

## 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- Grandeur caractérisant un échantillon

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

#### Masse volumique et densité d'un échantillon

La masse volumique d'un échantillon de matière est définie par  $\rho_s = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{échantillon}}}$ . Elle s'exprime en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La densité est une grandeur sans dimension, donc sans unité, qui compare la masse volumique de l'échantillon étudié à celle de l'eau :  $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$  où  $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

#### Concentration en masse d'une solution

La concentration en masse, en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , est définie par :  $C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$  où  $m_{\text{soluté}}$  est la masse de soluté dissous dans un volume  $V_{\text{solution}}$  de solution.

Relation entre concentration en masse et concentration en quantité :  $C_m = \frac{n\times M}{V} = \frac{C\times V\times M}{V} = C \times M$ .

#### Titre massique ou pourcentage massique

Le titre 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 %.

$$t = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{échantillon}}}.$$

-  - Concentration en masse et masse volumique ont la même unité mais ne caractérisent pas la même chose : ne pas les confondre !
- Le titre massique est parfois appelé *teneur massique*.

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

### 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 versé, 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).

**a A + b B → c C + d D** où a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques.

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 bêcher ou l'rlenmeyeier 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.

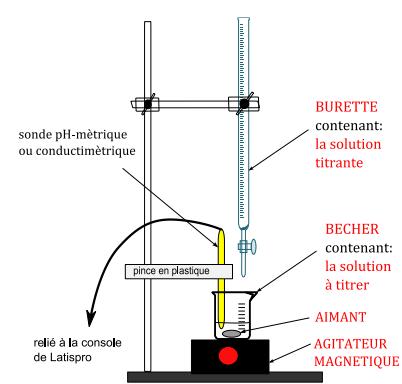
A l'équivalence, il n'y a plus de réactifs.

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.

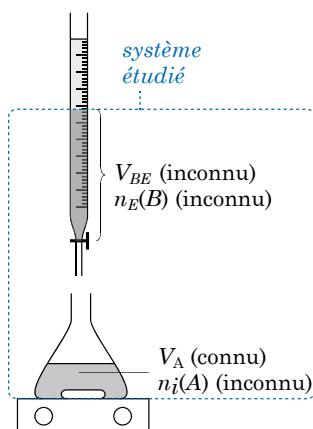
Pour pouvoir être utilisée pour un titrage, la réaction doit être **totale**, **rapide** et l'équivalence doit être **repérable**. L'équation de la réaction de titrage permet d'établir une relation entre la quantité de B versée pour atteindre l'équivalence  $n_E(B)$  et la quantité initiale de A  $n_i(A)$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



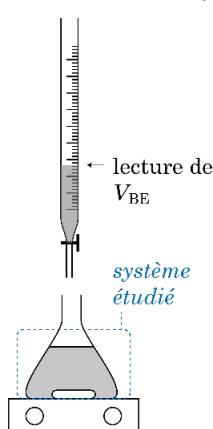
**Exploitation d'un titrage : recherche de la relation à l'équivalence**

Soit A le réactif initialement présent dans le bêcher 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 | $a$ A     | + | $b$ B                       | → | $c$ C                       | + | $d$ D          |
|----------------------|-----------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|----------------|
| Etat initial         | $x = 0$   |   | $n_i(A)$                    |   | $n_E(B)$                    |   | 0              |
| Etat final           | $x = x_E$ |   | $0 = n_i(A) - a \times x_E$ |   | $0 = n_E(B) - b \times x_E$ |   | $c \times x_E$ |

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

$$x_E =$$

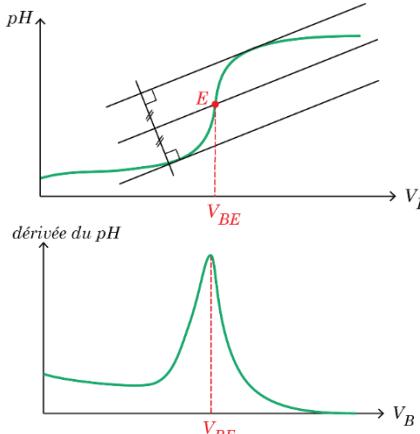
Par conséquent, pour atteindre l'équivalence, il a fallu introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques, ce qui se traduit par la relation :

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

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  $V_B$ .



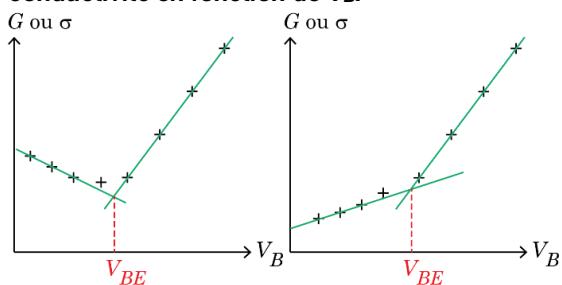
On observe un saut de pH correspondant à l'équivalence.

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 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).

**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 prédominance, 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.

