

## PARTIE III : AGIR

- 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.

### Chapitre 6

## Analyse d'un système par des méthodes chimiques

**Introduction :** Tous les produits destinés à la consommation doivent subir régulièrement des contrôles qui vérifient leur composition : le dosage reste la manière la plus simple et la plus rapide pour déterminer une concentration.

### I. Titre massique et densité

#### I.1 Masse volumique et densité d'une solution

La masse volumique  $\rho$  d'une espèce chimique est le rapport de la masse de la solution  $m$  sur le volume  $V$  de la solution :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$\rho$  : masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$m$  : masse (kg)

$V$  : volume ( $\text{m}^3$ )

On peut utiliser d'autres unités pour la masse volumique comme  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A retenir : La masse volumique de l'eau pure est  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 1,000 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 1,000 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

La densité  $d$  d'une solution de masse volumique  $\rho$  est définie par  
C'est une grandeur sans dimension.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

#### I.2 Titre massique d'une solution

Le titre massique  $w$ , également nommé pourcentage massique ou fraction massique, est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution.

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

C'est une grandeur sans dimension.

Il est exprimé en pourcentage lorsque la masse de solution considérée est 100 g.

Exemple : dans le commerce on trouve de l'acide chlorhydrique à 37 %,

$$\text{son titre massique est alors } w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{37}{100} = 0,37.$$

Cela signifie que dans 100 g de cette solution on a 37 g de chlorure d'hydrogène (HCl) et 63 g d'eau.

#### I.3 Lien entre concentration, titre massique et densité.

En reprenant l'expression du titre massique, puis en divisant le numérateur et le dénominateur par le volume de la solution, on obtient une nouvelle expression

$$w = \frac{C_m}{\rho_{\text{solution}}}$$

$$w = \frac{C_m}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}$$

## I.4 Préparation d'une solution à partir d'une solution commerciale

**Méthode** Préparer une solution à partir d'une solution commerciale dont on connaît le titre massique et la densité :

- Déterminer la masse volumique de la solution commerciale à partir de sa densité.
- En déduire la masse de 1 L de solution
- Calculer la masse de soluté dans 1 L de solution en utilisant le titre massique
- Calculer la quantité de matière en soluté dans 1 L de solution. En déduire la concentration en quantité de matière de la solution commerciale.
- Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer la solution voulue (méthode par dilution).

**Exercice :** on dispose d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique à 37 % en masse de densité  $d = 1,18$ .

1. Déterminer la concentration de cette solution commerciale.
  2. Préparer un volume  $V_A = 1,00$  L de solution d'acide chlorhydrique de concentration en quantité de matière  $C_A = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à partir de cette solution commerciale.
- Masse molaire du chlorure d'hydrogène:  $M = 36,5 \text{ g}$ .
  - Masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .



## II. Dosage par titrage

### II.1 Généralités

**Principe :**

Le **dosage par titrage** (ou plus simplement un **titrage**) est une technique de dosage mettant en jeu **une transformation chimique** appelée **réaction support du dosage**.

Cette transformation chimique doit être impérativement :

- Rapide
- Totale
- Unique

Un titrage nécessite donc :

- Une **solution à titrer** qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration.
- Une **solution titrante** qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.

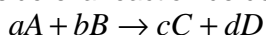
**L'équivalence :**

Lors d'un dosage par titrage on cherche à déterminer l'**équivalence**, c'est-à-dire la valeur du **volume minimal de solution titrante versée** pour que l'espèce à titrer soit entièrement consommée.

A l'équivalence d'un dosage, les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

**Quantités de matière :**

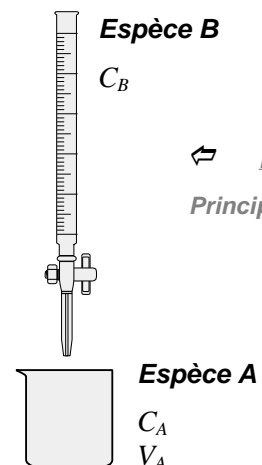
On considère la réaction de dosage suivante :



avec A le réactif initialement présent dans le bécher.

A l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs est alors :

$$\frac{1}{a} n_A = \frac{1}{b} n_B$$



← **Figure 1 :**  
Principe d'un dosage

### Questions 1 :

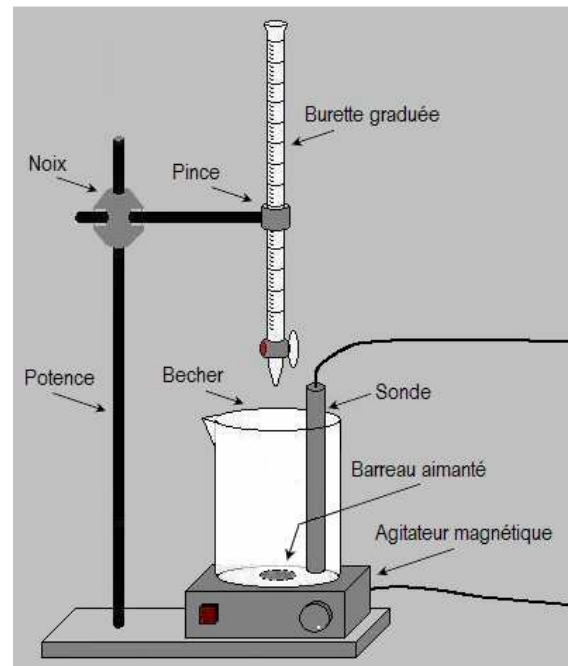
- Soit  $V_{EQ}$  le volume de l'espèce  $B$  versé avec la burette pour obtenir l'équivalence du dosage. Déterminer l'expression permettant de calculer la concentration de l'espèce  $A$  du bécher en supposant que le volume  $V_A$  est connu.
- On dose un volume  $V_{Fe} = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions ferreux  $Fe^{2+}$  avec une solution titrante de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C_{perm} = 0,050 \text{ mol/L}$ . Sachant qu'à l'équivalence le volume de permanganate de potassium versé est  $V_{perm} = 15,7 \text{ mL}$ , montrer que la concentration en ions ferreux de la solution à titrer est égale à  $0,20 \text{ mol/L}$ .

## II.2 Titrage pH-métrique

On peut effectuer un titrage pH-métrique (fait à l'aide d'un pH-mètre) si l'on cherche à doser un acide ou une base.

### Méthode :

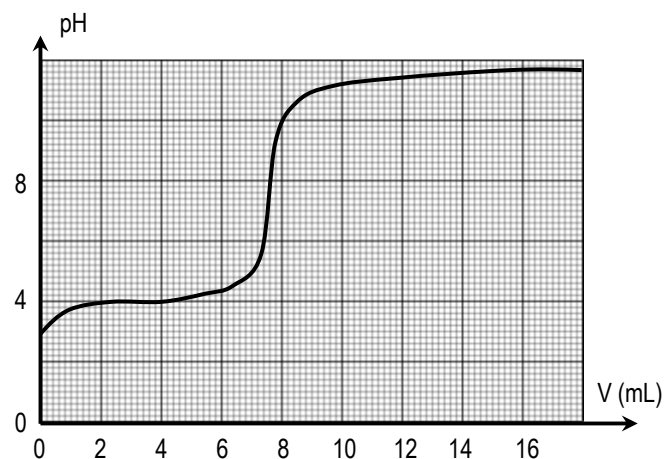
- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce acide ou basique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde d'un pH-mètre dans le bécher en ajoutant de l'eau distillée si besoin de manière à ce que la sonde trempe suffisamment dans la solution.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur du pH mesurée par le pH-mètre.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe  $pH = f(V)$ .
- Pour finir, à l'aide de la méthode des tangentes (voir ci-dessous), on détermine le volume  $V_{eq}$  de solution titrante ajoutée lors de l'équivalence du dosage.



↑ Figure 2 : Montage du dosage pH-métrique

### Détermination de l'équivalence :

- **Méthode des tangentes :**
  - On trace une tangente à la courbe dans la partie incurvée placée avant le saut de  $pH$ .
  - On trace une nouvelle tangente à la courbe dans la partie incurvée après le saut de  $pH$  et parallèle à la première tangente.
  - On trace la droite parallèle aux tangentes et équidistante à ces deux tangentes.
  - L'intersection de cette droite avec la courbe donne le point d'équivalence dont l'abscisse correspond au volume de solution titrante versé à l'équivalence du dosage ( $V_{eq}$ ).

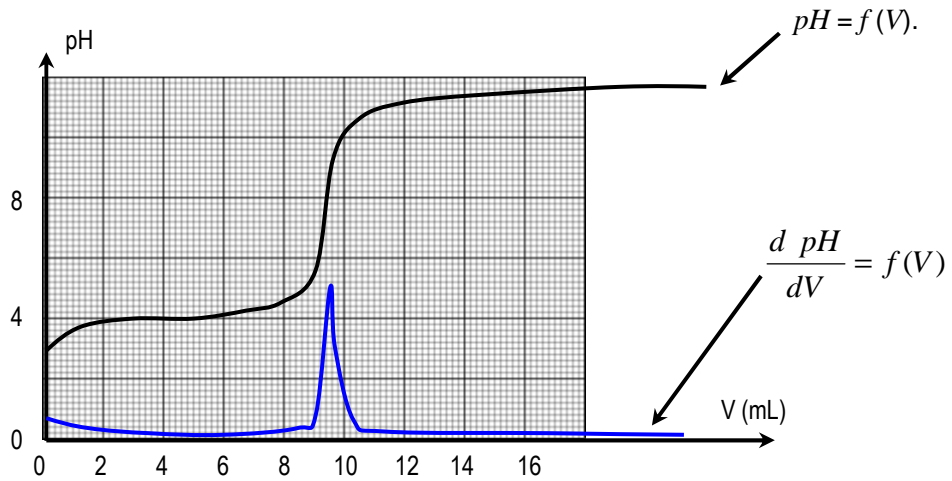


↑ Figure 3 : Méthode des tangentes

### Questions 2:

- En analysant la courbe  $pH = f(V)$  ci-dessus, définir si l'espèce dosée notée  $A$  initialement présente dans le bécher est un acide ou une base.
- Déterminer à l'aide de la méthode des tangentes le volume de la solution titrante (contenant l'espèce notée  $B$ ) versée à l'équivalence de ce dosage.
- Sachant que la concentration de la solution titrante est  $C_B = 0,020 \text{ mol/L}$  et qu'on a placé  $10,0 \text{ mL}$  de l'espèce  $A$  dans le bécher avant le dosage, calculer la quantité de  $A$  initialement introduite.
- En déduire la concentration de l'espèce  $A$  dans la solution à titrer.

- **Méthode de la dérivée:**  $\frac{d \text{pH}}{dV} = f(V)$
- On trace à l'aide de l'ordinateur la courbe  $\text{pH} = f(V)$ .
- On trace ensuite la dérivée de la fonction  $\text{pH} = f(V)$ .
- Le pic vertical de la fonction  $\frac{d \text{pH}}{dV} = f(V)$  correspond à l'abscisse du point d'équivalence.



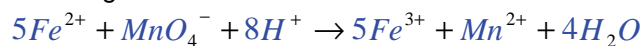
↑ Figure 4 : Méthode de la dérivée

### II.3 Titration colorimétrique

Lors d'un dosage colorimétrique, un changement de teinte du milieu réactionnel indique l'instant de l'équivalence du dosage. Il faut déterminer le volume de solution titrante à verser à la goutte près.

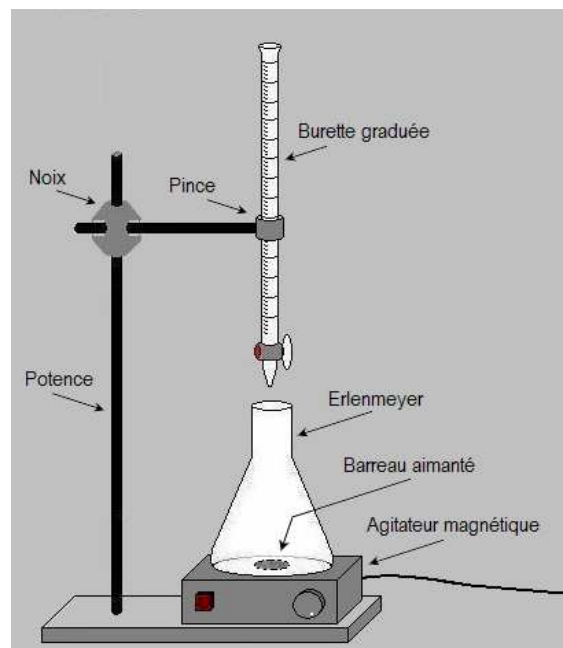
#### Exemple 1 :

On dose une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium dans la burette. L'équation du dosage est :



#### Questions 3:

- Quelle est la couleur de la solution du bécher avant le dosage. Justifier.
- Comment évolue la teinte durant le dosage.
- Qu'observe-t-on à l'équivalence du dosage ?



↑ Figure 5 : Dosage colorimétrique

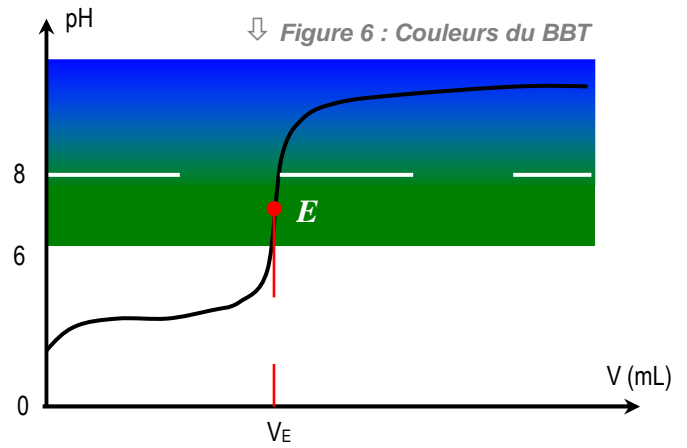
### Exemple 2 :

On dose une solution aqueuse d'acide éthanóïque avec une solution titrante de soude. On place 10,0 mL d'acide éthanóïque dans un erlenmeyer et on y ajoute quelques gouttes de BBT.

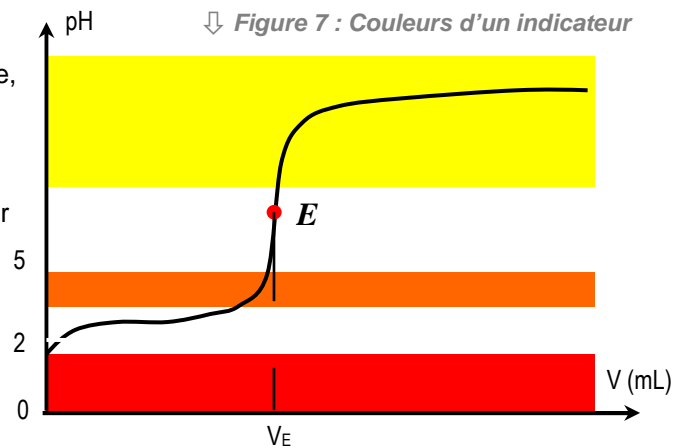
#### Questions 4:

- a. Quelle est la couleur initiale de la solution dans l'erlenmeyer ?

La courbe ci-contre donne l'évolution théorique du pH dans l'erlenmeyer en fonction du volume de soude versée ainsi que l'évolution de la couleur de la solution due aux quelques gouttes de BBT ajoutées.



- b. Sachant que  $E$  correspond au point d'équivalence, comment doit-on procéder pour déterminer l'équivalence de ce dosage ?
- c. Que représente la zone verte pour le BBT ?
- d. En utilisant un autre indicateur coloré, l'hélianthine, pour faire ce dosage, la couleur de cet autre indicateur coloré en fonction du pH est donnée sur le graphe ci-contre. Peut-on utiliser cet indicateur coloré pour ce dosage ?



## II.4 Titrage conductimétrique

Un titrage conductimétrique ne peut être effectué que si la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

#### RAPPELS :

- Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

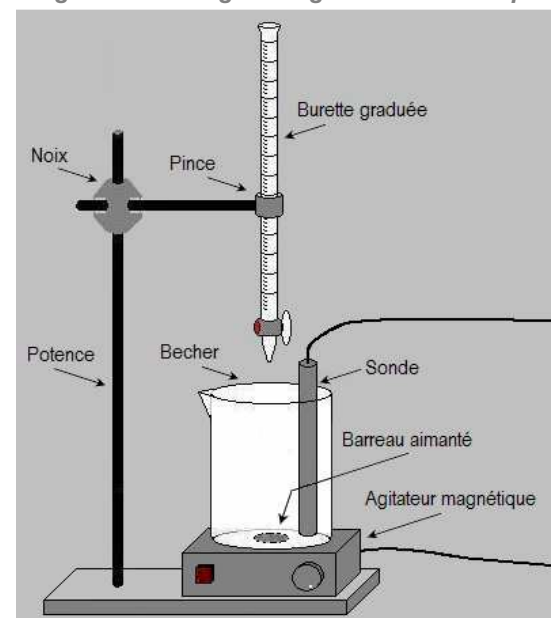
- Conductance :

$$G = K \times \sigma$$

#### Méthode :

- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce chimique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde conductimétrique dans le bécher.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur de la conductance (ou de la conductivité) relevée par le conductimètre.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe  $G=f(V)$  ou la courbe  $\sigma=f(V)$ .
- Pour finir, on détermine l'équivalence du dosage en recherchant le point d'intersection des deux droites qui modélisent l'allure de la courbe obtenue.

Figure 7 : Montage dosage conductimétrique

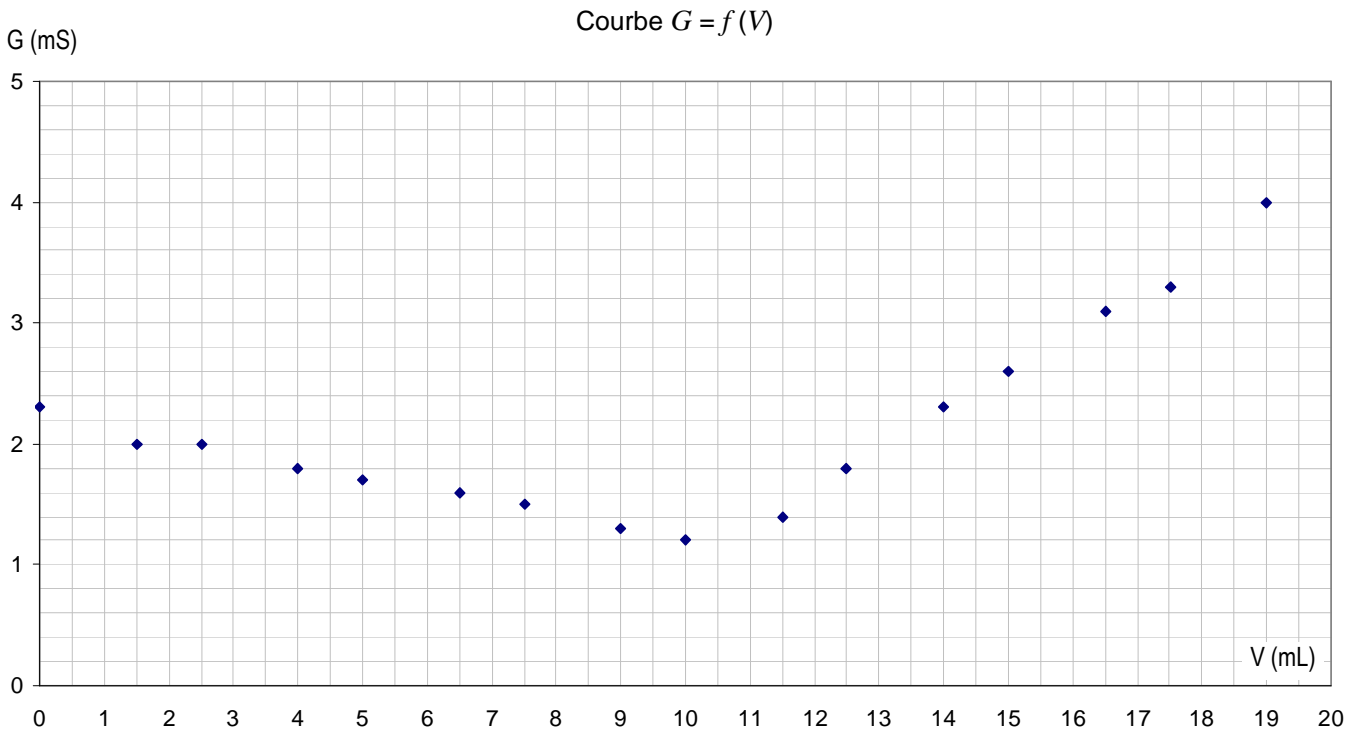


Exemple :

On dose un volume  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S_0$  de nitrate d'argent à l'aide d'une solution titrante  $S_1$  de chlorure de sodium de concentration  $C_1 = 40,0 \text{ mmol/L}$ . On relève alors régulièrement la valeur de la conductance  $G$  de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution titrante et on place les points obtenus sur un graphe.

Données :

Ion	$\lambda \text{ (S}\cdot\text{m}^2 \text{ mol}^{-1})$ à $25^\circ\text{C}$
$\text{H}^+$	$35,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{OH}^-$	$19,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	$7,63 \cdot 10^{-3}$
$\text{NO}_3^-$	$7,14 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ag}^+$	$6,20 \cdot 10^{-3}$



↑ Figure 8 : Suivi d'un titrage conductimétrique

- Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage.
- Pourquoi une telle transformation se doit d'être athermique ?
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence qui caractérise ce dosage.
- En déduire la concentration  $C_0$  de la solution de nitrate d'argent dosée.

Pour aller plus loin ...

- Citer toutes les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence.
- A l'aide du tableau des conductivités ioniques molaires et de l'équation bilan de la réaction du titrage justifier la pente de la droite avant le point d'équivalence.
- Même question avec la pente de la droite après l'équivalence.