

# Chapitre 3 : Dosages par titrage

De nombreux titrages sont effectués quotidiennement pour les contrôles de qualité dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique, pour surveiller la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc.

## Plan du cours

		<b>III Titrage par suivi conductimétrique</b>	<b>5</b>
		III.1 Principe de la conductimétrie . . . . .	5
		III.2 Application aux titrages . . . . .	6
<b>I Principe d'un titrage</b>	<b>1</b>		
<b>II Titrage par suivi pHmétrique</b>	<b>3</b>	<b>IV Titre massique et densité</b>	<b>7</b>

## À savoir

	
Caractéristiques d'une réaction support de titrage.	I
Définition du pH d'une solution.	Chap. 4
Définition de la conductivité + loi de Kohlrausch.	IV.1
Loi de Beer-Lambert pour la spectrophotométrie.	II.1

## À savoir faire

	
Schématiser et légender un dispositif expérimental de titrage.	<b>TD1,2</b>
Établir et exploiter le bilan de matière d'une réaction de titrage : recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage.	<b>TD1,2</b>
Analyser une courbe de titrage pHmétrique.	<b>TD1</b>
Analyser une courbe de titrage conductimétrique.	<b>TD2</b>
Déterminer une concentration en utilisant une courbe d'étalonnage (dosage).	<b>TP1</b>

## I Principe d'un titrage

Pour vérifier si un produit est conforme à une norme ou à une information donnée au client, les industriels ou les laboratoires réalisent des dosages qui permettent de déterminer la quantité de matière présente dans un échantillon pour la comparer à la valeur attendue ou de référence.

Les dosages reposent sur la mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité ou pH de la solution), et deux méthodes sont possibles :

- dosage par étalonnage → **TP1** (Loi de Beer-Lambert)
- dosage par titrage → **TP3**

## ♥ Critères à respecter

### Principe d'un titrage :

Un dosage par titrage consiste à déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique (= le réactif **titré**) en le faisant réagir avec un réactif **titrant** apporté progressivement. La réaction entre le réactif titré et le réactif titrant est appelée réaction support de titrage.

### Critères à respecter :

La réaction chimique support d'un titrage doit être **unique, totale et rapide**.

## ♥ Définitions

**Equivalence** : C'est l'état du système chimique pour lequel le réactif titrant et le réactif titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques, ils sont totalement consommés.

**Volume équivalent** : c'est le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

### 💡 Remarques

- L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant :
  - Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant.
  - À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants.
  - Après l'équivalence, le réactif titré est limitant.
- La détermination du volume équivalent donne accès à la quantité de matière de réactif titrant introduit, ce qui permet de calculer la quantité de matière du réactif titré initialement présente.
- Un titrage est une méthode de dosage détruisant l'espèce à doser. Toutes les méthodes de dosage ne sont pas destructives. On peut par exemple doser une espèce par spectrophotométrie (dosage par étalonnage utilisant la loi de Beer-Lambert), ce qui ne constitue donc pas un titrage).

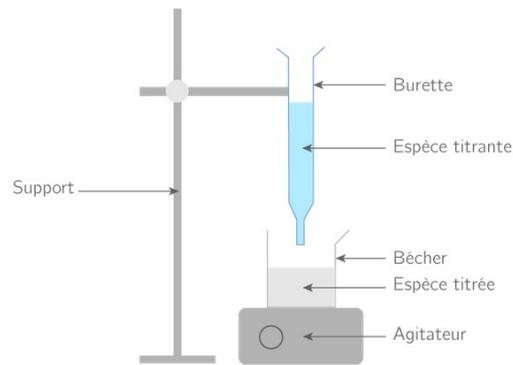
### 💡 Rappels

**Proportions stœchiométriques** : pour une réaction totale d'équation :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs lorsque :

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

On réalise un titrage en mesurant l'évolution d'une grandeur physique : le pH ou la conductivité de la solution. Dans le cas d'un titrage pHmétrique ou conductimétrique, on plonge dans le bécher l'électrode de pH (reliée au pHmètre) ou la cellule de conductimétrie (reliée au conductimètre).

## ♥ Montage expérimental



⚠ à savoir dessiner et légender ! (+ pHmètre ou conductimètre)

### 💡 Remarques

- Si la réaction support du titrage fait intervenir une espèce colorée, l'équivalence peut être repérée à l'œil nu par :
  - la disparition d'une coloration due à la consommation totale d'un réactif titré
  - l'apparition d'une coloration due à la présence de l'espèce titrante en excès
- Si les réactifs et produits de la réaction support du titrage sont incolores, il est possible d'utiliser une espèce chimique colorée appelée **indicateur coloré** pour repérer à l'œil nu l'équivalence (indicateurs colorés de pH, ou indicateurs de fin de réaction spécifique comme par exemple le NET).

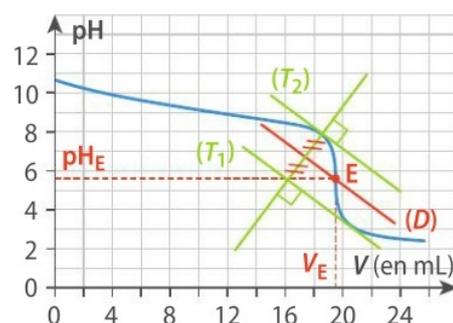
## II Titrage par suivi pHmétrique

Si la réaction support du titrage est une réaction acido-basique, le titrage peut se faire par pH-métrie. La courbe représentant le pH en fonction du volume de solution titrante versé présente un saut de pH proche de l'équivalence. On détermine le volume équivalent par la **méthode des tangentes**.

### ★ Méthode des tangentes

- ① Tracer la courbe lissée  $\text{pH} = f(V)$  à partir des points expérimentaux.
- ② Tracer deux tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V)$  parallèles avant et après le saut de pH (notées  $T_1$  et  $T_2$ ).
- ③ Tracer une troisième droite parallèle, notée  $D$ , équidistante des deux autres.
- ④ L'intersection de la droite  $D$  avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$  donne le point d'équivalence (noté  $E$ ), dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$  et l'ordonnée le pH équivalent  $\text{pH}_E$ .

Exemple de détermination de  $V_E$  par la méthode des tangentes (titrage d'une base par un acide)

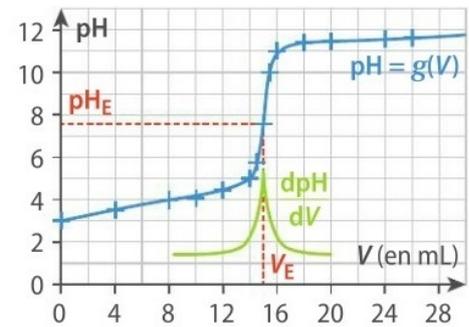




### Remarque

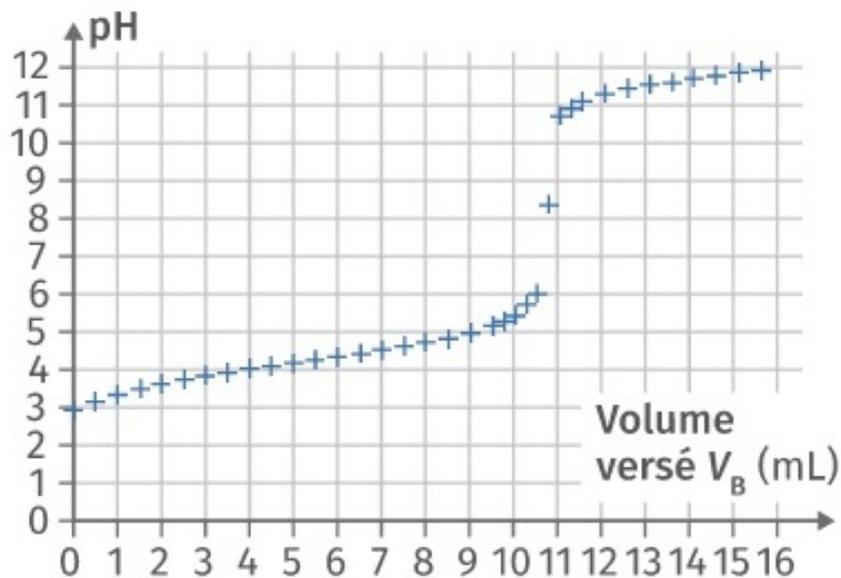
Le volume équivalent peut aussi être déterminé en traçant la dérivée  $\frac{d\text{pH}}{dV}$ . La courbe  $\frac{d\text{pH}}{dV}$  présente un extremum dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$ .

Exemple de détermination de  $V_E$  avec la méthode de la dérivée (titrage d'un acide par une base).



### Application directe

On réalise le titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide benzoïque ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) de concentration inconnue notée  $c_A$  par une solution de soude (hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}, \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $c_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe obtenue est donnée ci-dessous.



Q1. Écrire l'équation support du titrage.

Q2. Donner la relation entre les quantités de matière d'acide benzoïque et d'ion hydroxyde.

Q3. En déduire l'expression littérale de  $c_A$ .

Q4. Déterminer le volume équivalent.

Q5. Faire l'AN pour déterminer  $c_A$ .

### III Titrage par suivi conductimétrique

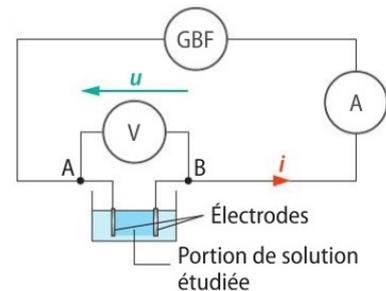
#### III.1 Principe de la conductimétrie

#### ♥ Définitions

**Résistance :** Dans ce circuit, la solution ionique se comporte comme un conducteur ohmique de résistance  $R$ , qui vérifie la loi d'Ohm :

$$u = R \times i$$

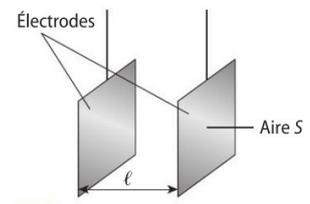
avec :  $u$  = tension électrique aux bornes de la cellule de conductimétrie, en volts (V)  
 $R$  = résistance de la portion de solution située entre les armatures, en ohms ( $\Omega$ )  
 $i$  = courant qui traverse la cellule de conductimétrie, en ampères (A)



La résistance dépend de la solution et de la géométrie de la cellule de conductimétrie :

$$R = \frac{\rho \ell}{S}$$

avec :  $R$  = résistance en  $\Omega$   
 $\rho$  = résistivité de la solution en  $\Omega \cdot \text{m}$   
 $\ell$  = distance entre les plaques du conductimètre en m  
 $S$  = surface des plaques du conductimètre en  $\text{m}^2$



#### Conductance :

On définit la **conductance**  $G$  comme l'inverse de  $R$  :  $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{S}{\ell}$

avec :  $G$  = conductance en siemens (S)  
 $\rho$  = résistivité de la solution en  $\Omega \cdot \text{m}$



#### Remarque

Comme la résistance, la conductance  $G$  dépend **de la solution et de la cellule utilisée**. Pour s'affranchir des caractéristiques de la cellule, on utilise la conductivité, notée  $\sigma$ .



#### Conductivité d'une solution

$$\sigma = G \times \frac{\ell}{S} = G \times k_{\text{cell}}$$

avec :

$\sigma$  = conductivité de la solution, en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $G$  = conductance en S  
 $\ell$  = distance entre les électrodes, en m  
 $S$  = surface immergée des électrodes, en  $\text{m}^2$   
 $k_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S}$  = constante de cellule en  $\text{m}^{-1}$



#### Remarques

- La conductivité **ne dépend que des caractéristiques de la solution** : nature et concentration des ions présents, température.
- Au laboratoire, la conductivité se mesure avec un conductimètre.
- La mesure de la conductivité d'une solution permet d'accéder aux concentrations des ions présents, donnant ainsi accès à sa composition .

## ♥ Loi de Kohlrausch

La conductivité  $\sigma$  d'une solution dépend de la nature et de la concentration  $[X_i]$  des  $n$  ions  $X_i$  présents dans cette solution par la loi de Kohlrausch :

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

avec :  $\sigma$  = conductivité de la solution, en siemens par mètre ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )

$\lambda_i$  = conductivité molaire ionique (qui dépend de l'ion  $X_i$  et de la température),  
en siemens mètre carré par mol ( $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$[X_i]$  = concentration molaire de l'ion  $i$  ⚠ en mole par mètre cube ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

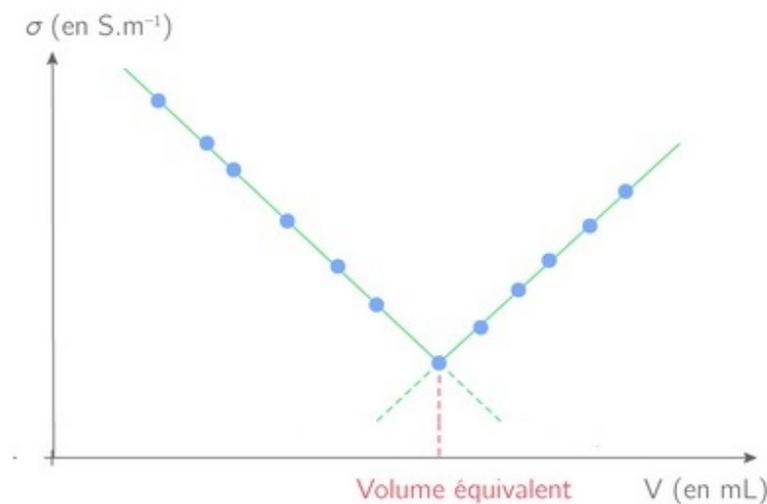


### Remarques

On donne parfois la conductivité molaire ionique équivalente  $\lambda_{X_i}^*$ . Pour un ion  $X_i$  de charge  $Z_i$  avec  $Z_i = p \times e$  avec  $p \in \mathbb{Z}$  et  $e$  la charge élémentaire. On a  $\lambda_{X_i} = |p| \lambda_i^*$ .

## III.2 Application aux titrages

Lorsque la réaction de titrage fait intervenir des ions (= espèces conductrices du courant électrique en solution), le titrage peut se faire par conductimétrie. Des ions apparaissent et d'autres disparaissent au cours du titrage, ce qui fait varier la conductivité  $\sigma$  de la solution. La courbe représentant la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume de solution titrante versé présente deux portions de droites distinctes, de pentes différentes.



## ★ Méthode

- ① Tracer les 2 portions de droite modélisant les points de mesure avant et après l'équivalence.
  - ② L'abscisse du point d'intersection donne le volume équivalent.
- (Le changement de pente observé peut se faire sans changement de signe de la pente.)

## IV Titre massique et densité



### Formules

**Concentration en masse :**  $c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$  avec :  $c_m =$  concentration en masse en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $m_{\text{soluté}} =$  masse du soluté en g  
 $V_{\text{solution}} =$  volume de la solution en g

**Masse volumique :**  $\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$  avec :  $\rho =$  masse volumique de la solution en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $m_{\text{solution}} =$  masse de la solution en g  
 $V_{\text{solution}} =$  volume de la solution en g

**Densité :**  $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$  avec :  $d =$  densité de la solution **sans unité**  
 $\rho =$  masse volumique de la solution en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $\rho_{\text{eau}} =$  masse volumique de l'eau en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

**Titre massique :**  $t = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$  avec :  $t =$  titre massique **sans unité**  
 $m_{\text{soluté}} =$  masse de soluté en g  
 $m_{\text{solution}} =$  masse de solution en g

**Concentration en quantité de matière exprimée en fonction de  $t$  :**  $C = \frac{t \times d \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{soluté}}}$

avec :  $\rho_{\text{eau}} =$  masse volumique de l'eau =  $1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $M_{\text{soluté}} =$  masse molaire du soluté  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$