

Chapitre 3 : dosage par titrage direct

1. Titre massique et densité d'une solution

a) Titre massique d'une solution

Le titre massique (ou pourcentage massique) d'une solution noté w , sans unité, est le rapport de la masse de soluté sur la masse de la solution.

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

Exprimé en pourcentage, le titre massique représente donc la masse de soluté dissous dans 100g de solution.

Exemple :

On trouve de l'acide chlorhydrique à 37%, soit un titre massique de 0,37. Cela signifie que 100g de cette solution contient 37g de chlorure d'hydrogène (le soluté) et 63g d'eau (le solvant).

b) Lien entre concentration en masse de soluté C_m , titre massique w et densité d .

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{C_m \times V_{\text{solution}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{C_m}{\rho_{\text{solution}}} \quad \text{ou encore} \quad w = \frac{C_m}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}$$

Rappel :

- ❖ Masse volumique $\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$ en g/L
- ❖ Densité $d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$ sans unité

c) Préparation d'une solution à partir d'une solution commerciale

On désire préparer 1,00 L d'acide chlorhydrique de concentration $C_A=1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L en chlorure d'hydrogène apporté à partir d'une solution commerciale de titre massique 23% et de densité 1,12. Masse molaire $M(HCl) = 36,5$ g/mol

Rédiger le protocole.

On calcule la concentration en masse de chlorure d'hydrogène.

$$\begin{aligned} C_m &= w \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} \\ C_m &= 0,23 \times 1,12 \times 1000 = 258 \text{ g / L} \end{aligned}$$

On en déduit la quantité de matière en soluté dans 1L de solution commerciale :

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{258}{36,5} = 7,07 \text{ mol}$$

Puis on applique le protocole de dilution, pour préparer la solution désirée.

Lors d'une dilution, la quantité de matière se conserve donc :

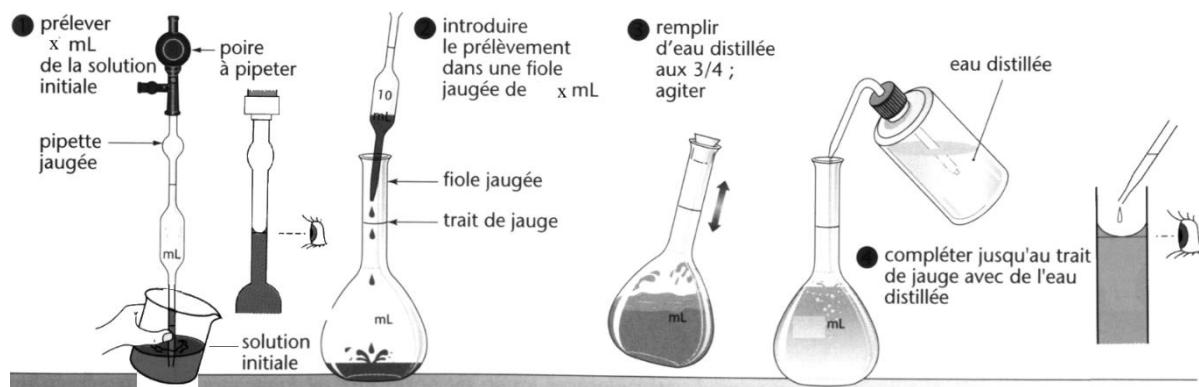
$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$$

$$C_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} V_{\text{fille}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}} V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 1,00}{7,07} = 0,0141 \text{ L} = 14,1 \text{ mL}$$

Protocole :

On prélève 14,1mL de solution commerciale d'acide chlorhydrique avec une pipette graduée de 20 mL que l'on verse dans une fiole jaugée de 1,00L. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On homogénéise.



2. Notion de dosage

Doser (ou titrer) une entité chimique en solution, c'est déterminer sa **concentration molaire** dans la solution.

Nous avons besoin de ces dosages dans tout ce qui concerne les analyses, (par exemple, analyse chimique du sang) mais aussi dans tous les contrôles de qualité d'un produit (pharmaceutique, cosmétique ou alimentaire)

3. Plusieurs méthodes de dosage

a) On peut utiliser des méthodes non destructives :

Elles ne font pas intervenir de réactions chimiques.

On utilise des grandeurs physiques dont la valeur ne dépend que de la concentration en espèce de la solution :

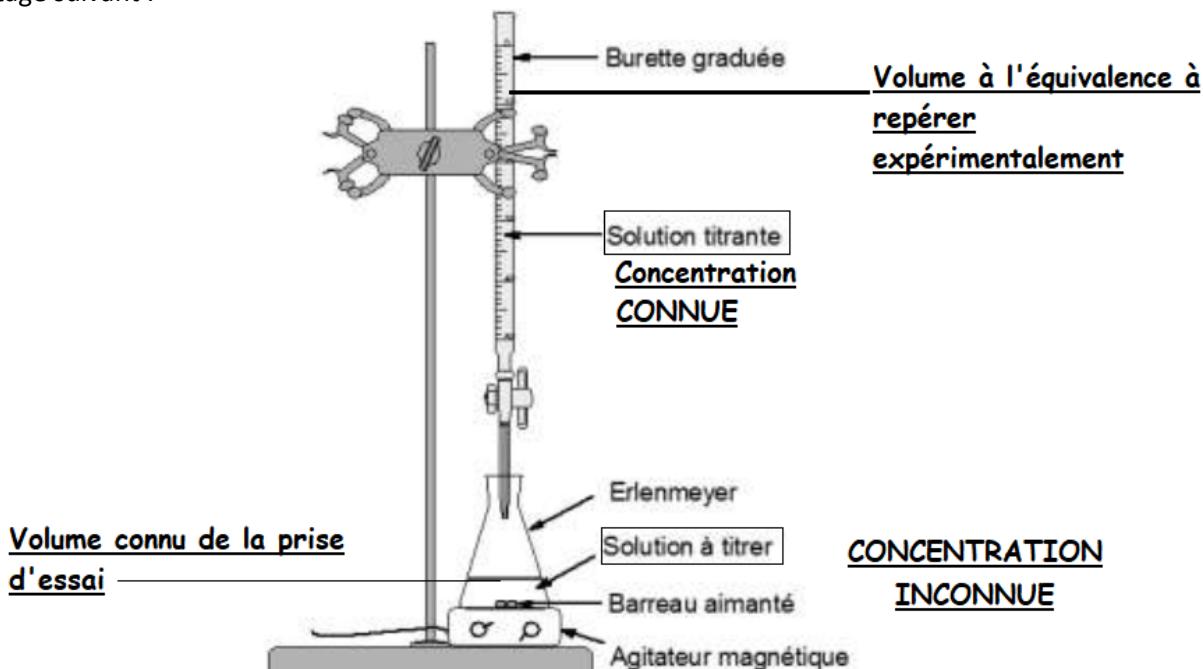
- Variation de l'indice de réfraction.
- Variation de l'absorption de lumière (absorbance) : dosage spectrophotométrique (**Loi de Beer-Lambert** : $A = k.c$ (**pour des faibles concentrations**) voir chapitre 2)
- Variation de la conductivité de la solution (**Loi de Kohlrausch** $\sigma = k.c$, pour des solutions contenant des ions, voir chapitre 2) etc...

b) Dosages destructifs (car on « perd » à la fin l'échantillon) ou directs :

On utilise alors une réaction chimique (c'est l'objet de ce chapitre) : le dosage prend alors le nom de **titrage**.

Le **réactif titré** est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenu dans la **solution à doser**.

On utilise une **solution titrante** contenant un **réactif titrant** choisi en fonction de l'espèce à doser et on réalise le montage suivant :



Pour cela, on fait réagir un volume connu de la solution contenant le réactif à titrer avec une autre espèce, dite réactif titrant, introduit en quantité connue (concentration connue)

4.Déroulement d'un titrage direct

- On verse à l'aide de la burette la solution titrante dans la solution à titrer.
Il se produit alors la **réaction support de dosage** qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrant.
- Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :
 - **RAPIDE**, elle doit parvenir à son terme instantanément ou très rapidement
 - **TOTALE**, elle doit faire disparaître au moins l'un des deux réactifs
 - **UNIVOQUE** elle ne doit pas être perturbée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents.

➤ Jusqu'à quand faut-il verser la solution titrante ?

On verse la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré ait **totalement réagi**.

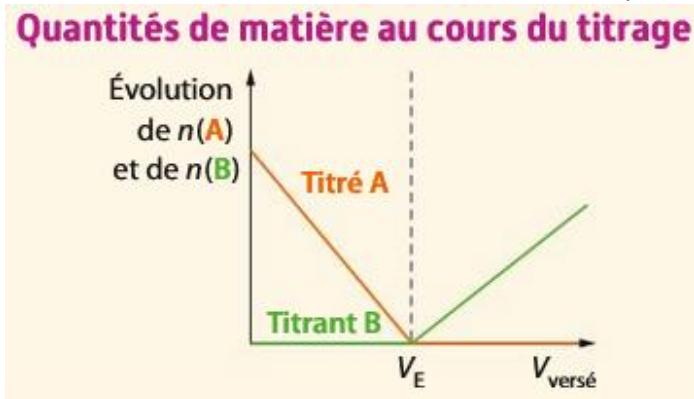
On atteint alors **l'équivalence**.

Au cours du dosage, les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques.

- Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (à chaque fois que l'on en verse, il disparaît).
- A l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés : il y a changement du réactif limitant
- Après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (il n'y a plus de réactif titré donc **plus de réaction**).

➤ Que se passe-t-il au niveau de l'avancement de la réaction ?

A l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés et l'avancement prend la valeur x_{eq} .

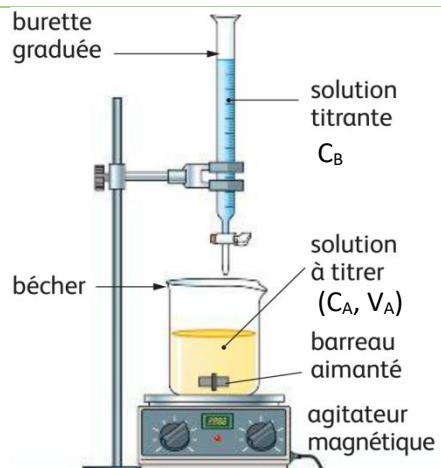


➤ Repérage de l'équivalence :

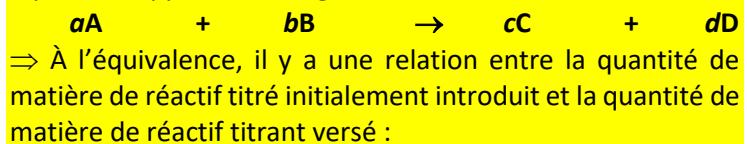
C'est le but de chaque dosage, repérer l'équivalence et noter le volume de solution titrante que nous avons introduit. On peut effectuer ce repérage soit par :

- Un **changement de couleur du milieu réactionnel** (fréquent en oxydoréduction) : on parle de titrage colorimétrique
- Un **changement de couleur d'un indicateur coloré**. Il a été introduit préalablement au dosage dans la solution à titrer.
- Le **tracé d'une courbe** :
 - En pH-métrie : **méthode des tangentes ou de la dérivée**.
 - En conductimétrie : repérage d'une **rupture de pentes**.

➤ Intérêt de l'équivalence :



Équation support de dosage :



$$\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_E}{b}$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_{B,E}}{b}$$

Ainsi, on peut déterminer la concentration de la solution titrée :

$$C_A = \frac{a}{b} \times C_B \times \frac{V_{B,E}}{V_A}$$

Remarques :

- $V_{B,E}$ est aussi appelé « volume équivalent » ;
- x_E correspond au x_{\max} du tableau d'avancement de la réaction support du titrage puisque cette réaction est totale et univoque :

Équation de la réaction support du titrage :

		REACTIFS		PRODUITS	
		aA	$+ bB \rightarrow cC + dD$		
État du système	Avancement (mol)	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
État initial	$x = 0$	$n(A)_0$	$n(B)_E$	0	0
Équivalence	x_E	$n(A)_0 - ax_E = 0$	$n(B)_E - bx_E = 0$	Cx_E	Dx_E

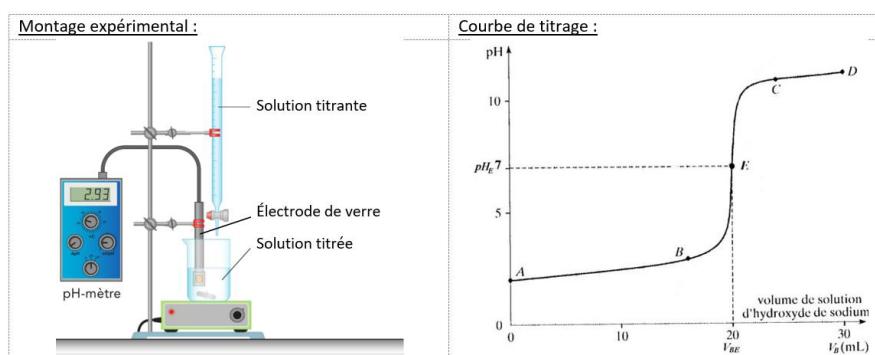
⇒ À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont limitants.

L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant.

5. Titrage direct par pH-métrie

Définitions

- Un **titrage pH-métrique** consiste à suivre l'évolution du pH de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante. La réaction support du titrage est une réaction acido-basique entre un couple titrant et un couple titré ;
- La **courbe de titrage pH-métrique** est la courbe $pH = f(V_{\text{sol. titrante versée}})$ donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante versée.



Principe :

On mesure le pH de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, il faut ajouter la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence mais « **resserrer** » les versements **au voisinage de l'équivalence**, c'est à dire pour :

$$V_E - 1 \text{ mL} < V_{\text{sol. titrante versée}} < V_E + 1 \text{ mL}$$

a) Équivalence d'un titrage par pH-métrie

À l'équivalence, la quantité de matière de l'espèce titrée et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction support du titrage.

→ L'équivalence est repérée expérimentalement lorsqu'il se produit une brusque variation du pH, appelée « **saut de pH** ».

On peut déterminer expérimentalement les coordonnées du point d'équivalence sur la courbe de titrage par deux méthodes :

Méthode de la courbe dérivée :

Si on observe les tangentes en différents points de la courbe:

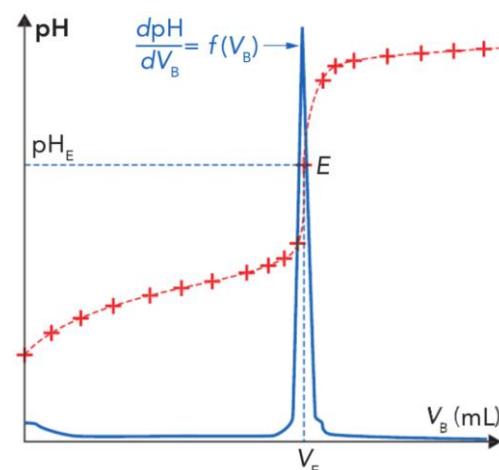
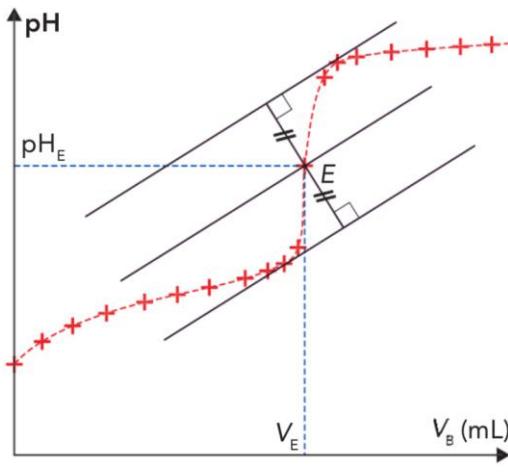
- avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente augmente;
- après l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente diminue;
- au point d'équivalence, le coefficient directeur de la tangente passe donc par un maximum.

Or mathématiquement, on sait que le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\text{pH} = f(V)$ est égal à la valeur de la dérivée de la fonction $\text{pH} = f(V)$ au point considéré.

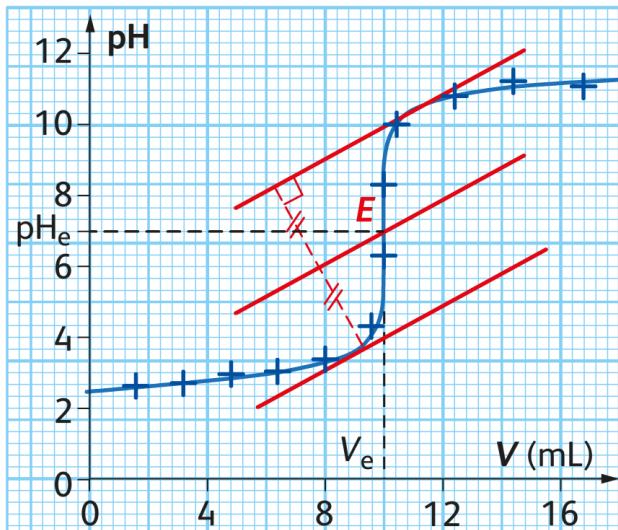
La fonction dérivée $\frac{dpH}{dV}$ passe donc par un maximum au volume équivalent.

Il est possible, à l'aide d'un logiciel de traitement de données, de tracer la courbe

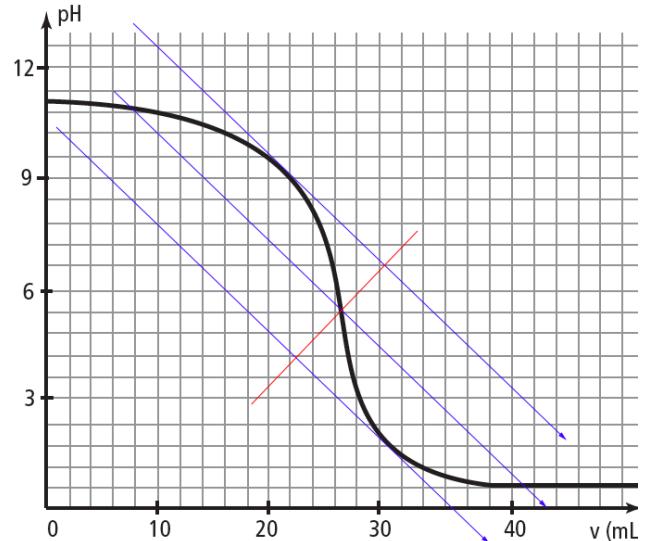
$\frac{dpH}{dV} = f'(V)$ et de déterminer le volume versé correspondant à l'extrémum.



Les courbes de titrage acido-basique ont en général les allures suivantes :



Titrage d'un acide fort par une base forte



Titrage d'une base forte par un acide fort

6. Titrage colorimétrique

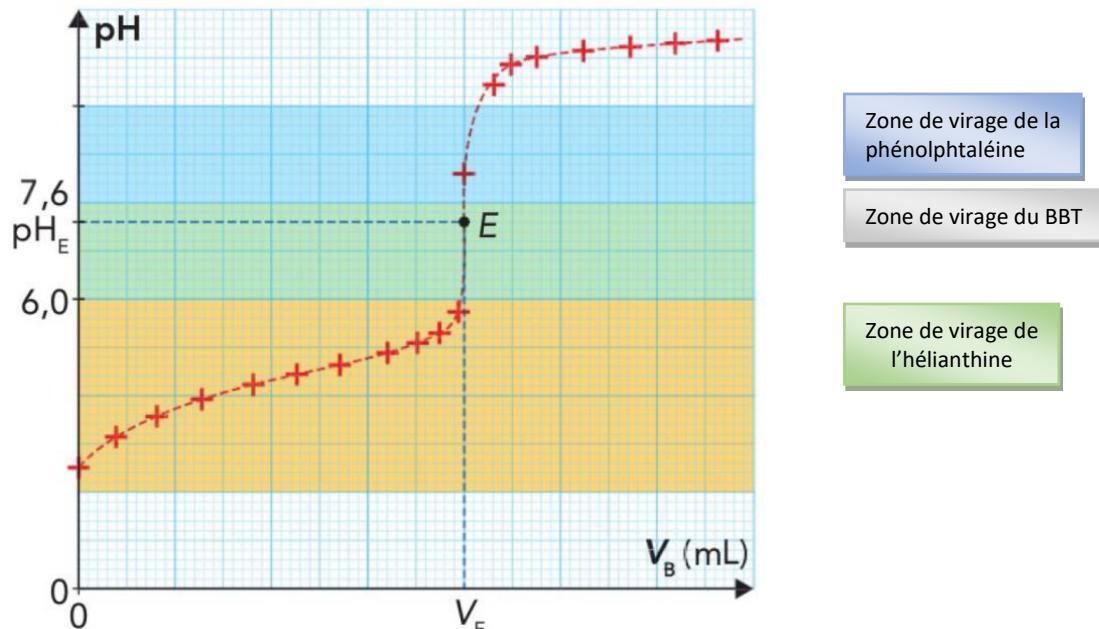
Définition

Le **titrage colorimétrique** (ou par **indicateurs colorés**) est une méthode d'analyse par titrage qui se base sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

Principe :

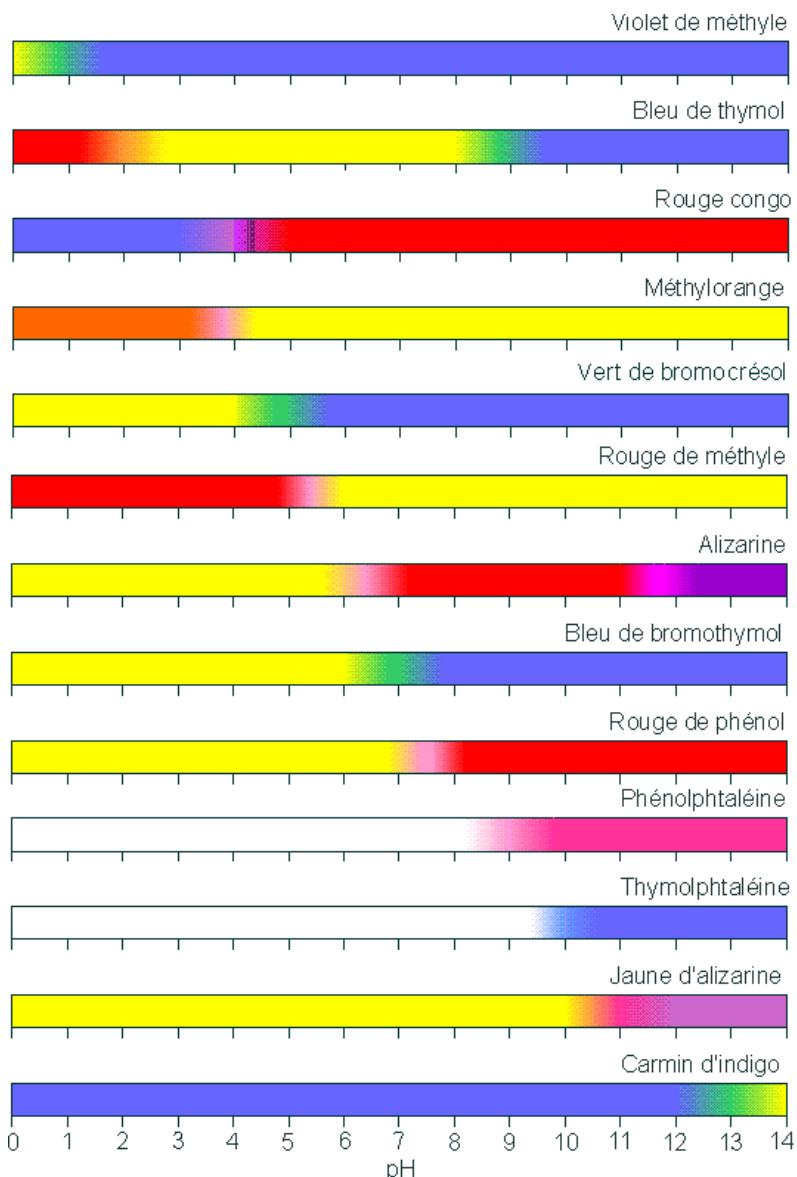
Dans le cas d'un titrage pH-métrique, on réalise le titrage en ajoutant, dans la solution titrée, quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique dont la **zone de virage** (ou zone de **teinte sensible**) doit englober le saut de pH à l'équivalence du titrage, c'est-à-dire que la zone de pH du changement de couleur de l'indicateur coloré doit contenir le pH à l'équivalence du titrage acido-basique.

Exemple : titrage colorimétrique de l'aspirine



⇒ L'équivalence du titrage est repérée par le changement de couleur (zone de virage) du BBT.

Zone de virage de certains indicateurs colorés



7.Titrages conductimétriques

7.1.Conductivité d'une solution ionique

Définition

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note σ et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole : $S.m^{-1}$) :

$$\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G$$

G = conductance (en S)
 k = constante de cellule (en m^{-1})
 σ = conductivité (en $S.m^{-1}$)

Remarques :

- Dans le cas de solutions électrolytiques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant qu'un seul type⁽¹⁾ d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration :

$$G = cte \times c$$

¹ Même formule chimique

Ainsi, σ est proportionnelle à c . On écrit alors : $\sigma = \Lambda \times c$ avec Λ = **conductivité molaire** du soluté (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$).

- La conductivité d'une solution est une **grandeur additive** : la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions est la somme des conductivités de chacun des ions.

$$\sigma_{\text{solution}} = \sigma_{\text{ion 1}} + \sigma_{\text{ion 2}} + \sigma_{\text{ion 3}} + \dots + \sigma_{\text{ion n.}}$$

7.2.Loi de Kohlrausch⁽²⁾

On admet que la contribution de chaque type d'ion est proportionnelle à sa concentration et ce coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire ionique**. On la note λ et elle s'exprime en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Définition (Loi de Kohlrausch)

La **conductivité** σ d'une solution dépend de la nature et des concentrations des ions X_i qu'elle contient :

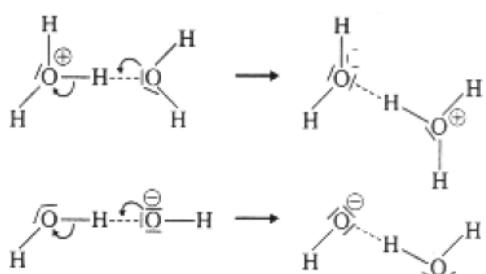
$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(\text{aq})}]$$

$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(\text{aq})}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en } \text{mol.m}^{-3}\text{)} \end{array} \right.$

ATTENTION : cette relation n'est valable que pour des solutions ioniques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Remarques :

- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité de la solution, il faut donc tenir compte de tous les ions présents en solution (même les ions spectateurs) ;
- Les **unités** de σ (en S.m^{-1}) et de λ_i ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) imposent que les **concentrations** soient exprimées en **mol.m⁻³** et non en mol.L^{-1} ;
- λ_i est souvent donnée dans des tables : à concentration très faible (solution très diluée) elle est notée λ_i^0 et représente la **conductivité molaire ionique limite**.
- La conductivité des ions H_3O^+ (ion oxonium) et HO^- (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

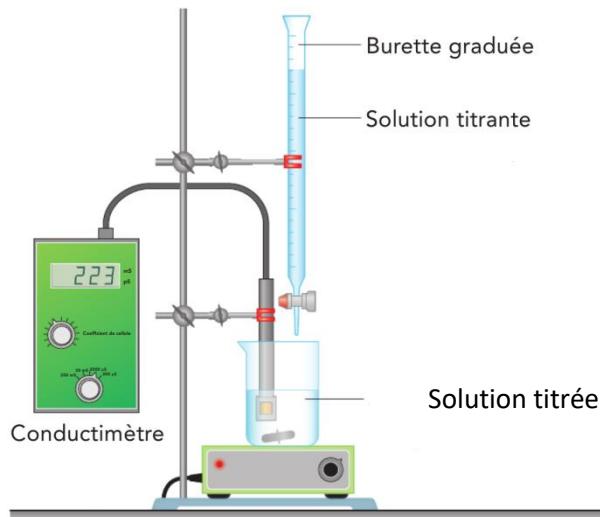
7.3.Titrage conductimétrique

Définitions

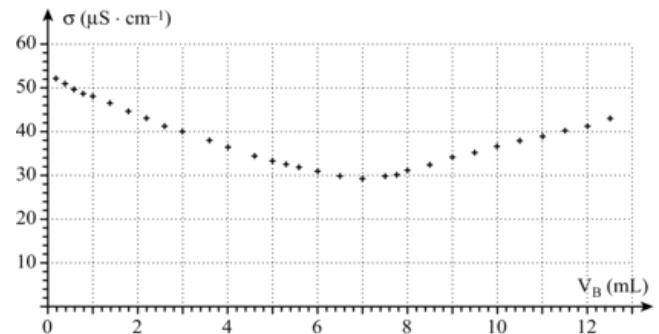
- Un **titrage conductimétrique** consiste à suivre l'évolution de la **conductance** G ou de la **conductivité** σ de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante.
- La **courbe de titrage** est la courbe $G = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$ [respectivement $\sigma = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$] donnant les variations de la conductance G [respectivement de la conductivité σ] en fonction du volume de solution titrante versée.

² Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840 – 1910) est un physicien allemand qui étudia la conductivité des électrolytes et contribua à la compréhension de leur comportement (source : [Wikipedia.org](#)).

Montage expérimental :



Courbe de titrage :



Principe :

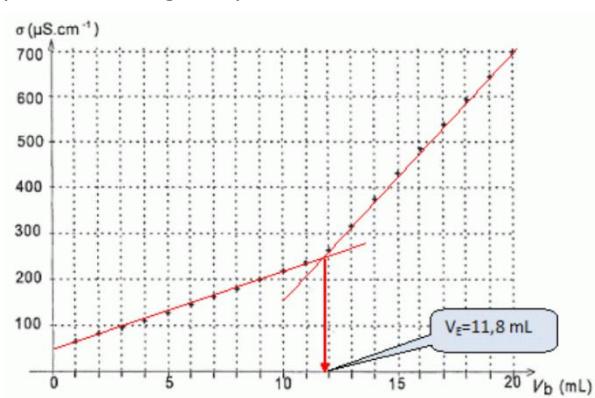
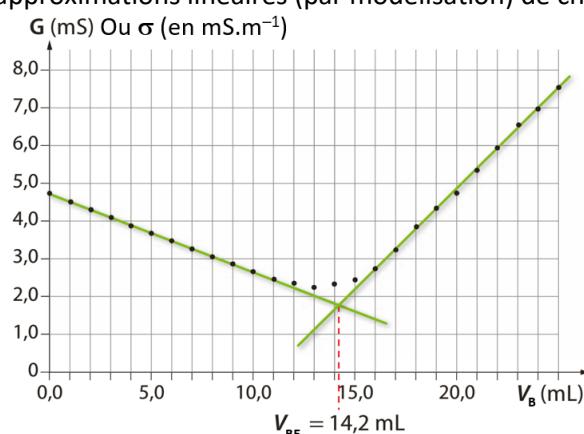
On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'est pas nécessaire de « resserrer » les versements **au voisinage de l'équivalence**.

Remarques :

- En pratique, pour que l'évolution de la conductivité avec le volume de solution titrante versée soit linéaire, le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit (négligeable) devant le volume initialement introduit de la solution titrée. C'est pourquoi le volume initial de la solution titrée est grand (on y ajoute beaucoup d'eau) ;
- **Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution**, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.
-

Équivalence d'un titrage conductimétrique

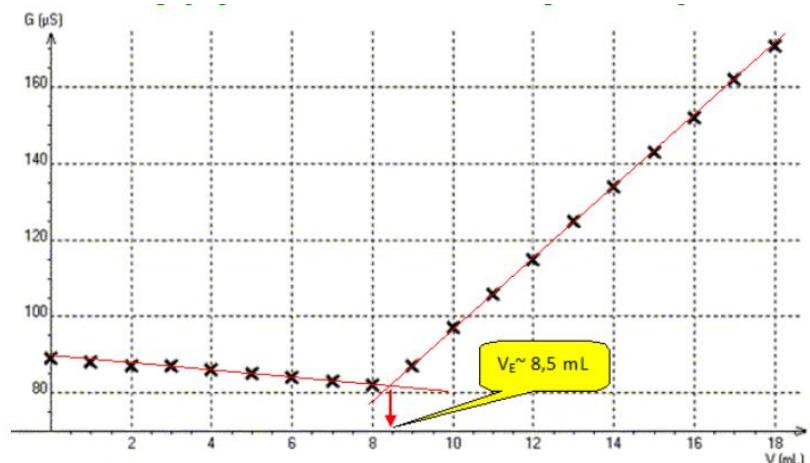
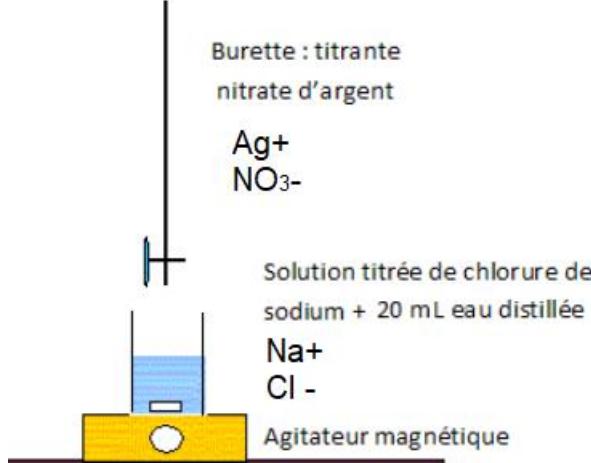
Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir du nuage de points (courbe) obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux (la plupart du temps) meilleures approximations linéaires (par modélisation) de chaque partie du nuage de points :



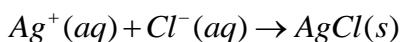
⇒ Dans tous les cas, ces deux droites se coupent en un point (correspondant au **changement de pente de la courbe**) : ce point représente l'**équivalence**. On lit alors son abscisse pour obtenir le volume équivalent V_{BE} .

Justification de l'allure des courbes

On réalise le titrage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent



Équation support du titrage :



Ions spectateurs : NO_3^- (aq) et Na^+ (aq)

Il y a donc au total tous ces ions qui participent à la conductivité : NO_3^- (aq), Na^+ (aq), Ag^+ (aq), Cl^- (aq)

Conductivité : d'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma_{solution} = \lambda_{\text{Ag}^+} \times [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \times [\text{NO}_3^-]$$

Concentration des ions	Avant équivalence	Après équivalence
$[\text{Cl}^-]$	Diminue car les ions Cl^- sont consommés au cours du titrage	= 0 car les ions Cl^- sont le réactif limitant
$[\text{NO}_3^-]$	Augmente car les ions NO_3^- sont spectateurs et sont versés avec la solution titrante dans la burette	Augmente car les ions NO_3^- sont spectateurs et sont versés avec la solution titrante dans la burette
$[\text{Ag}^+]$	= 0 car les ions Ag^+ sont le réactif limitant	Augmente car les ions Ag^+ sont versés avec la solution titrante dans la burette mais ne réagissent plus
$[\text{Na}^+]$	Considérée comme constante car les ions Na^+ sont spectateurs et l'effet de dilution dû à l'ajout du réactif titrant est négligeable	Considérée comme constante car les ions Na^+ sont spectateurs

Quelques conductivités ioniques molaires à 25 °C

Ion	Conductivité molaire ionique ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Na^+	5,01
Ag^+	6,19
Cl^-	7,63
NO_3^-	7,14

Utiliser la loi de Kohlrausch pour conclure sur la variation de conductivité au cours du titrage :

- Avant l'équivalence : $\sigma = \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] + \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{NO_3^-} \times [NO_3^-]$

Avant l'équivalence, les ions Cl^- sont remplacés par des ions NO_3^- de conductivité molaire ionique inférieure, la conductivité de la solution dans le bêcher diminue légèrement.

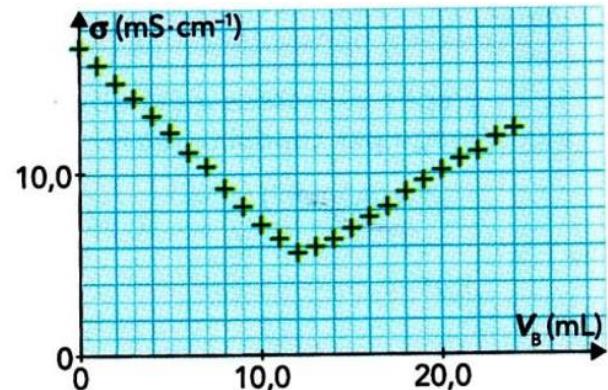
- Après l'équivalence : $\sigma = \lambda_{Ag^+} \times [Ag^+] + \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{NO_3^-} \times [NO_3^-]$

D'après le tableau précédent, la concentration des ions Ag^+ et NO_3^- augmente donc la conductivité de la solution dans le bêcher augmente.

Exercice résolu : Doser par titrage conductimétrique

Pour déterminer la concentration C_o en acide chlorhydrique, $H_3O^{(aq)}$ + $Cl^{(aq)}$, d'un détartrant, on dilue celui-ci 200 fois. On dose un volume $V_A = 100,0$ mL de la solution diluée S_A obtenue par une solution S_B d'hydroxyde de sodium, $Na^{(aq)} + HO^{(aq)}$, de concentration $C_B = 9,6 \times 10^{-2}$ mol. L⁻¹. On obtient le graphe $\sigma = f(V_B)$ ci-contre.

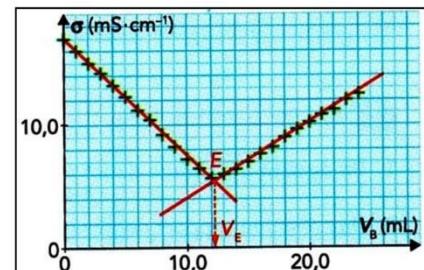
L'équation de la réaction support du titrage est : $H_3O^{(aq)} + HO^{(aq)} \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$



- Déterminer le volume équivalent V_E .
- Donner l'expression de la concentration C_A en acide chlorhydrique de la solution
- Calculer la concentration C_A . En déduire la valeur de C_o .

Solution rédigée

- On linéarise le graphe $\sigma = f(V_B)$ avant et après le changement de pente. Le point équivalent E est situé à l'intersection des deux droites.
Par lecture sur le graphe, le volume équivalent est $V_E = 12,2$ mL.
- À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de l'équation de la réaction de titrage : $H_3O^{(aq)} + HO^{(aq)} = 2 H_2O(l)$
Ainsi : $n(H_3O^+)$ titrée dans $S_A = n(HO^-)$ versée à l'équivalence



Soit $C_A = \frac{C_B \times V_E}{V_A}$

3. $C_A = \frac{C_B \times V_E}{V_A} = \frac{9,6 \cdot 10^{-2} \times 12,2}{100} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol / L La solution de détartrant ayant été diluée 200 fois : $C_o = 200 \cdot C_A$. D'où : $C_o = 200 \times 1,1712 \times 10^{-2} = 2,3424$ mol.L⁻¹ = **2,3 mol.L⁻¹**.

La concentration C_o est exprimée avec deux chiffres significatifs, car la concentration C_B est exprimée avec deux chiffres significatifs

Exercice Doser par titrage pH-métrique

On réalise le titrage pH-métrique d'une solution aqueuse S_A d'acide lactique, $C_3H_6O_3(aq)$, de volume $V_A = 5,0 \text{ mL}$ par une solution aqueuse S_B d'hydroxyde de sodium, $Na^+(aq) + HO^-(aq)$, de concentration $C_B = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$. On obtient la courbe bleue $pH = f(V_B)$ ci-contre. Un logiciel permet alors de tracer la courbe dérivée $d\text{pH} / dV = f'(V_B)$ en rouge.

1. Établir l'équation de la réaction support du titrage.
2. Déterminer la valeur du volume V_E à l'équivalence du titrage.
3. Calculer la concentration C_A en acide lactique, de la solution S_A .

Données : couples acide/base : $C_3H_6O_3(aq) / C_3H_5O_3(aq)$ et $H_2O(l) / HO^-(aq)$.

Solution rédigée

1. $C_3H_6O_3(aq)$ est l'acide du premier couple et $HO^-(aq)$ est la base du second couple. Les demi-équations acido-basiques et l'équation de la réaction sont alors :



2. L'extremum de la courbe dérivée a pour abscisse la valeur du volume équivalent $V_E = 14,3 \text{ mL}$.

3. À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de l'équation de titrage, donc : $n_A(C_3H_6O_3) = n_E(HO^-)$

$$C_A \times V_A = C_B \times V_E$$

$$C_A = \frac{C_B \times V_E}{V_A} = \frac{0,20 \times 14,3}{5} = 0,572 \text{ mol / L}$$

