

# Des méthodes chimiques d'analyse d'un système chimiq...

Cours

## Sommaire

### I Généralités sur les titrages

- A Le principe des titrages
- B L'équivalence
- C Le calcul de la concentration molaire d'une solution à partir de son titre massique et de sa densité

### II Les titrages avec suivi chimique

- A Les titrages avec suivi pH-métrie
- B Les titrages avec suivi conductimétrie

## I Généralités sur les titrages

Un titrage est une technique mettant à profit une réaction chimique pour déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce en solution. Un suivi physico-chimique permet de repérer l'équivalence, état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il est possible de calculer la concentration molaire d'une solution à partir de son titre massique et de sa densité.

### A Le principe des titrages

Pour un titrage, il s'agit souvent de vérifier expérimentalement la quantité de matière ou la concentration molaire d'une solution commerciale à partir d'une réaction chimique.

#### DÉFINITION

#### Titration

Un **titrage** (ou dosage) est une méthode chimique permettant de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique dans un mélange appelé **espèce titrée**. L'espèce chimique à titrer réagit avec une autre espèce chimique, appelée **espèce titrante**.

#### EXEMPLE

Il est possible de titrer les ions oxonium présents dans une solution d'acide chlorhydrique  $v$  en utilisant une solution titrante d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ). Les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  réagissent ensemble.

La **réaction support** du titrage entre l'espèce titrée et l'espèce titrante doit être rapide, totale et unique.

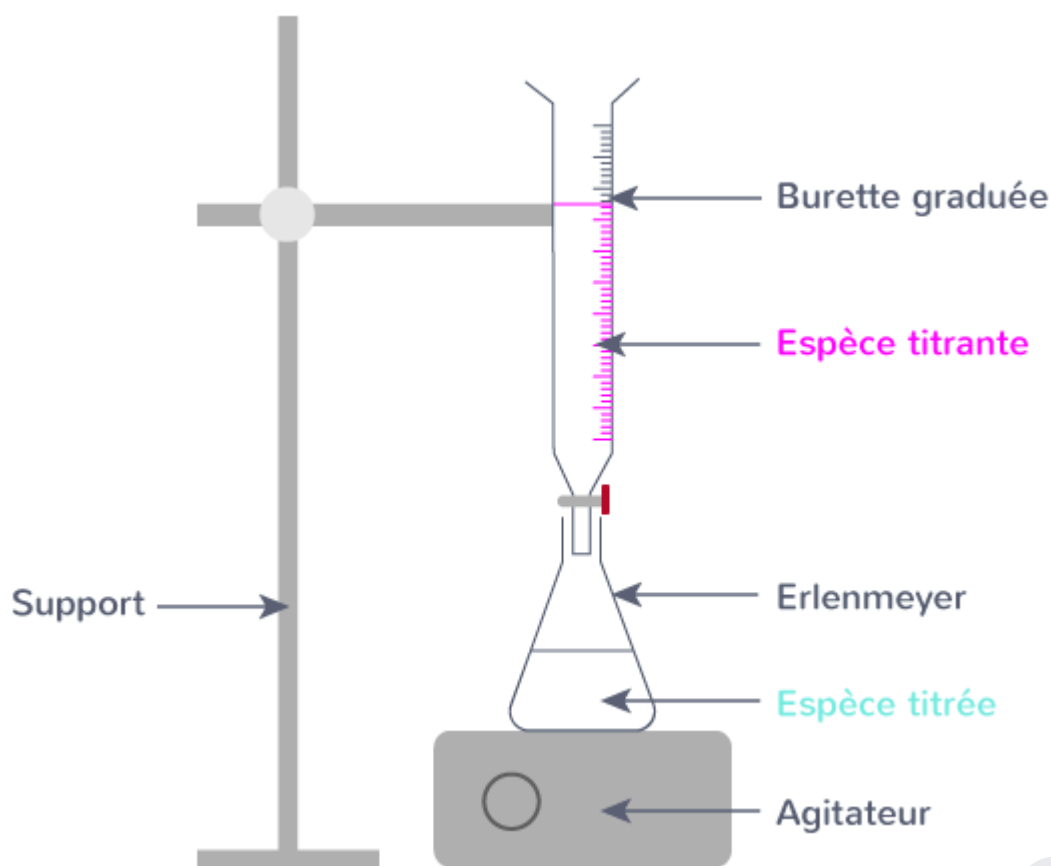
**EXEMPLE**

Le titrage des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  par les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  est possible car la réaction acidobasique à laquelle ils participent est rapide, totale et unique :


**PROPRIÉTÉ**

Le dispositif expérimental d'un titrage comprend toujours :

- Une burette graduée contenant la solution titrante de concentration connue avec précision ;
- Un bécher ou un erlenmeyer contenant la solution à titrer dont le volume est connu avec précision ;
- Un agitateur magnétique qui a pour fonction d'homogénéiser la solution siège de la réaction chimique.



Dispositif expérimental d'un titrage

**EXEMPLE**

Lors du titrage des ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium :

- la solution titrante d'hydroxyde de sodium est dans la burette graduée ;

- la solution titrée d'acide chlorhydrique est dans un bécher ou un erlenmeyer placé sous la burette graduée.

## B L'équivalence

L'équivalence d'un titrage est l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits selon les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage. L'équivalence permet de calculer la concentration ou la quantité de matière de l'espèce à doser.

### DÉFINITION

#### Équivalence

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque les réactifs titré et titrant sont introduits selon leurs proportions stœchiométriques. Ces réactifs sont complètement consommés. L'équivalence d'un titrage marque un changement de réactif limitant.

### EXEMPLE

Lors du titrage des ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium, la réaction chimique suivante se réalise :



La nature du réactif limitant varie avant et après l'équivalence :

État	Réactif limitant	Réactif en excès
Avant l'équivalence	L'ion hydroxyde $\text{HO}^-$ (l'espèce titrante)	L'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+$ (l'espèce titrée)
Après l'équivalence	L'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+$ (l'espèce titrée)	L'ion hydroxyde $\text{HO}^-$ (l'espèce titrante)

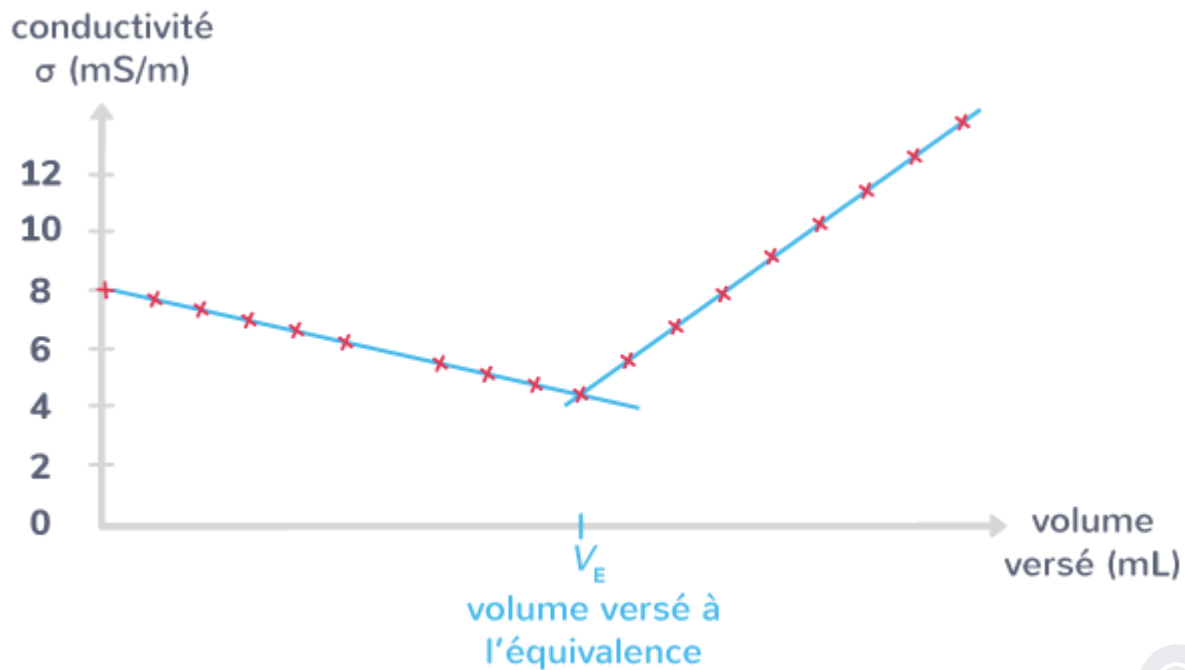
### DÉFINITION

#### Volume équivalent

Le **volume équivalent** est le volume de solution titrante versé à l'équivalence. Il peut être repéré à l'aide d'un suivi pH-métrique ou conductimétrique. Il permet de calculer la concentration de la solution titrée.

### EXEMPLE

Lors du titrage conductimétrique des ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium, on obtient le résultat suivant :



Lors d'un titrage conductimétrique, le passage à l'équivalence marque un brusque changement de l'évolution de la conductivité. On lit le volume équivalent au niveau de la rupture de pente, sur l'axe des abscisses.

#### PROPRIÉTÉ

Dans le cas du titrage d'une espèce  $A$  par une espèce  $B$  quelconques, l'équation de la réaction chimique est du type :



L'équivalence est atteinte lorsque les quantités de matière de l'espèce  $A$ , initialement présente dans le bécher, et de l'espèce  $B$ , versée avec la burette graduée, sont liées par la relation :

$$\frac{n_A^{\text{initial}}}{\alpha} = \frac{n_B^{\text{équivalence}}}{\beta}$$

#### EXEMPLE

Lors du titrage des ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium, l'équation de la réaction chimique support du titrage est :



On en déduit qu'à l'équivalence, les quantités de matière des réactifs respectent la relation suivante :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{initial}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{équivalence}}}{1}$$

#### PROPRIÉTÉ

La quantité de matière  $n$  d'une espèce chimique en solution est égale au produit de sa concentration  $C$  par son volume  $V$  :

$$n = C \times V$$

On peut alors exprimer la concentration de la solution titrée  $C_A$  en fonction de son volume  $V_A$ , de la concentration de la solution titrante  $C_B$  et du volume  $V_{Eq}$  de la solution titrante versée à l'équivalence :

$$n_A^{\text{initial}} = \frac{\alpha}{\beta} \times n_B^{\text{équivalence}} \Leftrightarrow C_A = \frac{\alpha}{\beta} \times \frac{C_B \times V_{Eq}}{V_A}$$

#### EXEMPLE

Lorsqu'on titre un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , le volume versé à l'équivalence est  $V_{Eq} = 12,5 \text{ mL}$  et la concentration de la solution titrée est :

$$C_A = \frac{1}{1} \times \frac{C_B \times V_{Eq}}{V_A}$$

$$C_A = \frac{0,100 \times 12,5}{20,0}$$

$$C_A = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



ASTUCE

$\text{mol.mL}^{-1}$ .

Lors du calcul de la concentration de la solution titrée, on peut ne pas convertir les volumes de la solution titrée et celui versé à l'équivalence. Généralement, le volume est connu en millilitres (  $\text{mL}$  ). La concentration de la solution titrée est alors obtenue dans la même unité que celle de la solution titrante, généralement en

## C Le calcul de la concentration molaire d'une solution à partir de son titre massique et de sa densité

Le titre massique et la densité d'une solution commerciale sont souvent indiqués. Ils permettent de déterminer la concentration molaire de la solution.

#### DÉFINITION

##### Titre massique d'une solution commerciale

Le **titre massique** d'une solution commerciale  $t_{\text{solution}}$  correspond à la masse de soluté contenue dans 100 g de solution. Il est généralement donné sous la forme d'un pourcentage.

#### EXEMPLE

L'étiquette d'une solution d'un déboucheur de canalisations indique « 20 % en masse de  $\text{NaOH}$  ». Son titre massique est donc  $t_{\text{déboucheur}} = 20 \%$ . Cela signifie que pour 100 g de cette solution, on a 20 g de soluté  $\text{NaOH}_{(s)}$ .

#### DÉFINITION

##### Densité d'une solution commerciale

La **densité d'une solution commerciale** est le quotient de sa masse volumique par celle de l'eau, corps de référence :

$$d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}} (\text{g.L}^{-1})}{\rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})}$$

avec  $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ g.L}^{-1}$

#### EXEMPLE

L'étiquette d'une solution d'un déboucheur de canalisations indique « densité : 1,23 ». Cette valeur représente le quotient entre la masse volumique de la solution et la masse volumique de l'eau, c'est-à-dire :

$$\frac{\rho_{\text{déboucheur}} (\text{g.L}^{-1})}{\rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})} = 1,23$$

#### PROPRIÉTÉ

La densité permet d'obtenir la masse volumique de la solution commerciale :

$$\rho_{\text{solution}} (\text{g.L}^{-1}) = d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})$$

avec  $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ g.L}^{-1}$

#### EXEMPLE

L'étiquette d'une solution d'un déboucheur de canalisations indique « densité : 1,23 ». Cela signifie que la masse volumique de cette solution est :

$$\rho_{\text{déboucheur}} (\text{g.L}^{-1}) = d_{\text{déboucheur}} \times \rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})$$

$$\rho_{\text{déboucheur}} = 1,23 \times 1\,000$$

$$\rho_{\text{déboucheur}} = 1,23 \times 10^3 \text{ g.L}^{-1}$$

#### FORMULE

### Calcul de la concentration molaire d'une solution à partir de son titre massique et de sa densité

Le titre massique  $t_{\text{solution}}$  et la densité  $d_{\text{solution}}$  d'une solution commerciale et la masse molaire du soluté  $M_{\text{soluté}}$  permettent de calculer sa concentration molaire  $C$  :

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{t_{\text{solution}} \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})}{M_{\text{soluté}} (\text{g.mol}^{-1})}$$

#### EXEMPLE

La masse molaire de l'hydroxyde de sodium est  $M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$ . La concentration d'une solution d'un déboucheur de canalisations de titre « 20 % en masse de NaOH » et de densité  $d = 1,23$  est donc :

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{t_{\text{solution}} \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} (\text{g.L}^{-1})}{M_{\text{NaOH}} (\text{g.mol}^{-1})}$$

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{\frac{20}{100} \times 1,23 \times 1\,000}{40,0}$$

$$C = 6,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

#### DÉMONSTRATION

La relation qui donne la concentration molaire de la solution est :

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{n_{\text{soluté (mol)}}}{V_{\text{solution (L)}}$$

La quantité de matière de soluté est liée à sa masse et à sa masse molaire :

$$n_{\text{soluté (mol)}} = \frac{m_{\text{soluté (g)}}}{M_{\text{soluté (g.mol}^{-1})}}$$

La masse de soluté, pour 100 g de solution, peut être exprimée à partir du titre massique :

$$m_{\text{soluté (g)}} = t_{\text{solution}} \times 100$$

D'où :

$$n_{\text{soluté (mol)}} = \frac{t_{\text{solution}} \times 100}{M_{\text{soluté (g.mol}^{-1})}}$$

$$\text{On arrive donc à } C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{t_{\text{soluté}} \times 100}{M_{\text{soluté (g.mol}^{-1})} \times V_{\text{solution (L)}}} \quad (\text{A})$$

Donc pour obtenir la concentration molaire de la solution commerciale en fonction de ces données, il reste à exprimer le volume correspondant à 100 g de solution. La densité de la solution permet d'exprimer sa masse volumique :

$$\rho_{\text{solution (g.L}^{-1})} = d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau (g.L}^{-1})}$$

La masse volumique de la solution permet d'exprimer son volume à partir de sa masse :

$$\rho_{\text{solution (g.L}^{-1})} = \frac{m_{\text{solution (g)}}}{V_{\text{solution (L)}}$$

On a donc :

$$V_{\text{solution (L)}} = \frac{m_{\text{solution (g)}}}{\rho_{\text{solution (g.L}^{-1})}}$$

Soit pour 100 g de solution :

$$V_{\text{solution (L)}} = \frac{100}{\rho_{\text{solution (g.L}^{-1})}} = \frac{100}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau (g.L}^{-1})}}$$

On injecte cette dernière égalité dans (A), on obtient pour 100 g de solution :

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{t_{\text{soluté}} \times 100}{M_{\text{soluté (g.mol}^{-1})} \times \frac{100}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau (g.L}^{-1})}}}$$

Soit :

$$C_{(\text{mol.L}^{-1})} = \frac{t_{\text{solution}} \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau (g.L}^{-1})}}{M_{\text{soluté (g.mol}^{-1})}}$$

Notre égalité est bien vérifiée pour 100 g de solution.

## II Les titrages avec suivi chimique

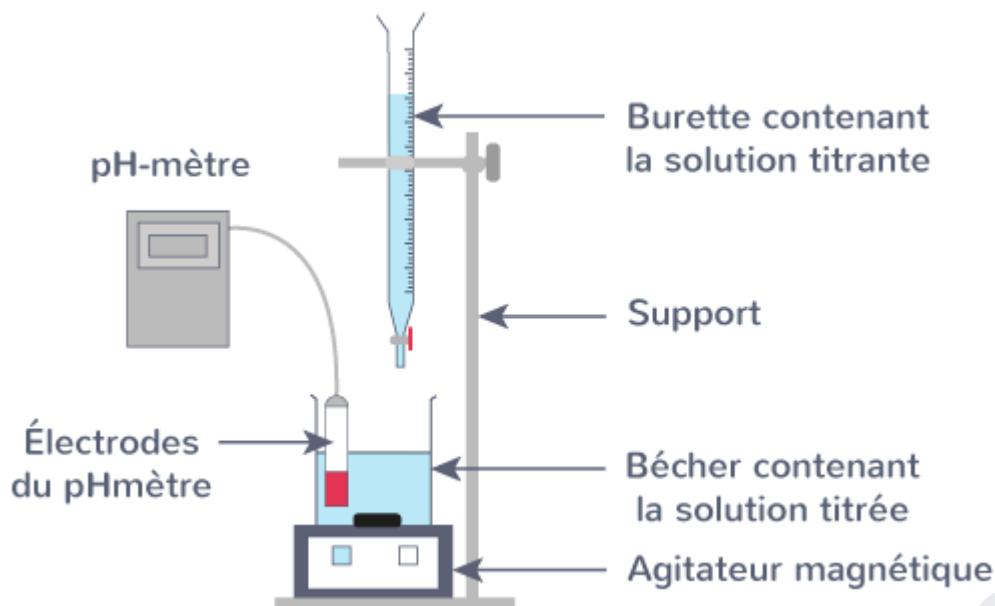
Deux titrages sont couramment utilisés : les titrages avec suivi pH-métrique et les titrages avec suivi conductimétrique.

### A Les titrages avec suivi pH-métrique

Un titrage avec suivi pH-métrique peut être mis en œuvre si l'espèce à titrer est un acide ou une base. Le graphique, représentant le  $\text{pH}$  en fonction du volume de solution titrante versé, comporte alors un saut de  $\text{pH}$ . Le saut de  $\text{pH}$  permet de repérer l'équivalence.

#### PROPRIÉTÉ

Dans le cas où l'espèce à titrer est un acide ou une base, un suivi pH-métrique peut être réalisé. On mesure alors le  $\text{pH}$  de la solution titrée avec un pH-mètre au fur et à mesure que l'on verse la solution titrante :



Dispositif d'un titrage pH-métrique

Lors d'un titrage pH-métrique, le graphique représentant le  $\text{pH}$  de la solution titrée en fonction du volume  $V$  de la solution titrante comprend un saut de  $\text{pH}$  à l'équivalence, il permet de repérer l'équivalence du titrage à l'aide de la méthode des tangentes ou de la méthode de la dérivée.

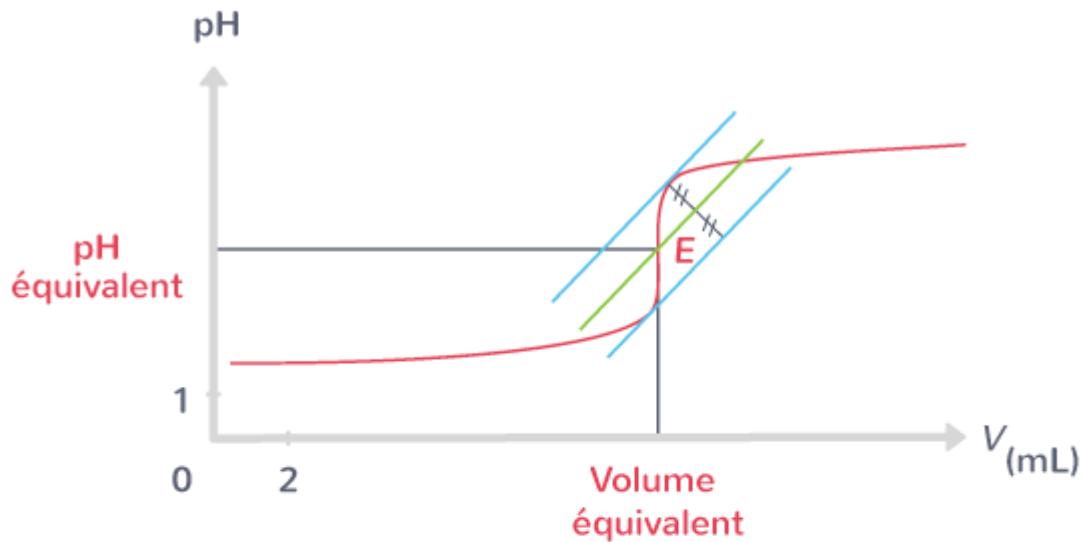
#### EXEMPLE

On réalise le titrage des ions oxonium d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Au moment de l'équivalence le  $\text{pH}$ , initialement inférieur à 7, devient rapidement supérieur à 7 : la solution basique est alors en excès.

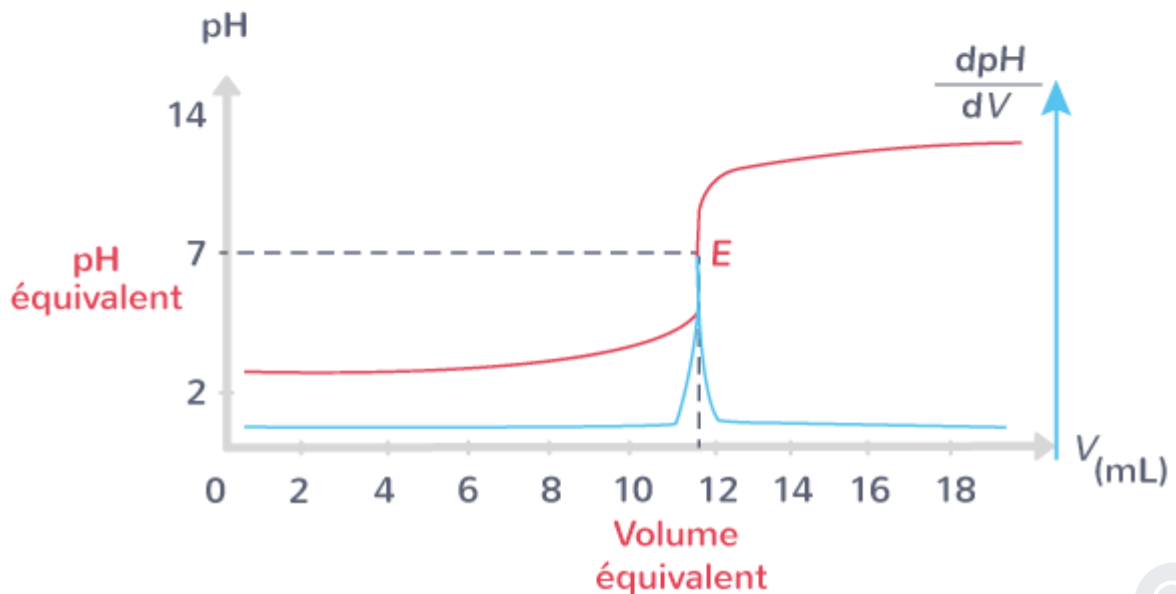
Un suivi pH-métrique fait apparaître un saut de  $\text{pH}$ , dont l'abscisse, repérée par la méthode de la tangente ou de la dérivée, est le volume équivalent :



### Saut de $pH$ et méthode des tangentes



### Saut de $pH$ et méthode de la dérivée



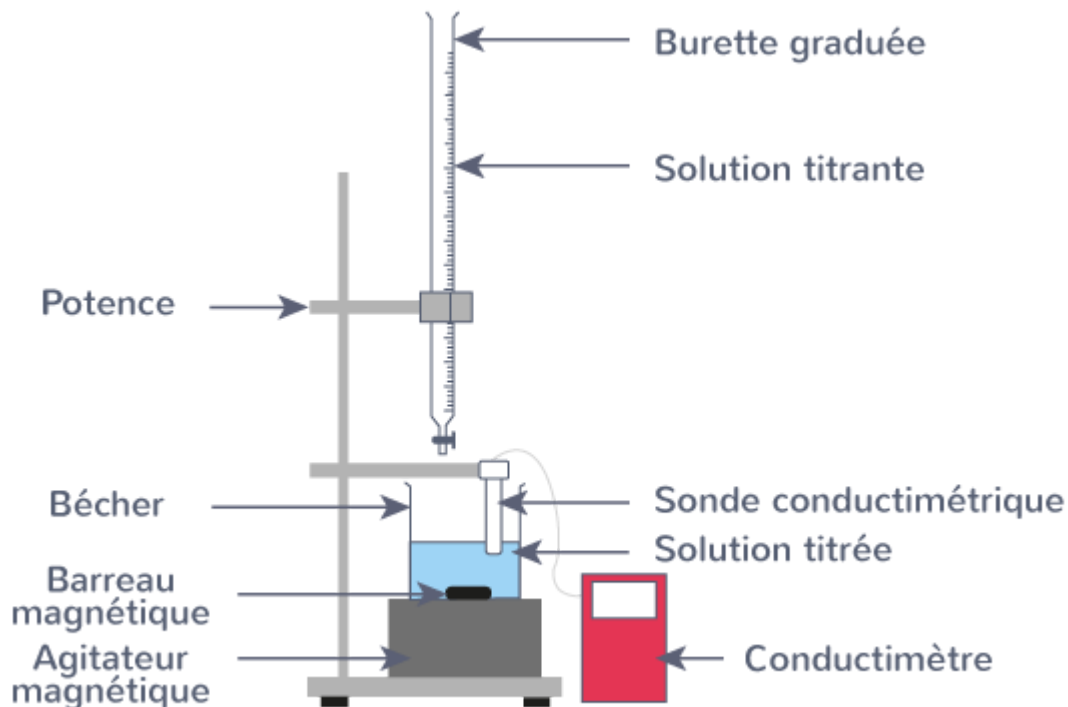
Saut de  $pH$  et méthode des tangentes

## B Les titrages avec suivi conductimétrique

Un titrage avec suivi conductimétrique peut être mis en œuvre si l'espèce à titrer est un ion. Le graphique, représentant la conductance ou la conductivité en fonction du volume de solution titrante versée, comporte alors une rupture de pente. La rupture de pente permet de repérer l'équivalence.

### PROPRIÉTÉ

Dans le cas où l'espèce à titrer est un ion, un suivi conductimétrique peut être réalisé. On mesure alors la conductance  $G$  ou la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée avec un conductimètre au fur et à mesure que l'on verse la solution titrante :

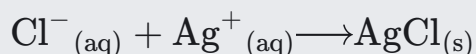


Dispositif d'un titrage conductimétrique

Lors d'un titrage conductimétrique, le graphique représentant la conductance  $G$  ou la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée en fonction du volume  $V$  de la solution titrante comprend une rupture de pente à l'équivalence. On la repère donc en traçant les tangentes avant et après la rupture de pente. L'abscisse du point d'intersection des deux tangentes donne le volume à l'équivalence.

#### EXEMPLE

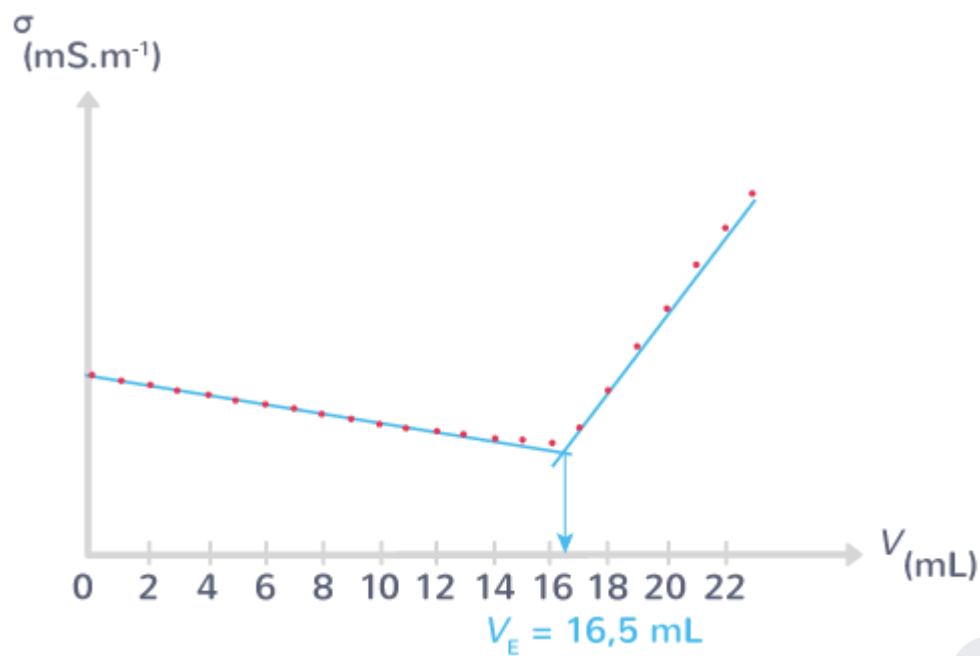
Lors du titrage des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ), on obtient la réaction de dosage suivante :



L'équivalence marque un changement d'évolution de la conductance :

- Avant l'équivalence, la conductance de la solution titrée diminue car les ions chlorure sont consommés. Les ions nitrate, spectateurs, s'accumulent, mais leur conductivité est faible. Les ions argent sont absents car ils sont limitants.
- Après l'équivalence, la conductance de la solution titrée augmente car les ions chlorure ont été complètement consommés. Les ions argent et nitrate s'accumulent et augmentent la conductance de la solution.

On repère alors l'équivalence en traçant les tangentes des deux parties du graphique représentant la conductance de la solution titrée. L'abscisse du point d'intersection de ces deux tangentes donne le volume à l'équivalence :



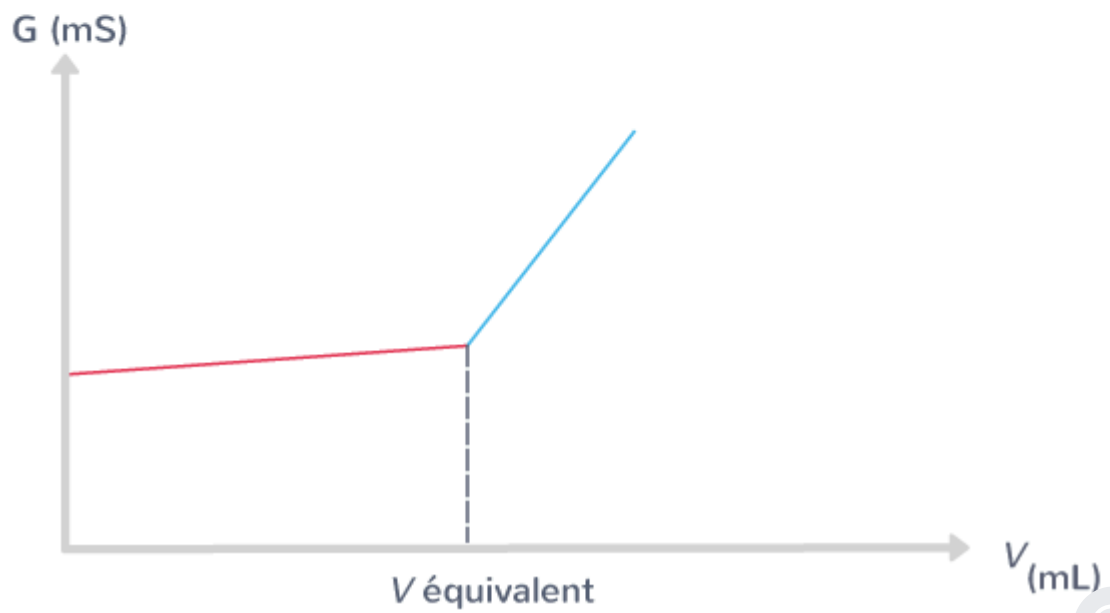
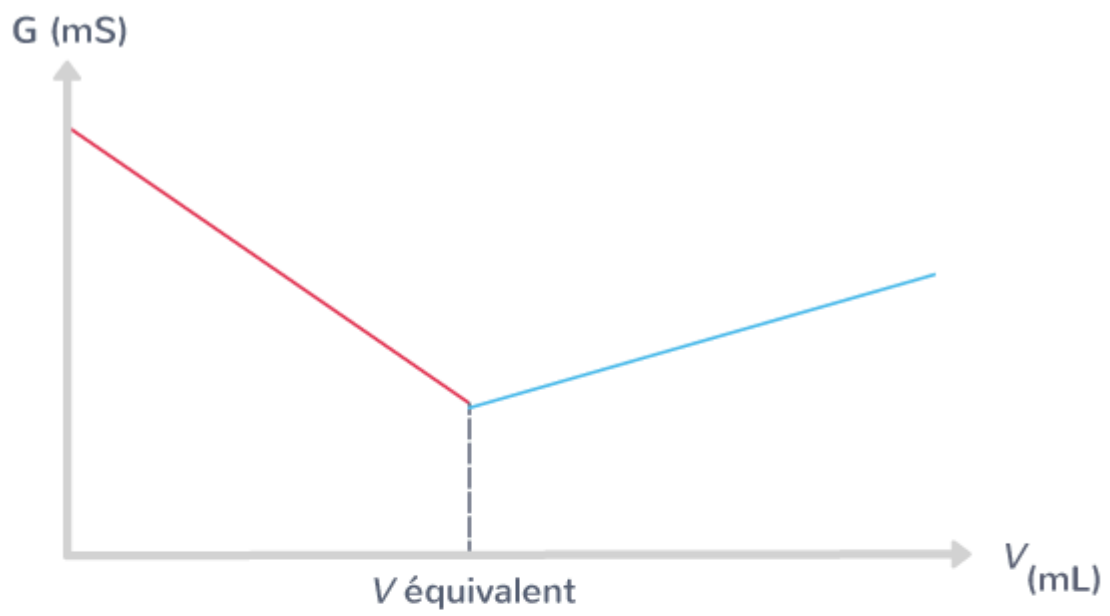
Repérage de l'équivalence d'un titrage avec suivi conductimétrique



REMARQUE

Le graphique représentant la conductance  $G$  ou la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée en fonction du volume  $V$  de solution titrante peut avoir plusieurs allures. Cela dépend des conductivités molaires ioniques des ions consommés ou produits par la réaction support du titrage.

EXEMPLE



Allure possible du graphique obtenu lors d'un titrage avec suivi conductimétrique