Exemples : on dose les ions chlorure présent dans le lait par les ions argent d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$). On obtient une courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ similaire à celle obtenue sur la figure précédente. L'équation de dosage:



Expliquer la forme de la courbe.

$$\sigma = \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-] + \lambda(NO_3^-) \cdot [NO_3^-] + \lambda(Ag^+) \cdot [Ag^+]_{\text{avec } \lambda(Cl^-) > \lambda(NO_3^-)}$$

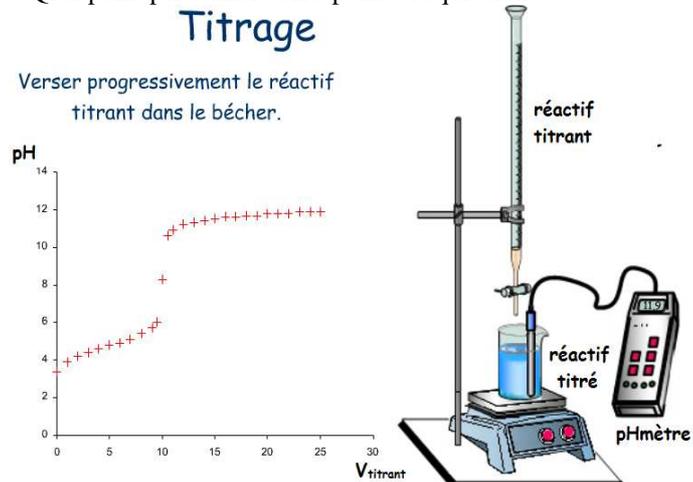
La conductivité de la solution est :

Interprétations : Avant l'équivalence :

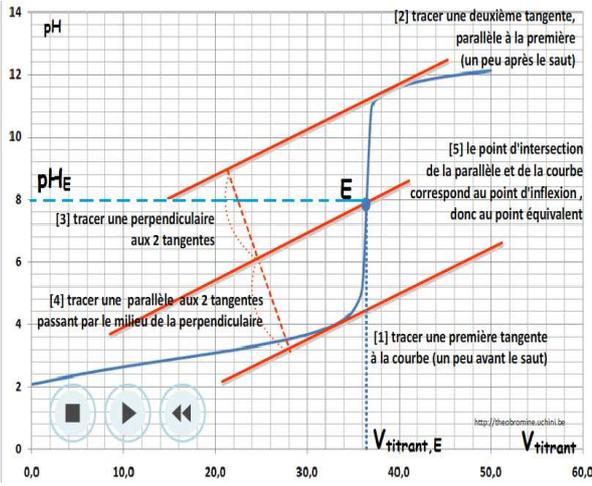
 Après équivalence:
 Le point d'intersection de ses 2 droites est le point équivalent E (V_E, σ_E)

2) Titrage pHmétrique : https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/html/dosage_titrage.html

Quel point particulier correspond à l'équivalence



Lors d'un dosage pHmétrique on observe une brusque variation de pH à l'équivalence. La dérivée de la courbe $pH = f(V_{\text{titrant}})$ passe par un extremum. Pour déterminer le point équivalent E ($V_{\text{titrant,E}}, pH_E$), on utilise 2 méthodes.

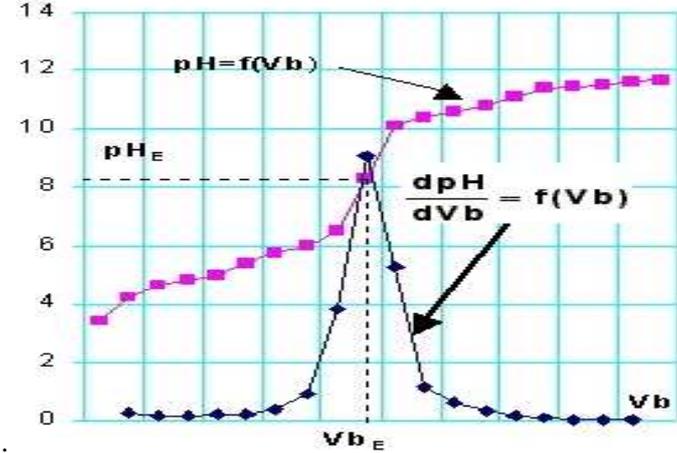


- 1) tracer une première tangente à la courbe (un peu avant le saut de pH)
- 2) tracer une seconde tangente après le saut
- 3) tracer une perpendiculaire aux 2 tangentes
- 4) tracer une parallèle aux 2 tangentes passant par le milieu de la perpendiculaire
- 5) le point d'intersection de la parallèle et de la courbe correspond au point d'inflexion, donc au point équivalent

Méthode 2:

Tracer la courbe $\frac{dpH}{dV_{titrant}} = f(V_{titrant})$. L'extrémum de cette courbe correspond au point d'inflexion c'est à dire à l'équivalence. Cette courbe permet d'obtenir le volume versé à l'équivalence $V_{equivalence\ titrant}$

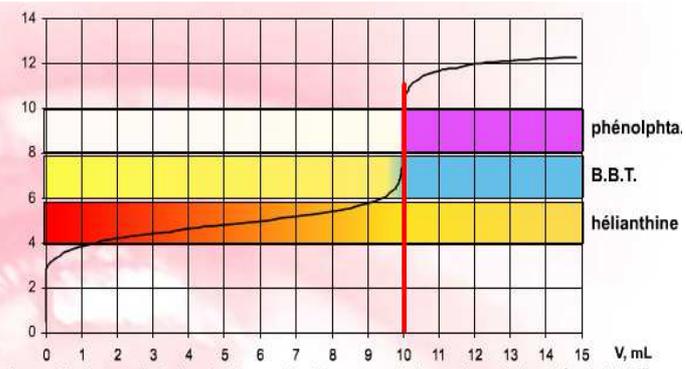
Exemple 1: On dose un acide A par une base B. La courbe $dpH/dV_b = f(V_b)$ passe par un maximum correspondant à l'équivalence



3) Dosage colorimétrique : https://www.youtube.com/watch?v=n-3I6LiY1_M

On peut repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré. Un indicateur coloré est un couple acide base dont les 2 espèces n'ont pas la même teinte. Il est nécessaire que **la zone de virage de l'indicateur coloré englobe le point équivalent pour que la détermination de l'équivalence soit la plus précise possible.**

Exemple: on effectue le dosage d'un acide par une base. Le pH à l'équivalence est 10. On utilisera comme indicateur coloré la



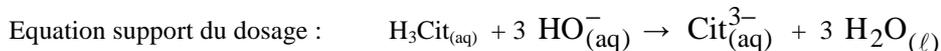
Sur cette image, il devient clair que le changement de couleur de la phénolphtaléine est le seul qui soit suffisamment brutal pour permettre une détermination précise du volume équivalent. Le B.B.T. peut être utilisé "à la rigueur" si l'on ne dispose pas d'indicateur mieux adapté mais l'hélianthine ne permet pas le dosage. N'oubliez pas que le dispositif expérimental ne vous permet pas de tracer la courbe de variation de pH !

III°) Composition du système au cours du titrage :

Au cours du titrage, le réactif titrant réagit totalement avec le réactif titré dont la quantité diminue jusqu'à s'annuler. La composition du système au cours du titrage dépend donc du volume de réactif titrant versé et elle peut être déterminée à l'aide d'un tableau d'avancement.

Application :

Titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide citrique notée $\text{H}_3\text{Cit}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à la concentration $C_B = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.



1°) Remplir les différentes lignes du tableau d'avancement

| | | | | | |
|---------------------|------------------------------|--|-------|-------|-------|
| Equation de titrage | | $\text{H}_3\text{Cit}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Cit}_{(\text{aq})}^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière dans l'erenmeyer (ou le bécher) (en mol) | | | |
| initial | $x = 0$ | | | | |
| Avant l'équivalence | $x < x_{\text{équivalence}}$ | | | | |
| A l'équivalence | $x = x_{\text{équivalence}}$ | | | | |
| Après l'équivalence | $x > x_{\text{équivalence}}$ | | | | |

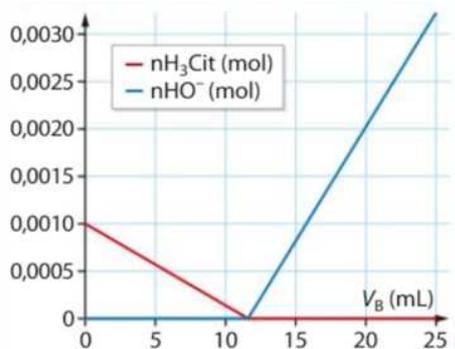
2°) Ecrire l'égalité à l'équivalence et en déduire le volume à l'équivalence

.....

3°) Pour un volume $V_{B, \text{versé}} = 6,0 \text{ mL}$ on se trouve avant l'équivalence, remplir de nouveau le tableau ci-dessous

.....

| | | | | | |
|---------------------|---|--|-------|-------|-------|
| Equation de titrage | | $\text{H}_3\text{Cit}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Cit}_{(\text{aq})}^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière dans l'erenmeyer (ou le bécher) (en mol) | | | |
| initial | $x = 0$ | | | | |
| final | $x_f = x_{\text{max}}$ ($x_f < x_{\text{équi}}$) | | | | |



Evolution des quantités de matière en acide citrique et en ions HO^- au cours du titrage.