

Terminale Spécialité Physique-Chimie	Thème : Constitution et transformations de la matière	M. GINEYS	
<u>Chapitre 3 : Méthodes chimiques d'analyse</u>		Cours livre p 55 à 58	

I. Les titrages

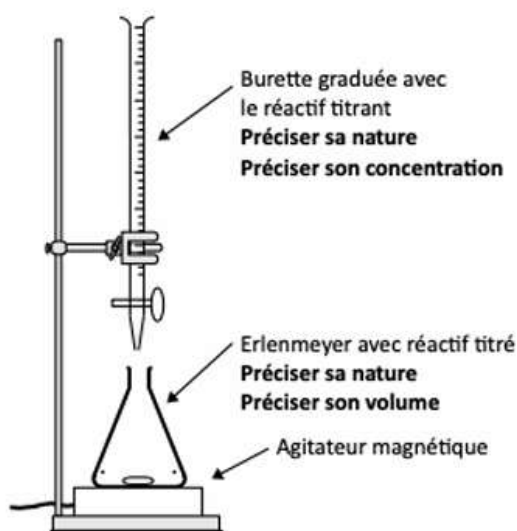
a. Définition

Un **dosage par titrage** est une méthode qui permet de **déterminer la concentration** d'une espèce chimique en solution grâce à une réaction chimique appelée « **réaction de titrage** ».

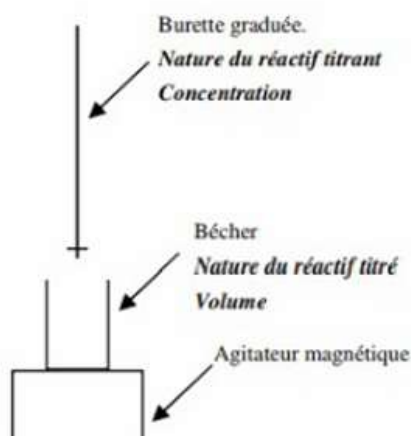
Un titrage direct est possible lorsque la **réaction de titrage** est **rapide, totale** et **unique**, et qu'il est possible de repérer expérimentalement l'équivalence, c'est-à-dire le moment où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Il existe d'autres titrages dits « indirects » qui sont utilisés lorsqu'un titrage direct n'est pas possible. Dans ce cas, on réalise une ou plusieurs réactions intermédiaires avant de déterminer la quantité de matière recherchée, puis sa concentration.

b. Montage expérimental



On pourra simplifier le schéma de la façon suivante pour les exercices ou en TP (mais pas le jour de l'examen !!!)



c. Réaction de titrage

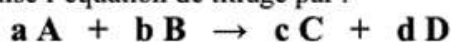
La réaction de titrage est la réaction entre le réactif titré (celui dont on cherche à déterminer la concentration) et le réactif titrant (dont la concentration est connue).

Comme dit précédemment, pour qu'un titrage soit exploitable, la réaction de titrage doit respecter plusieurs critères. Elle doit être :

- **Rapide** (afin que l'équivalence soit atteinte immédiatement après l'ajout du réactif titrant et puisse être repérée sans délai) ;
- **Totale** (le réactif limitant est entièrement consommé) ;
- **Unique** (le réactif titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce dont on cherche la concentration.) ;
- Accompagnée d'une équivalence repérable (il doit être possible de détecter le moment où les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.)

d. L'équivalence

La relation entre les quantités de matière des réactifs titrant et titré se déduit du tableau d'avancement de la réaction support de titrage. On modélise l'équation de titrage par :



où a, b, c, d sont des nombres stœchiométriques et A, B, C, D les formules des réactifs et des produits.

Equation de la réaction		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	n_{iA}	n_{iB}	0	0
En cours	x	$n_{iA} - a x$	$n_{iB} - b x$	$c x$	$d x$
A l'équivalence	x_{eq}	$n_{iA} - a x_{eq}$	$n_{iB} - b x_{eq}$	$c x_{eq}$	$d x_{eq}$

A l'équivalence, les quantités de matière des réactifs titrant et titré sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Au moment précis de l'équivalence, tout le réactif titré a réagi avec le réactif titrant ajouté, leur quantité de matière est donc **nulle**.

On en déduit : $n_{iA} - a x_{eq} = 0$ et $n_{iB} - b x_{eq} = 0$

Ce qui donne : $x_{eq} = \frac{n_{iA}}{a}$ et $x_{eq} = \frac{n_{iB}}{b}$

A l'équivalence, les quantités de matière des réactifs vérifient : $\frac{n_{iA}}{a} = \frac{n_{iB}}{b}$

e. Préparation de la solution titrante

La solution titrante (de concentration connue en réactif titrant), peut être préparée par dilution d'une solution commerciale dont la densité d et le titre massique en pourcent P_m en réactif titrant sont connus.

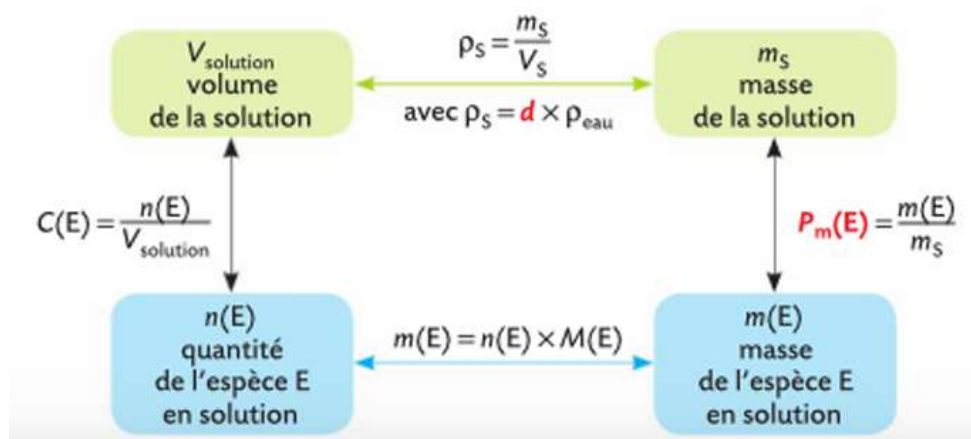
- La **densité** d d'un liquide, à une température donnée, est le rapport de la masse volumique du liquide ρ sur la masse volumique ρ_{eau} de l'eau :

Densité d sans unité $\rightarrow d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$ Masses volumiques exprimées dans la même unité

- Le **titre massique en pourcent** (ou pourcentage massique), noté $P_m(E)$ d'une espèce E dans un liquide est le quotient de la masse $m(E)$ de cette espèce par la masse totale m_{tot} du liquide :

Titre massique sans unité $\rightarrow P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{tot}}$ Masses exprimées dans la même unité

La densité et le titre massique en pourcent permettent de déterminer la concentration en réactif titrant d'une solution commerciale.



ATTENTION !

Il ne faut pas confondre le **titre massique en pourcent** $P_m(E)$ sans unité et la **concentration en masse**, notée $t(E)$ (appelée aussi parfois **titre en masse**) :

$$t_E = \frac{m(E)}{V_{\text{solution}}}$$

INFO

La masse volumique de l'eau est égale à $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

II. Titrages acido-basiques

a. Réaction de titrage acido-basique

Un titrage acido-basique est un titrage dont la réaction de titrage est une réaction acido-basique, c'est-à-dire une réaction mettant en jeu un transfert de proton H^+ entre un acide et une base.

b. Détecter l'équivalence

Dans un titrage acido-basique, l'équivalence peut être repérée de différentes manières :

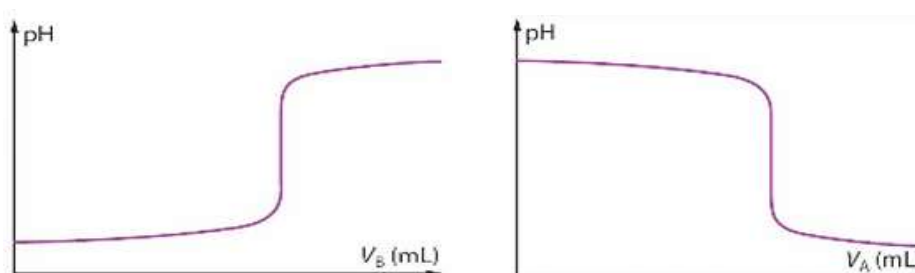
- **À l'aide d'un indicateur coloré** : l'équivalence est repérée par le changement de couleur de l'indicateur. On choisit un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence (titrage colorimétrique) ;
- **En suivant l'évolution du pH** au cours du titrage à l'aide d'un pH-mètre (titrage pH-métrique).

c. Courbes de pH (titrage pH-métrique)

Au cours d'un titrage acido-basique, le pH de la solution évolue progressivement. Au voisinage de l'équivalence, il subit une variation importante pour un très faible volume de réactif titrant ajouté : on parle de **saut de pH**.

Le suivi du pH au cours d'un titrage permet de tracer une **courbe de titrage** représentant le pH de la solution en fonction du volume de réactif titrant ajouté.

Exemples :



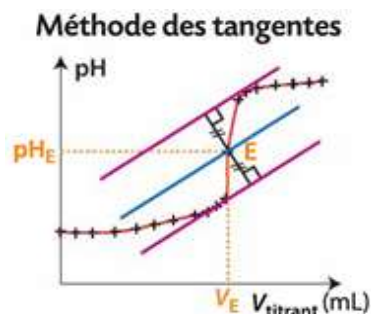
d. Déterminer le volume équivalent

Après obtention de la courbe représentant le pH en fonction du volume de réactif titrant ajouté, il est possible de déterminer graphiquement le volume équivalent.

Deux méthodes sont couramment utilisées :

1. Méthode des tangentes :

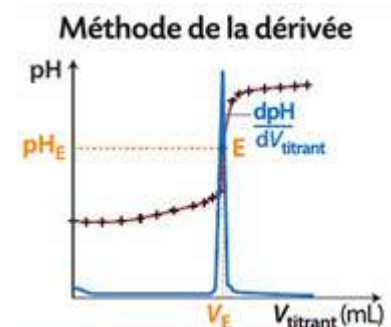
- Tracer 2 tangentes parallèles à la courbe avant et après équivalence.
- Tracer une parallèle à ces 2 tangentes, équidistante des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence.



2. Méthode de la dérivée :

On trace la courbe représentant : $\frac{dpH}{dV_{titrant}}$ en fonction du volume

$V_{titrant}$. On repère le maximum de la courbe (le « pic »). L'abscisse de ce « pic » donne directement la valeur du volume équivalent V_E .



III. Titrages conductimétriques

a. Réaction de titrage conductimétrique

La réaction de titrage d'un titrage conductimétrique doit impliquer une réaction faisant apparaître et/ou disparaître des ions.

La nature de la réaction de titrage est variable mais comme pour tout titrage, la réaction doit être rapide, totale et unique.

Au cours du titrage, les ions présents dans la solution sont consommés et remplacés par d'autres ions dont les conductivités molaires ioniques sont différentes. La conductivité de la solution évolue alors au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant

b. Conductance et conductivité

La **conductimétrie** permet de mesurer les propriétés conductrices d'une solution électrolytique.

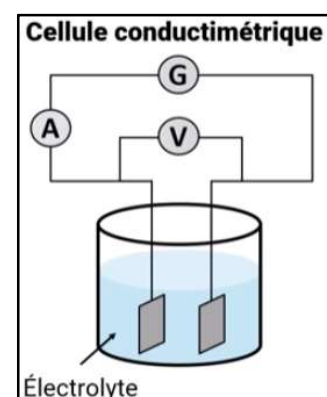
La **conductance G** représente la capacité de la portion de solution située entre les électrodes à conduire le courant électrique.

$G = \frac{1}{R}$	G conductance en siemens S R résistance en ohm Ω
-------------------	---

La conductance dépend de la nature de la solution, de la température mais aussi des dimensions de la cellule.

La **conductivité σ** représente la capacité intrinsèque de la solution à conduire le courant électrique et est indépendante de la cellule utilisée.

$\sigma = G \times \frac{\ell}{S}$	σ conductivité en S.m⁻¹ ℓ distance entre les plaques en m S surface des électrodes en m²
------------------------------------	---



c. Loi de Kohlrausch

Chaque ion présent contribue à la conductivité de la solution :

ATTENTION AUX UNITES !

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times [X_i]$$

σ conductivité de la solution en **S.m⁻¹**
 λ_i conductivité molaire ionique de l'ion X_i en **S.m².mol⁻¹**
 $[X_i]$ concentration de l'ion X_i en **mol.m⁻³**

😊 La loi n'est valable que pour des concentrations inférieures à 10⁻² mol.L⁻¹

Quelques exemples de conductivités molaires ioniques :

Ion	Formule	λ (mS.m ² .mol ⁻¹)
Oxonium	H ₃ O ⁺	35,5
Chlorure	Cl ⁻	7,6
Sodium	Na ⁺	5
Hydroxyde	HO ⁻	19,8
Argent	Ag ⁺	6,19
Nitrate	NO ₃ ⁻	7,14
Potassium	K ⁺	7,35

d. Courbe de conductivité et détermination du volume équivalent

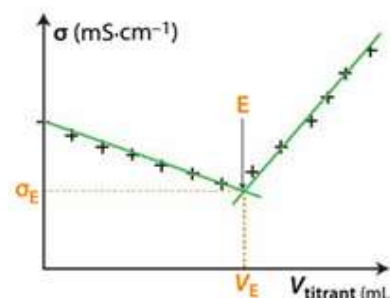
Lors d'un titrage conductimétrique, on mesure la conductivité de la solution après chaque ajout de réactif titrant. On trace alors la courbe représentant la conductivité σ en fonction du volume de réactif titrant ajouté.

Si le réactif titrant est beaucoup plus concentré que le réactif titré, on obtiendra le graphique $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ sous forme de segment de droite.

Après avoir obtenu la courbe de conductivité, il est nécessaire de déterminer le volume à l'équivalence V_E .

L'équivalence correspond au changement de pente de la courbe. On détermine graphiquement V_E en traçant les droites correspondant aux deux portions affines de la courbe. Le point d'intersection de ces deux droites permet de déterminer le volume à l'équivalence.

La droite avant l'équivalence peut être croissante ou décroissante : cela dépend de la réaction de titrage et de la conductivité des ions présents lors du titrage (y compris des ions spectateurs).



Il faut savoir expliquer le changement de pente à l'équivalence, connaissant la conductivité ionique molaire des ions présents, dans le cas où la variation du volume de la solution titrée est négligeable (autrement dit, la solution titrante doit être beaucoup plus concentrée).

Raisonnement à savoir refaire

Exemple 1 : Titrage de l'acide chlorhydrique (H₃O⁺, Cl⁻) par la soude (Na⁺, HO⁻)

La réaction de titrage est : H₃O⁺ + HO⁻ → 2 H₂O ; et les ions spectateurs sont : Na⁺ et Cl⁻

- Avant l'équivalence : Chaque ion H₃O⁺ consommé est remplacé par un ion Na⁺.

Or, $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Na}^+)$, donc la conductivité diminue.

- Après l'équivalence : On ne fait qu'ajouter des ions HO⁻ et Na⁺, donc la conductivité augmente.

Exemple 2 : Titrage du chlorure de sodium (Na⁺, Cl⁻) par le nitrate d'argent (Ag⁺, NO₃⁻)

La réaction de titrage est : Ag⁺_(aq) + Cl⁻_(aq) → AgCl_(s) ; les ions spectateurs sont : NO₃⁻ et Na⁺

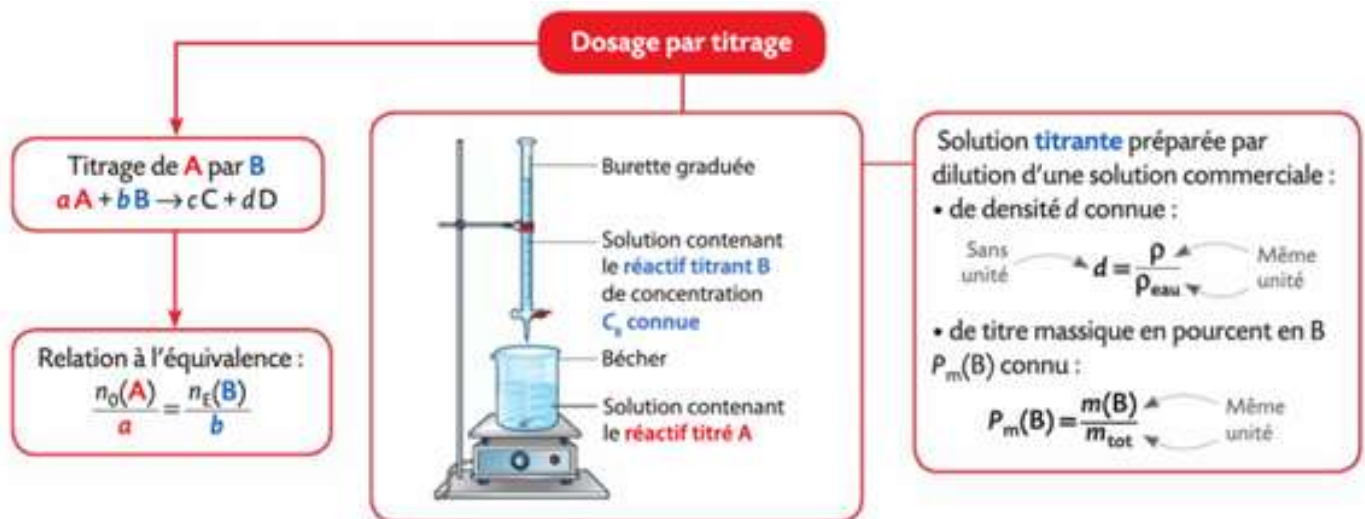
- Avant l'équivalence : Chaque ion Cl⁻ consommé est remplacé par un ion NO₃⁻.

Or, $\lambda(\text{Cl}^-) \approx \lambda(\text{NO}_3^-)$, donc la conductivité n'évolue presque pas.

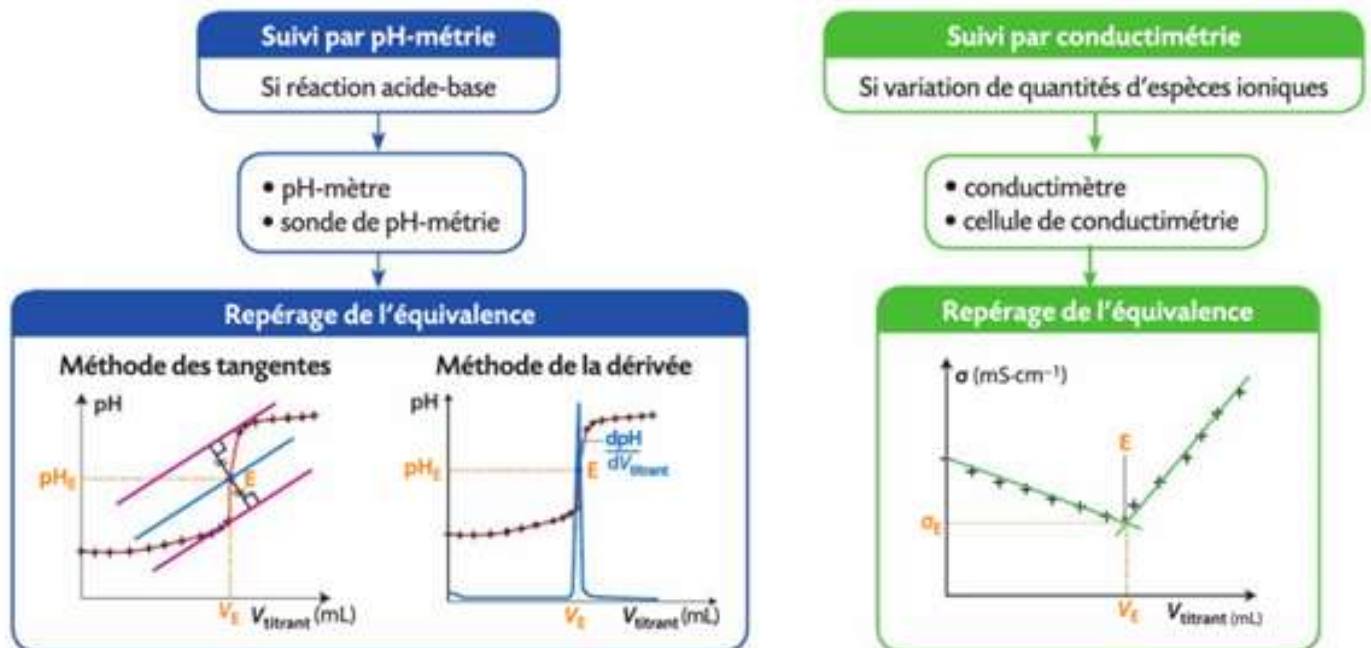
- Après l'équivalence : On ne fait qu'ajouter des ions Ag⁺ et NO₃⁻, donc la conductivité augmente.

L'essentiel

L'analyse par une méthode chimique



Les méthodes de suivi d'un titrage



La composition d'un système

