

## Ch. 10 : Analyses chimiques d'un système chimique

1. Titre massique et densité
2. Principe d'un titrage
3. Titrage pH-métrique
4. Titrage colorimétrique
5. Titrage conductimétrique

## 1. Titre massique et densité

## 1.1. Masse volumique et densité

La **masse volumique**  $\rho$  (rhô) d'un corps solide, liquide ou gazeux est donnée par l'expression :  
 La **masse volumique de l'eau est précisément égale à 1,00 kg/L**  $\Leftrightarrow$  1,00 t/m<sup>3</sup>

$$\rho = \frac{m_{\text{corps}}}{V_{\text{corps}}}$$

$\rho$  en kg/m<sup>3</sup>  
 $M$  en kg  
 $V$  en m<sup>3</sup>

La **densité**  $d$  d'un corps solide ou liquide est donnée par l'expression :  
 Pour un corps gazeux on utilise la masse volumique de l'air (1,3 g/L) au dénominateur.

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

$d$  sans unité  
 $\rho$  en kg/m<sup>3</sup>

## 1.2. Titre massique

Le **titre massique**  $w$ , également nommé **pourcentage massique** ou **fraction massique**, est le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution. C'est une **grandeur sans dimension**.

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

$w$  sans unité  
 $m$  en kg ou g

Exemple :

L'étiquette d'un flacon d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique indique  $w = 25\%$ .  
 Cela implique donc que dans 100 g de cette solution, il y a 25 g de chlorure d'hydrogène et 75 g d'eau.

## Exercice 1 :

On cherche à déterminer la concentration en quantité de matière  $C$  (concentration molaire) d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en utilisant les données de son étiquette.

1. Préciser le sens des deux pictogrammes présents sur l'étiquette.
2. Déterminer la masse d'un litre de cette solution aqueuse d'acide.
3. Quelle est la valeur du titre massique  $w$  ?
4. Déterminer la masse  $m$  du soluté HCl dans un litre de solution.
5. En déduire la valeur de la concentration  $C$ .

Donnée :  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}$



**DANGER**



Acide chlorhydrique

Point d'ébullition : 110 °C (1 013 hPa)

Point de fusion : -30 °C

Densité : 1,18 (20 °C)

Température de stockage : température ambiante

Titre massique : 37 %

## A noter :

Le titre massique peut aussi se calculer en divisant la concentration en masse  $t$  d'une solution par sa masse volumique  $\rho$  :

$$w = \frac{t}{\rho} \quad \Leftrightarrow \quad w = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}}{\frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}} \quad \Leftrightarrow \quad w = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \times \frac{V_{\text{solution}}}{m_{\text{solution}}} \quad \Leftrightarrow \quad w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

## Rappels :

Concentration en quantité de matière :

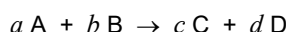
$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

Concentration en masse :

$$t = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

## 2. Principe d'un titrage

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

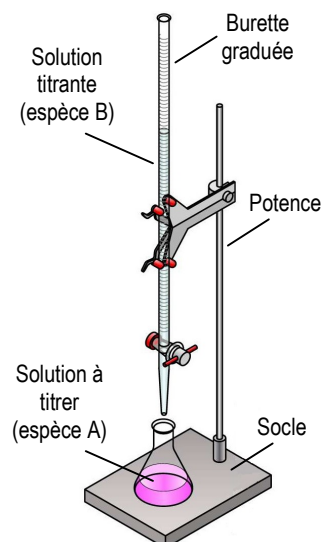


Un titrage nécessite :  
 - une **solution à titrer** avec le réactif A dont on veut déterminer la concentration.  
 - une **solution titrante** avec le réactif B dont on connaît précisément la concentration.

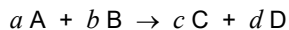
## A retenir :

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

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



Si l'on considère la réaction support du dosage suivante :



A l'équivalence, comme les réactifs auront été introduits dans les proportions stœchiométriques, on aura nécessairement l'égalité suivante :

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



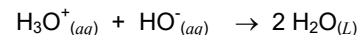
Attention à ne pas confondre le terme **équilibre** (d'une réaction partielle) et le terme **équivalence** (pour un dosage).

### Exercice 2 :

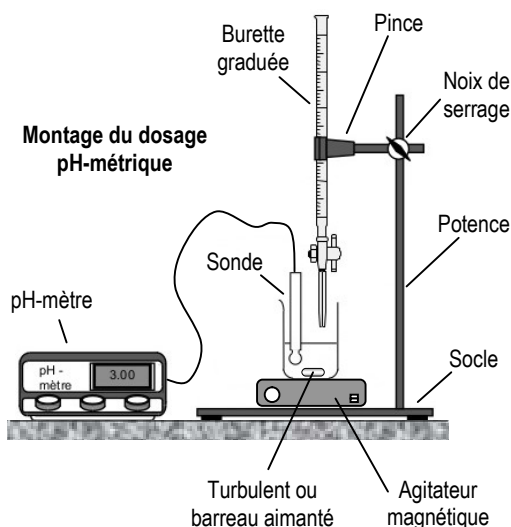
1. Soit  $V_{EQ}$  le volume de l'espèce B versée avec la burette pour obtenir l'équivalence du dosage. Déterminer l'expression permettant de calculer la concentration en quantité de matière de l'espèce A du bécher en sachant que le volume  $V_A$  de la solution A est connu.
2. On dose un volume  $V_{Fe} = 20,0 \text{ mL}$  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  $0,20 \text{ mol/L}$ .

### A noter :

Lors d'un dosage acide fort / base forte (ou réciproquement), la réaction support du dosage s'écrit :



## 3. Titrage pH-métrique



On peut effectuer un titrage pH-métrique avec un pH-mètre si l'on cherche à doser un acide ou une base.

### Méthode :

- ① On place un **volume précis** (pipette jaugée) de l'espèce acide ou basique à doser dans un bécher.
- ② 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.
- ③ On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur du  $pH$  mesurée.
- ④ A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe  $pH = f(V)$ .
- ⑤ Pour finir, à l'aide de la **méthode des tangentes** (voir ci-dessous), on détermine le volume  $V_{eq}$  de solution titrante versée à l'équivalence du dosage.

### A noter :

Si l'acquisition des valeurs du  $pH$  est informatisée, on peut aussi utiliser la méthode de la dérivée développée ci-dessous pour déterminer le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

### Détermination de l'équivalence :

#### • Méthode des tangentes :

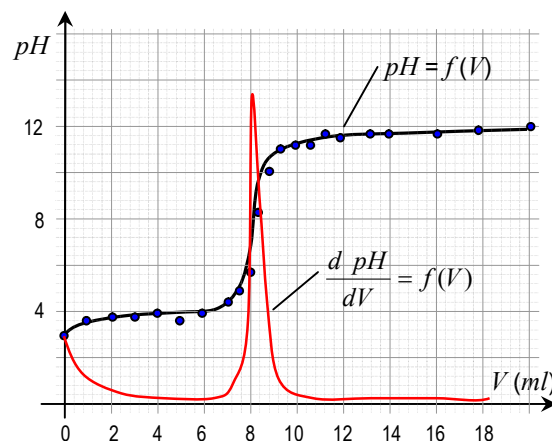
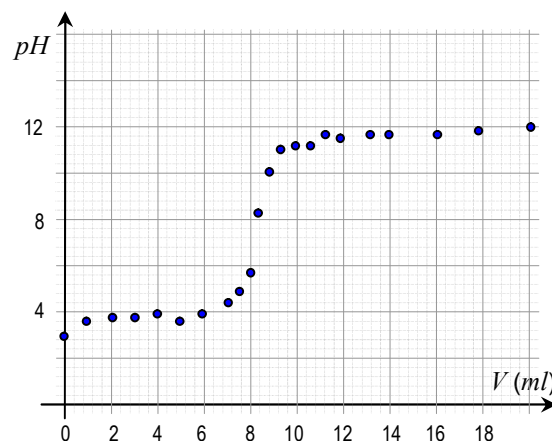
- ① Après avoir tracé l'allure de la courbe à main levée, on lui trace une tangente dans la partie incurvée placée avant le saut de  $pH$ .
- ② On trace une nouvelle tangente à la courbe dans la partie incurvée après le saut de  $pH$  et parallèle à la première tangente.
- ③ On trace la droite parallèle 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 versée à l'équivalence du dosage ( $V_{eq}$ ).

#### • Méthode de la dérivée :

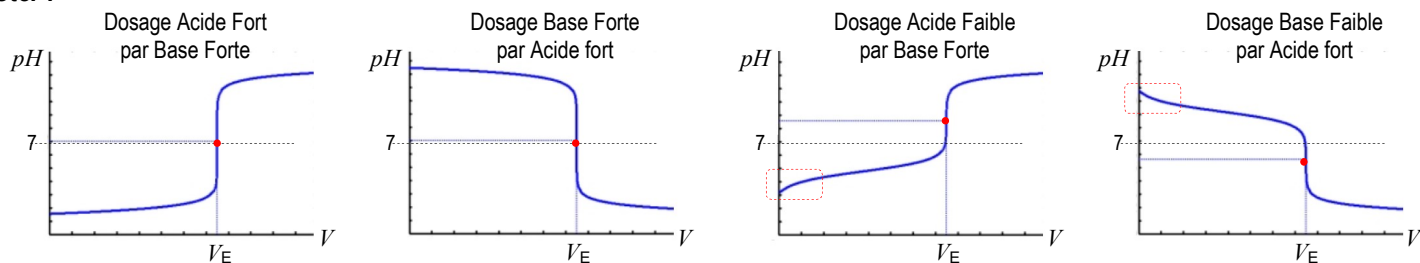
- ① On trace à l'aide de l'ordinateur la courbe  $pH = f(V)$ .
- ② On trace ensuite la dérivée  $\frac{d pH}{dV} = f(V)$  de cette fonction.
- ③ Le pic vertical de la dérivée correspond à l'abscisse du point d'équivalence.

### Exercice 3 :

1. En analysant la courbe  $pH = f(V)$  ci-contre, définir si l'espèce A dosée initialement présente dans le bécher est un acide ou une base.
2. Déterminer à l'aide de la méthode des tangentes le volume de la solution titrante (contenant l'espèce B) versée à l'équivalence de ce dosage.
3. 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, déterminer la concentration en quantité de matière de l'espèce A.



### A noter :



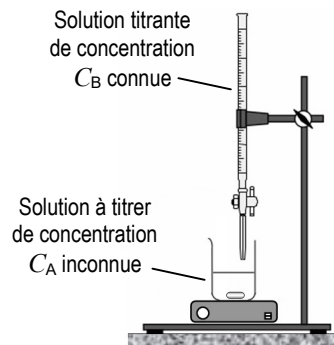
- Le dosage acido-basique se fait toujours avec une solution titrante forte (acide ou base) car la transformation doit être totale.
- Lorsqu'on dose une **espèce forte** (acide ou base), la **valeur du  $pH$  à l'équivalence du dosage est toujours égale à 7,0**.
- Lors du dosage d'une espèce faible, on observe une légère variation du  $pH$  pour les premiers millilitres de solution titrante versés.

## 4. Dosage colorimétrique

Lors d'un dosage colorimétrique, **un changement de teinte du milieu réactionnel indique l'instant de l'équivalence du dosage**. Le volume de solution titrante versée à l'équivalence  $V_{eq}$  se détermine au moment même de l'équivalence, lorsqu'on observe sur l'instant le changement de couleur dans le bécher ou l'erlenmeyer placé sous la burette.

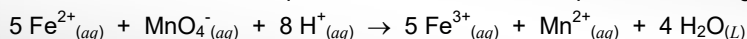
### A noter :

- Pour faire un dosage colorimétrique, il faut qu'au moment de l'équivalence, une espèce colorée disparaisse complètement ou commence à apparaître pour qu'il y ait un changement de teinte perceptible (voir exercice 5).
- Il est aussi possible, si toutes les espèces qui apparaissent dans l'équation bilan de la réaction sont incolores, de rajouter un indicateur coloré qui changera de couleur du milieu réactionnel au moment de l'équivalence du dosage (voir exercice 6).

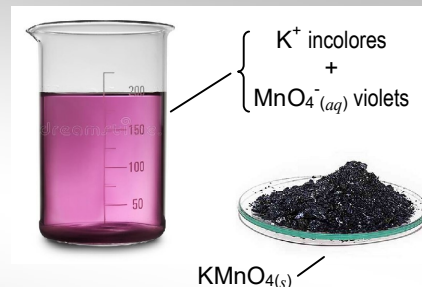


### Exercice 5 :

On dose une solution de permanganate de potassium placée dans un bécher à l'aide d'une solution titrante d'ions ferreux placée dans la burette. L'équation du dosage est :



1. Quelle est la couleur de la solution du bécher avant le dosage. Justifier.
2. Comment évolue la teinte durant le dosage sachant que  $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$  est incolore ? Justifier.
3. Qu'observe-t-on à l'équivalence du dosage ?
4. Pourquoi est-il important de stopper l'ajout de solution titrante dès la première goutte où l'on observe le changement de teinte ?



### Exercice 6 :

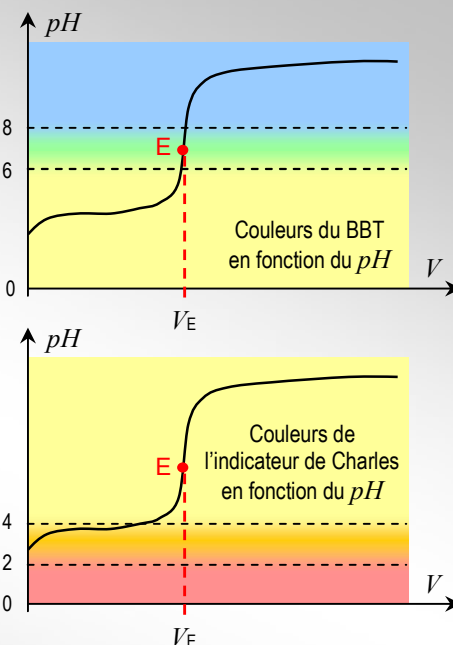
On dose une solution aqueuse d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  avec une solution titrante de soude  $\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)}$ .

On place un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution d'acide éthanóïque dans un erlenmeyer et on y ajoute quelques gouttes de Bleu de Bromothymol (BBT).

1. Quelle est la couleur initiale de la solution dans l'erlenmeyer ?
2. Ecrire l'équation bilan de ce dosage.

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.

3. Sachant que le point E correspond au point d'équivalence, comment doit-on procéder pour déterminer ici l'équivalence du dosage ?
4. Montrer à l'aide du graphe que le point d'équivalence se détermine très précisément avec cette méthode.
5. Que représente la zone verte (entre  $pH = 6$  et  $pH = 8$ ) pour le BBT ?
6. Charles utilise un autre indicateur coloré pour faire ce même dosage. La couleur de cet autre indicateur coloré en fonction du  $pH$  est donnée sur le graphe ci-contre. Est-il possible pour Charles de déterminer précisément (à la goutte près) l'équivalence de son dosage ?
7. Quelle règle doit-on suivre pour bien choisir l'indicateur coloré d'un dosage ?



### A retenir :

Lors d'un dosage acido-basique de type colorimétrique, **l'indicateur coloré doit être choisi de sorte à avoir le point d'équivalence du dosage dans sa zone de virage**.

## 5. Titration conductimétrique

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

D'après le chapitre précédent on a vu que :

- Loi de Kohlrausch :

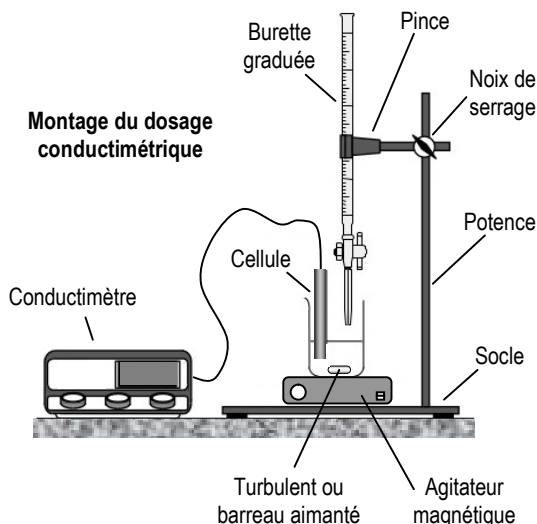
$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

$G$  en  $S$   
 $\sigma$  en  $S \cdot m^{-1}$   
 $k_{Cell}$  en  $m^{-1}$

- Conductance :

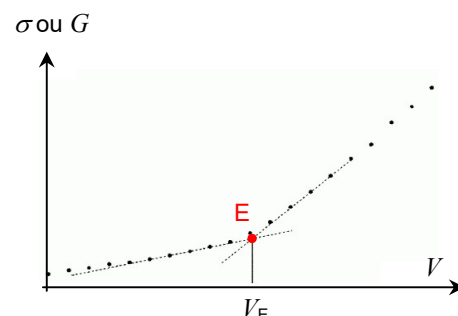
$$G = \frac{1}{k_{Cell}} \times \sigma$$

$\sigma$  en  $S \cdot m^{-1}$   
 $\lambda$  en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$   
 $[X]$  en  $mol \cdot m^{-3}$



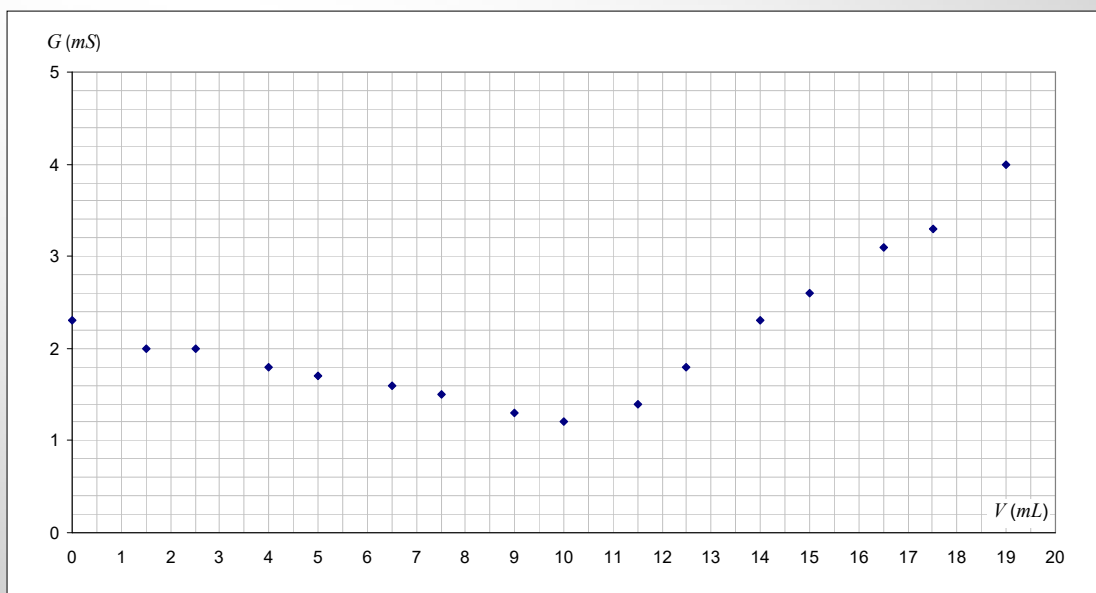
### Méthode :

- On place un volume précis (donc à l'aide d'une 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  $E$  des deux droites qui modélisent l'allure de la courbe obtenue.



### Exercice 7 :

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 graphique. On obtient alors le graphe ci-dessous :



Ion	$\lambda \text{ (} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \text{) à } 25^\circ C$
$H^+$	$35,0 \cdot 10^{-3}$
$OH^-$	$19,9 \cdot 10^{-3}$
$Cl^-$	$7,63 \cdot 10^{-3}$
$NO_3^-$	$7,14 \cdot 10^{-3}$
$Ag^+$	$6,20 \cdot 10^{-3}$

**NITRATE D'ARGENT**

**Danger:**  
H272, H314, H410  
Prudence :  
P273, P280, P301 P305, P309, P310, P331

Tenir hors de portée des enfants  
En cas de contact avec les yeux, rincer abondamment à l'eau

- Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage.
- Pourquoi une telle réaction 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.
- À 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.