

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, en g.L^{-1} , est la concentration en masse de soluté dissous : $t = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$.

Relation entre titre massique et concentration en quantité : $t = \frac{nM}{V} = \frac{cVM}{V} = cM$.

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

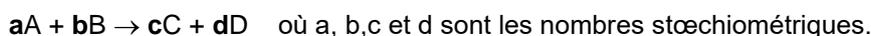
Teneur massique ou pourcentage massique

La teneur massique (ou pourcentage massique) est la fraction de la masse de soluté par rapport à la masse de l'échantillon. Sa définition est valable au-delà des solutions. Elle n'a pas d'unité, on a l'habitude de l'exprimer en %.

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

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.

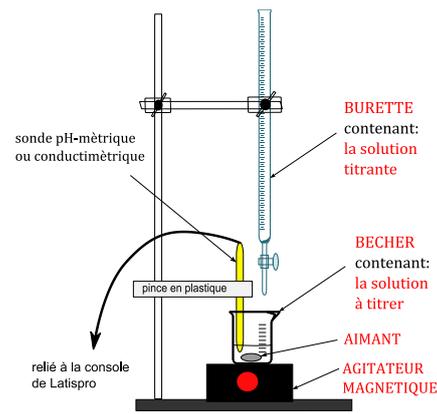
Pour pouvoir être utilisée pour un titrage, la réaction doit être **totale**, **rapide** et **l'équivalence** doit être **repérable**. L'équation de la réaction de titrage permet d'établir une relation entre la quantité de B versée pour atteindre l'équivalence $n_{\text{E}}(\text{B})$ et la quantité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

Mode opératoire

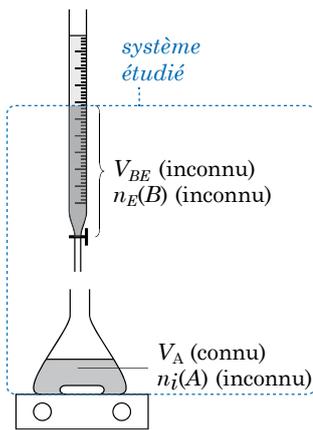
- 1- Verser un volume V_A de solution titrée dans un bécher.
- 2- Réaliser le montage expérimental en adaptant la sonde de mesure (pHmétrique ou conductimétrique) ou en ajoutant un indicateur de fin de réaction (selon les cas).
- 3- Remplir la burette avec la solution titrante, puis verser progressivement :
 - 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

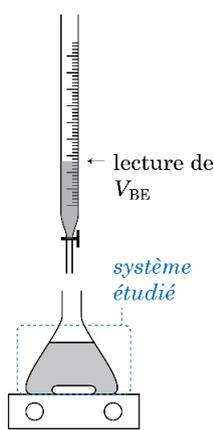
Soit A le réactif initialement présent dans le bécher et B le réactif versé.



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 :

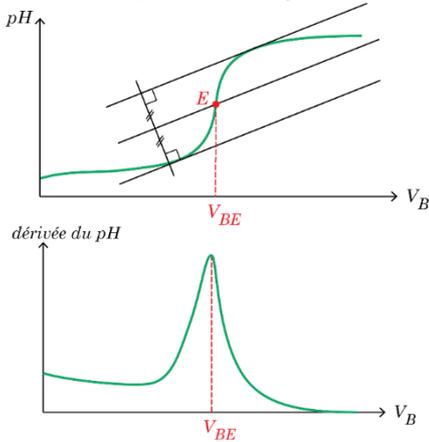
$$\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

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.



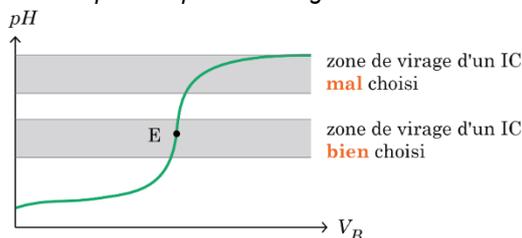
On observe un saut de pH correspondant à l'équivalence.

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

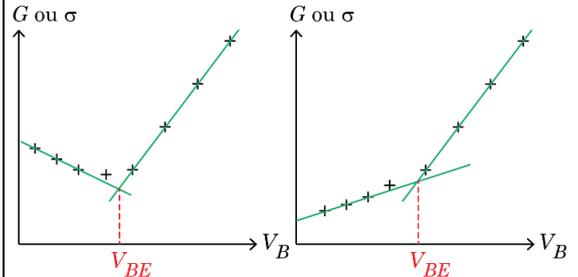
Un indicateur coloré est un **couple acide / base dont la forme acide a une couleur différente de la forme basique**. La plage de pH à l'intérieur de laquelle a lieu son changement de forme prédominante, donc son changement de couleur, s'appelle sa **zone de virage**.

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).