

## Chapitre C3 - Modèle des méthodes d'analyses physiques

**Doser** une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa quantité (en mole) dans un échantillon donné ou sa concentration dans une solution donnée (si on connaît le volume de l'échantillon).

**Doser** et **dosage** sont des termes généraux. Quand le dosage fait intervenir une transformation chimique, on utilise les termes spécifiques **titrer** et **titrage**.

### A- Densité et titre massique

Les méthodes chimiques conduisent à déterminer une concentration en quantité de matière, mais c'est souvent le *titre massique* qui est recherché.

#### Densité d'un échantillon

La densité est une grandeur sans dimension, donc sans unité, qui compare la masse volumique de l'échantillon étudié à celle de l'eau :  $d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ . La masse volumique est définie par  $\rho_s = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{échantillon}}}$ .

#### Titre massique d'une solution

Le titre massique d'une solution est la fraction, en masse, de soluté dissous :  $t = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ .

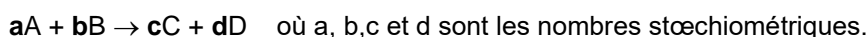


Attention, titre massique et masse volumique ont la même unité mais n'ont rien à voir : ne pas les confondre !

Relation entre titre massique et concentration :  $t = \frac{nM}{\rho V} = \frac{cVM}{\rho V} = \frac{cM}{d\rho_{eau}}$ .

### B- Dosage par titrage

Le principe d'un titrage est de connaître précisément la quantité d'un réactif B qu'il faut verser afin de consommer totalement le réactif A de quantité inconnue : si on connaît cette quantité versée, grâce à l'équation de la réaction, on trouve la quantité initiale de réactif A (et donc sa concentration si on a prélevé un échantillon de volume connu).



L'espèce chimique A (ou *par abus de langage* la solution la contenant) dont on doit déterminer la quantité est l'espèce chimique **titrée** ; elle est introduite dans le bécher ou l'erenmeyer sous la burette.

L'espèce chimique utilisée B est l'espèce chimique **titrante** ; elle est introduite dans la burette.

*Par abus de langage* on parle de solution titrante.

La réaction entre le réactif titré et le réactif titrant s'appelle la **réaction de titrage**.

**L'équivalence** est l'état atteint par le système chimique lorsqu'on a ajouté juste ce qu'il faut d'espèce titrante pour que l'espèce titrée ait entièrement réagi.

Pour atteindre l'équivalence, il faut avoir mélangé les réactifs dans les proportions stœchiométriques.

A l'équivalence, il n'y a plus de réactifs.

**Avant l'équivalence**, le réactif titré est en excès, le réactif titrant est en défaut, il est totalement consommé.

**A l'équivalence**, il ne reste ni réactif titrant ni réactif titré dans le système chimique.

**Après l'équivalence**, le réactif titré n'est plus en solution, la réaction de titrage ne se produit plus.

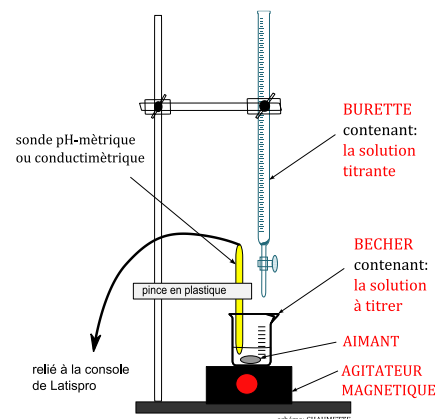
Pour pouvoir être utilisée pour un titrage, la réaction doit être **totale**, **rapide** et **l'équivalence** doit être **repérable**. L'équation de la réaction de titrage permet d'établir une relation entre la quantité de B versée pour atteindre l'équivalence  $n_E(B)$  et la quantité initiale de A  $n_i(A)$ .

#### Mode opératoire

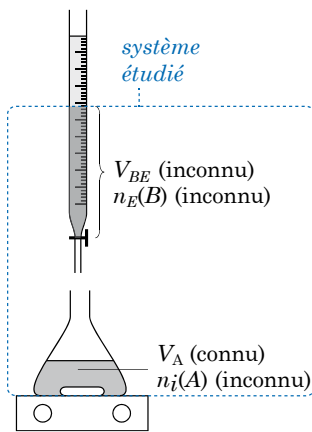
- 1- Verser un volume  $V_A$  de solution titrée dans un bécher.
- 2- Réaliser le montage expérimental en adaptant la sonde de mesure (pHmétrique ou conductimétrique) ou en ajoutant un indicateur de fin de réaction (selon les cas).
- 3- Remplir la burette avec la solution titrante, puis verser progressivement :
  - a. en dépassant l'équivalence si on fait un titrage par suivi d'une grandeur physique (pH, conductivité...)
  - b. en s'arrêtant à l'équivalence si on fait un titrage *colorimétrique*.
- 4- Déterminer la valeur du volume équivalent  $V_E$ .

#### Exploitation : recherche de la relation à l'équivalence

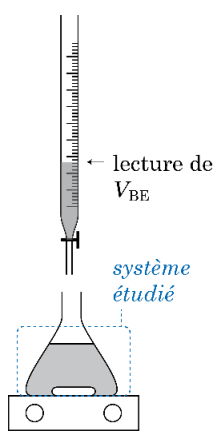
Soit A le réactif initialement présent dans le bécher et B le réactif versé.



État initial



État d'équivalence



On cherche à établir la relation entre les quantités de matière à l'équivalence :

Équation de réaction		aA	+	bB	→	cC	+	dD
E.I	x = 0							
E.F.	x = x_E	0 =		0 =				

La définition de l'équivalence vous permet d'écrire  $x_E$  de 2 façons différentes :

Par conséquent, pour atteindre l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce

qui se traduit par la relation :

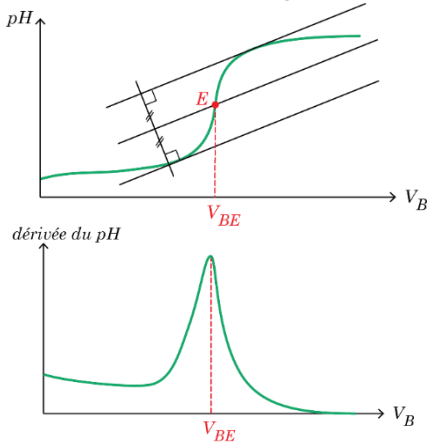
$$\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

Remarque : cette relation n'a pas à être démontrée chaque fois qu'elle est utilisée mais la phrase qui la précède doit être citée pour la justifier.

### C- Titrages particuliers

#### Cas 1 : Titrage pH-métrique

On trace le pH du mélange en fonction de  $V_B$ .



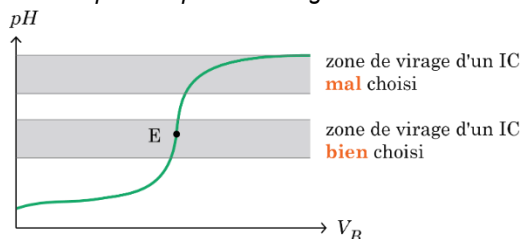
On observe un saut de pH correspondant à l'équivalence.

Pour repérer le volume versé à l'équivalence on utilise  
 - soit la méthode des tangentes  
 - soit la méthode de la dérivée par exemple avec un tableur.

#### Cas particulier du titrage colorimétrique

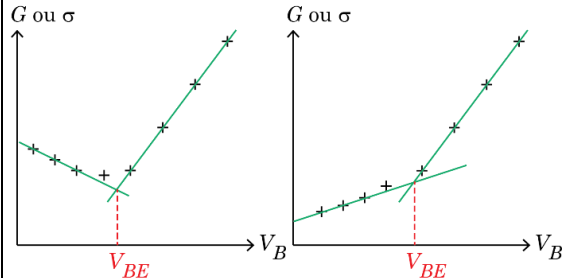
Un indicateur coloré est un **couple acide / base dont la forme acide a une couleur différente de la forme basique**. La plage de pH à l'intérieur de laquelle a lieu son changement de forme prédominante, donc son changement de couleur, s'appelle sa **zone de virage**.

Si on introduit dans la solution à titrer quelques gouttes d'un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence, l'état d'équivalence sera repérable par un changement de couleur du milieu.



#### Cas 2 : Titrage conductimétrique

On trace la conductance ou plus souvent la conductivité en fonction de  $V_B$ .



On observe une rupture de pente à l'équivalence.

Pour repérer le volume versé à l'équivalence, on trace deux segments de droites et on détermine  $V_E$  à l'intersection des deux droites

On interprète l'évolution de la courbe en fonction des ions présents en solution (nature et concentrations).