

Chapitre 3 — Méthodes chimiques d'analyse

I. Caractériser une solution

1. Titre massique

À RETENIR

Le **titre massique** w d'une solution est le quotient de la masse de soluté contenu dans un échantillon de solution par la masse de cet échantillon. Il s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité.

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

Exemple : une solution commerciale d'acide chlorhydrique a pour titre massique $w = 34\%$: 100 g de solution contiennent 34 g de chlorure d'hydrogène HCl.

2. Masse volumique et densité

RAPPEL

La **masse volumique** ρ d'une solution est sa masse par unité de volume :

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

avec m en kg et V en m^3 (ρ en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ou m en g et V en L (ρ en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

La **densité** d d'une solution est le quotient de sa masse volumique par celle de l'eau, exprimées dans la même unité. Elle n'a pas d'unité.

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

avec $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse volumique et densité sont deux grandeurs **différentes** : la densité compare la solution à l'eau ; elle a la même valeur numérique que ρ exprimée en $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Concentration d'une solution commerciale

Pour un volume V de solution de densité d et de titre massique w :

$$m_{\text{soluté}} = w \cdot m_{\text{solution}} = w \cdot \rho \cdot V = w \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V$$

On en déduit la concentration en quantité de matière de soluté, M étant sa masse molaire :

$$c = \frac{n_{\text{soluté}}}{V} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \cdot V}$$

À RETENIR

$$c = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M}$$

avec w écrit sous forme décimale ($37\% \rightarrow 0,37$).

4. Préparation d'une solution diluée

Au cours d'une **dilution**, la quantité de matière de soluté est conservée :

$$n = n_{\text{dilué}} \Rightarrow c \cdot V = c_{\text{dilué}} \cdot V_{\text{dilué}}$$

Exemple : Préparer 500 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir d'une solution commerciale ($d = 1,18$; $w = 37\%$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Concentration de la solution commerciale :

$$c = \frac{1000 \times 1,18 \times 0,37}{36,5} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Volume à prélever :

$$V = \frac{c_{\text{dilué}} \cdot V_{\text{dilué}}}{c} = \frac{0,10 \times 500}{12} \approx 4 \text{ mL}$$

3. Prélever ce volume (pipette graduée ou burette), le verser dans une fiole jaugée de 500 mL, compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

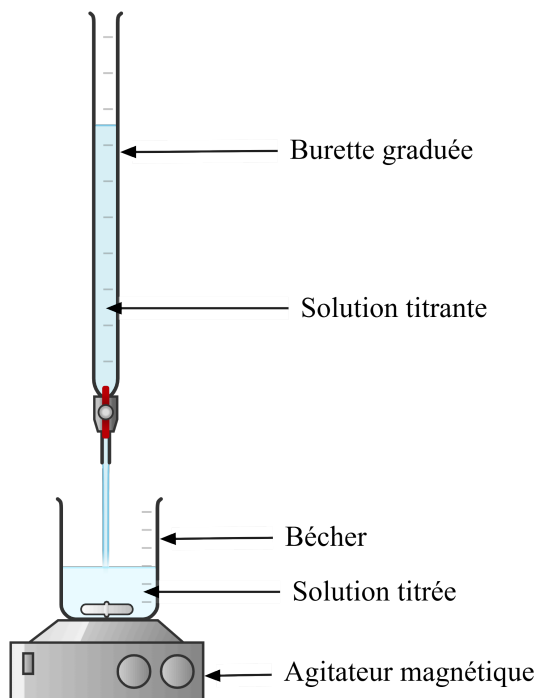
II. Titrage

1. Principe

À RETENIR

Un **titrage** est une méthode de dosage qui consiste à déterminer la quantité de matière (ou la concentration, ou la masse) d'une espèce chimique à l'aide d'une transformation chimique.

La transformation support du titrage doit être **totale**, **rapide** et **unique** (l'espèce titrante ne réagit qu'avec l'espèce titrée).



2. Équivalence

À chaque ajout, l'espèce titrante réagit totalement avec l'espèce titrée, qui s'épuise au fur et à mesure.

À RETENIR

L'**équivalence** est l'état du système pour lequel les espèces titrante et titrée ont été introduites dans les **proportions stœchiométriques** : elles sont alors toutes les deux totalement consommées.

À l'équivalence, il y a **changement de réactif limitant** :

- avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ;
- après l'équivalence, il est en excès.

Le **volume équivalent** V_E est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

3. Exploitation du titrage

Pour une réaction d'équation $a A + b B \rightarrow C + D$, où A est titré par B :

À RETENIR

À l'équivalence :

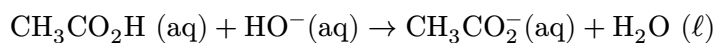
$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Dans le cas fréquent où $a = b = 1$:

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E$$

Exemple : On titre $V_A = 10,0$ mL d'acide éthanóïque par la soude à $c_B = 1,0 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ ; on obtient $V_E = 20,0$ mL.

1. Équation support :



2. Relation à l'équivalence (stœchiométrie 1 : 1) :

$$n_A = c_B \cdot V_E = 1,0 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3. Concentration :

$$c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{2,0 \times 10^{-4}}{10,0 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III. Titrage avec suivi pH-métrique

1. Courbe de titrage

Lorsque la réaction support est une réaction **acide-base**, on mesure le pH après chaque ajout de solution titrante et on trace $\text{pH} = f(V)$.

À RETENIR

- La courbe est **croissante** lors du titrage d'un acide par une base, **décroissante** lors du titrage d'une base par un acide.
- L'équivalence correspond à un **saut de pH** : une forte variation du pH pour un faible volume versé.

2. Repérer l'équivalence

MÉTHODE

Méthode des tangentes parallèles

1. Tracer une tangente à la courbe **avant** le saut de pH.
2. Tracer une seconde tangente, **parallèle** à la première, **après** le saut.
3. Tracer la droite parallèle aux deux tangentes et **équidistante** de celles-ci.
4. Son intersection avec la courbe est le **point d'équivalence** : son abscisse est V_E .

MÉTHODE

Méthode de la dérivée

1. À l'aide d'un logiciel (tableur, Python), calculer $\frac{dpH}{dV}$ et tracer cette courbe sur le même graphique.
2. V_E est l'abscisse de l'**extremum** de la dérivée : un **maximum** pour le titrage d'un acide par une base, un **minimum** pour celui d'une base par un acide.

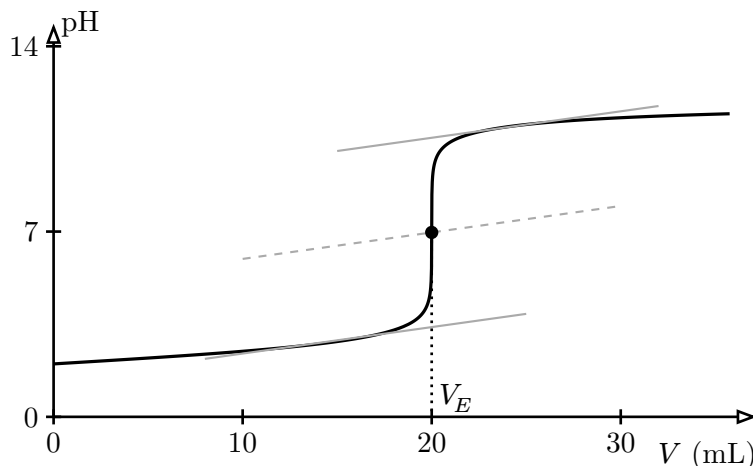


Fig. 2. – Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude : méthode des tangentes parallèles.

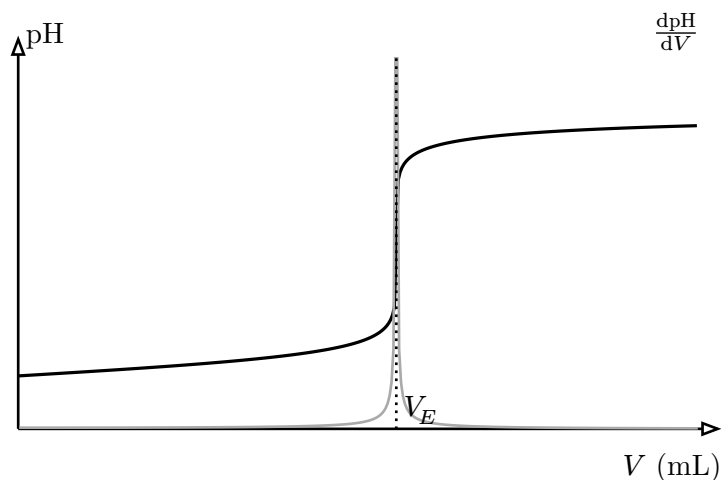


Fig. 3. – Méthode de la dérivée : V_E est l'abscisse du maximum de $\frac{dpH}{dV}$ (courbe grise).

La méthode des tangentes suppose un saut de pH net ; la méthode de la dérivée est plus reproductible, à condition de resserrer les mesures autour de l'équivalence.

IV. Titrage avec suivi conductimétrique

1. Courbe de titrage

Lorsqu'au moins une des espèces mises en jeu est **ionique**, on peut mesurer la conductivité σ (en $S \cdot m^{-1}$) de la solution après chaque ajout de solution titrante.

RAPPEL

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).

À RETENIR

Lorsque la **dilution** due à l'ajout de solution titrante est **négligeable**, les points expérimentaux se répartissent sur **deux droites**.

L'équivalence est repérée par le **changement de pente** : V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

Pour rendre la dilution négligeable, on ajoute un grand volume d'eau distillée à la prise d'essai (par exemple 200 mL pour 20 mL). Cet ajout ne modifie pas V_E .

2. Interpréter l'évolution de la pente

Les pentes s'expliquent par les **conductivités molaires ioniques** et l'évolution des concentrations des ions.

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Br^-	K^+	Na^+
$\lambda \text{ (mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	35,0	19,8	7,6	7,8	7,4	5,0

Exemple — titrage de l'acide chlorhydrique par la soude : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$

Ion	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$\text{H}_3\text{O}^+ (\lambda = 35,0)$	diminue (consommé)	nul
$\text{Cl}^- (\lambda = 7,6)$	constant (spectateur)	constant
$\text{Na}^+ (\lambda = 5,0)$	augmente	augmente
$\text{HO}^- (\lambda = 19,8)$	nul (consommé)	augmente
Conductivité σ	diminue	augmente

- **Avant l'équivalence**, tout se passe comme si chaque ion H_3O^+ était remplacé par un ion Na^+ , de conductivité molaire ionique bien plus faible : σ diminue.
- **Après l'équivalence**, les ions Na^+ et HO^- versés ne réagissent plus : ils s'accumulent et σ augmente.

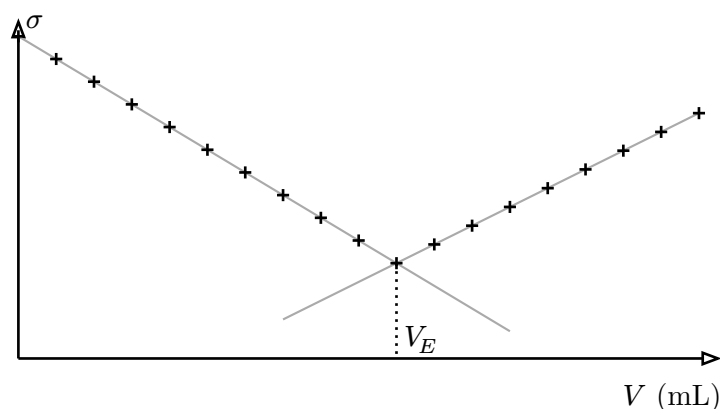


Fig. 4. – Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude suivi par conductimétrie.

MÉTHODE**Exploiter une courbe de titrage conductimétrique**

1. Tracer les deux droites passant au plus près des points de part et d'autre de l'équivalence (ne pas utiliser les points proches de la rupture de pente).
2. Lire l'abscisse V_E de leur point d'intersection.
3. Écrire la relation à l'équivalence et calculer la quantité de matière ou la concentration de l'espèce titrée.

V. Bilan : trois façons de repérer l'équivalence

Suivi	Grandeur mesurée	Repérage de l'équivalence
pH-métrie	pH	saut de pH : méthode des tangentes ou extremum de la dérivée
conductimétrie	conductivité σ	changement de pente : intersection des deux droites