



Analyse physique et chimique d'un système :

Partie 2 : Analyse chimique



Notions traitées

I- Analyses physiques d'un système chimique

1. Analyse par absorbance
2. Analyse par conductance
3. Analyse par mesure de pression

II- Analyses chimiques d'un système chimique

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

II- Analyse chimique d'un système chimique

1- Titre massique et densité

1.1- Masse volumique et densité

La **masse volumique** ρ (rhô) d'un corps solide, liquide ou gazeux est donnée par l'expression :

$$\rho = \frac{m_{\text{corps}}}{V_{\text{corps}}} \quad \left| \begin{array}{l} \rho \text{ en } \text{kg/m}^3 \\ M \text{ en } \text{kg} \\ V \text{ en } \text{m}^3 \end{array} \right.$$

La **masse volumique** de l'eau est précisément égale à $1,00 \text{ kg/L} \Leftrightarrow 1,00 \text{ t/m}^3$

La **densité** d d'un corps solide ou liquide est donnée par l'expression :

$$d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \left| \begin{array}{l} d \text{ sans unité} \\ \rho \text{ en } \text{kg/m}^3 \end{array} \right.$$

Pour un corps gazeux on utilise la masse volumique de l'air ($1,3 \text{ g/L}$) au dénominateur.

II- Analyse chimique d'un système chimique

1- Titre massique et densité

1.1- 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**.

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \quad \left| \quad \begin{array}{l} w \text{ sans unité} \\ m \text{ en } kg \text{ ou } g \end{array} \right.$$

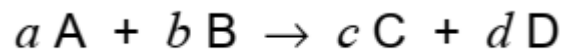
Exemple :

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.

II- Analyse chimique d'un système chimique

2- Principe d'un titrage

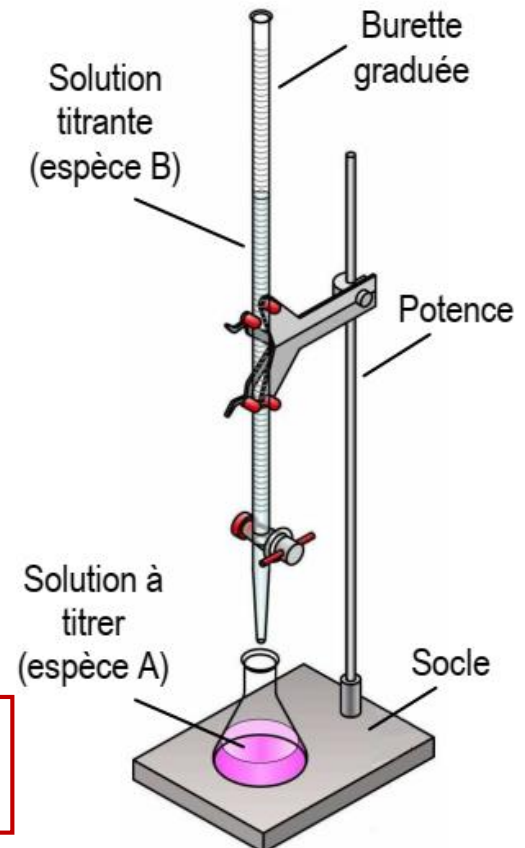
Le **dosage par titrage** (ou plus simplement un **titrage**) est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique appelée **réaction support du dosage**. Cette réaction chimique doit impérativement être :



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.

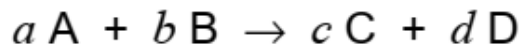
A l'équivalence d'un dosage, les deux réactifs A et B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques



II- Analyse chimique d'un système chimique

2- Principe d'un titrage

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

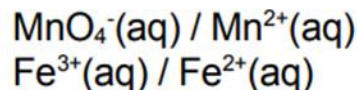


A l'équivalence, comme les réactifs auront été introduits dans les proportions stœchiométriques, on aura nécessairement l'égalité suivante :

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

Exemple :

On dose un volume $V_{\text{Fe}} = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions ferreux Fe^{2+} avec une solution titrante de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) de concentration $C_{\text{perm}} = 0,050 \text{ mol/L}$. Sachant qu'à l'équivalence le volume de permanganate de potassium versé est $V_{\text{perm}} = 15,7 \text{ mL}$, montrer que la concentration en ions ferreux de la solution à titrer est égale à $0,20 \text{ mol/L}$.



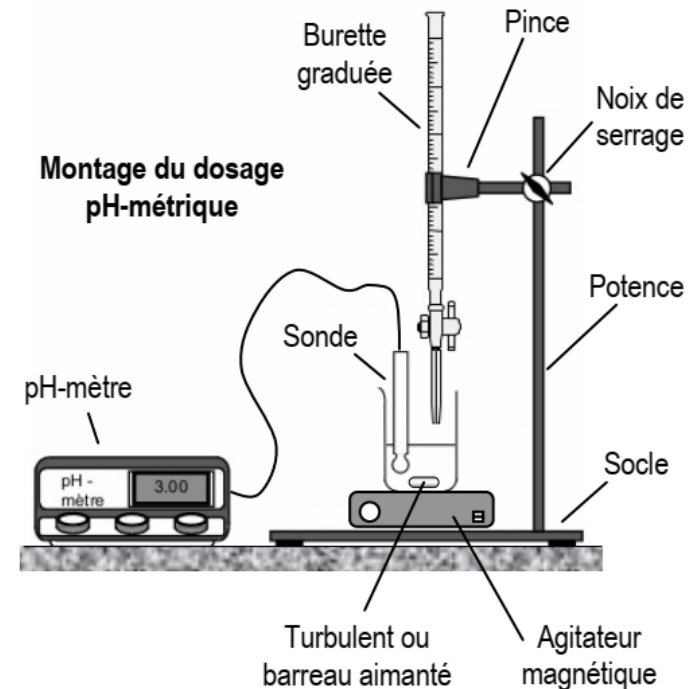
II- Analyse chimique d'un système chimique

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.



II- Analyse chimique d'un système chimique

3- Titrage pH-métrique

Détermination de l'équivalence :

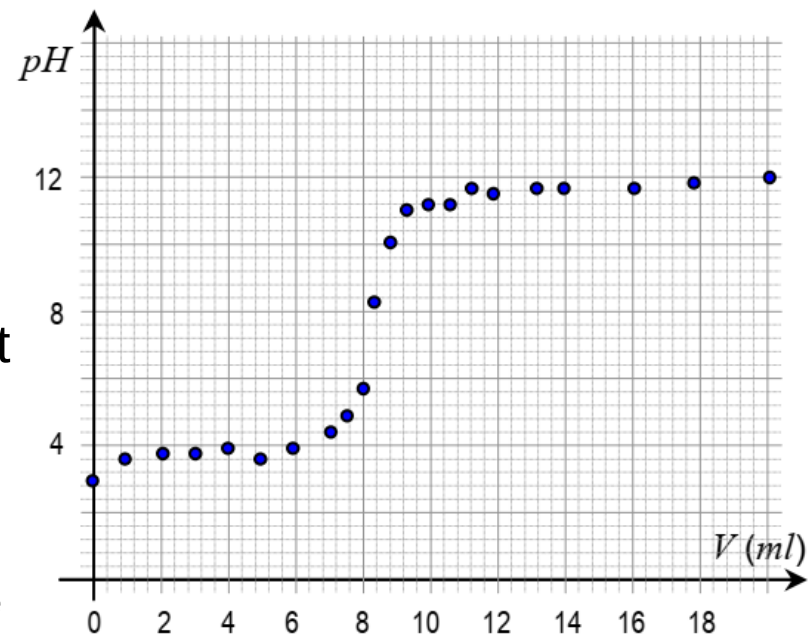
- **Méthode des tangentes :**

①Après 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 .

②On trace une nouvelle tangente à la courbe dans la partie incurvée après le saut de pH et parallèle à la première tangente.

③On 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}).



II- Analyse chimique d'un système chimique

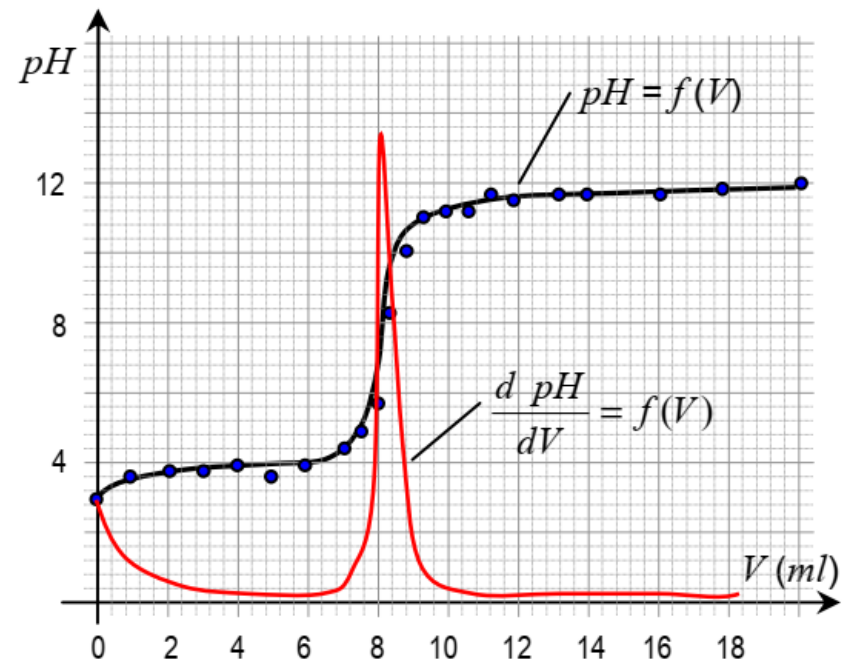
3- Titrage pH-métrique

- *Méthode de la dérivée :*

① On trace à l'aide de l'ordinateur la courbe $pH = f(V)$.

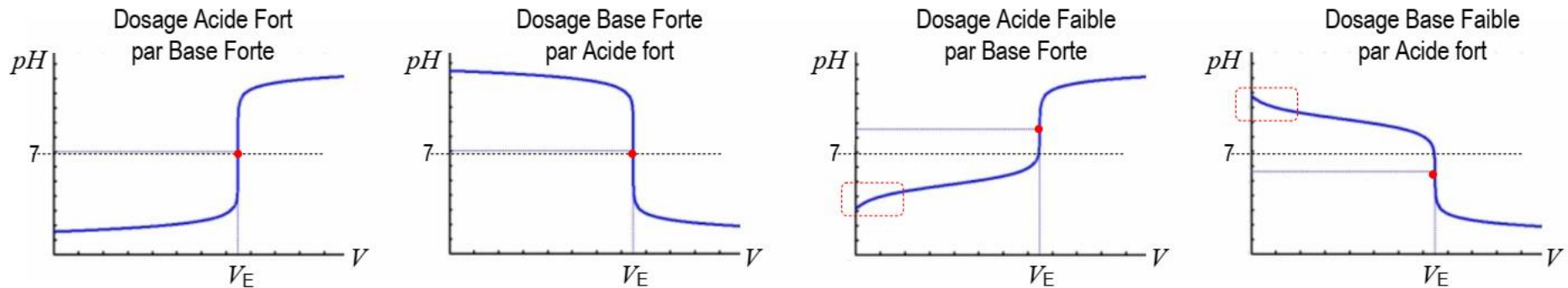
② On trace ensuite la dérivée de cette fonction.

③ Le pic vertical de la dérivée correspond à l'abscisse du point d'équivalence.



II- Analyse chimique d'un système chimique

3- Titrage pH-métrique



- 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.

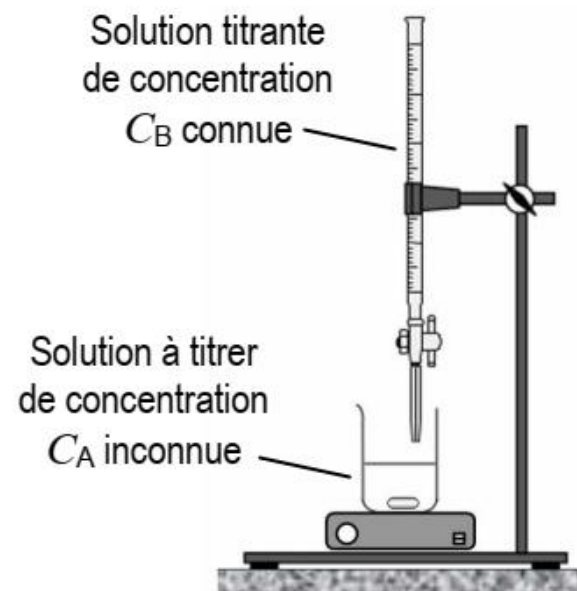
II- Analyse chimique d'un système chimique

4- Titrage 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.
- 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.

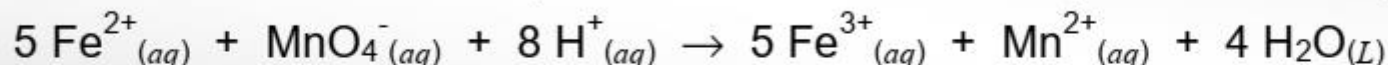


II- Analyse chimique d'un système chimique

4- Titrage colorimétrique

Exemple :

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 ?



II- Analyse chimique d'un système chimique

4- Titrage colorimétrique

Exercice :

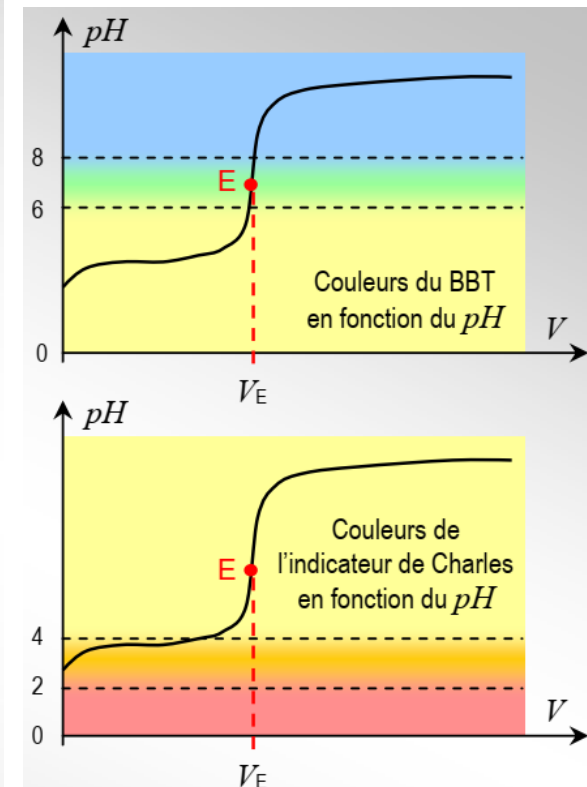
On dose une solution aqueuse d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ avec une solution titrante de soude $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$.

On place un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide éthanoïque 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 ?



II- Analyse chimique d'un système chimique

4- Titrage colorimétrique

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.

II- Analyse chimique d'un système chimique

5- Titrage conductimétrique

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

Loi de Kohlrausch :

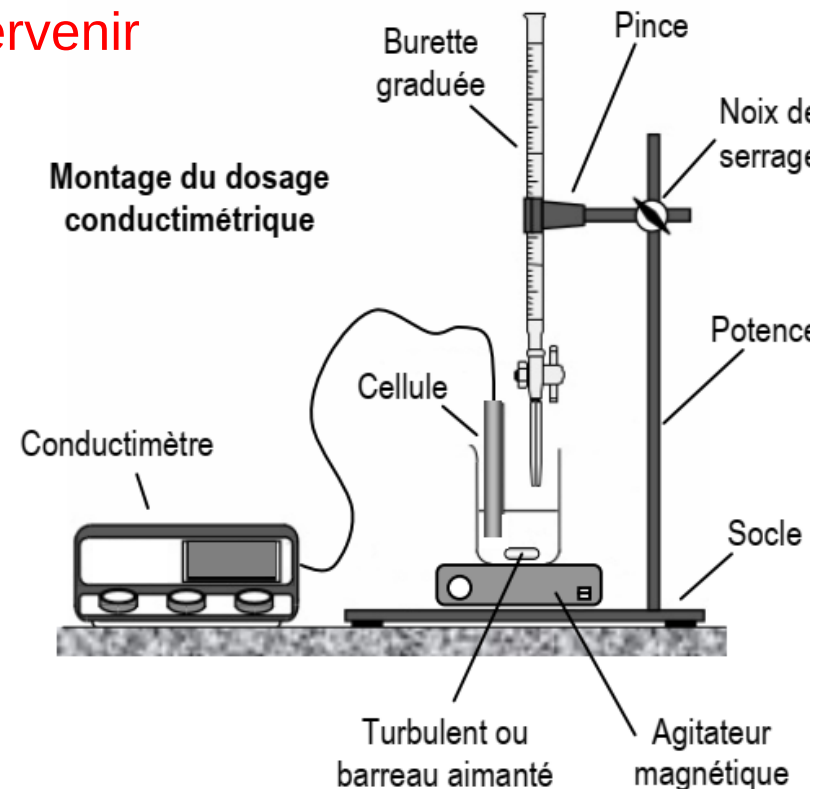
$$\sigma = \sum_1^n \Sigma \lambda_i \cdot [X_i]$$

$$\begin{array}{l} G \text{ en } S \\ \sigma \text{ en } S \cdot m^{-1} \\ k_{Cell} \text{ en } m^{-1} \end{array}$$

Conductance :

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

$$\begin{array}{l} \sigma \text{ en } S \cdot m^{-1} \\ \lambda \text{ en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ [X] \text{ en } mol \cdot m^{-3} \end{array}$$

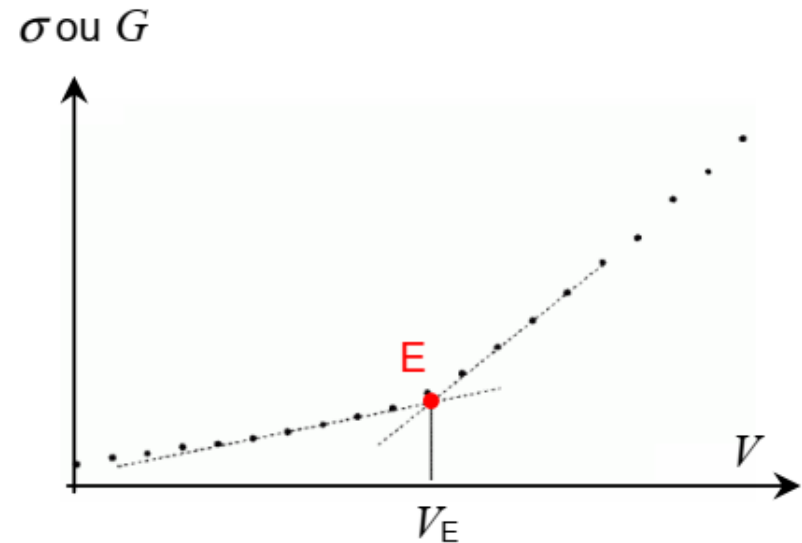


II- Analyse chimique d'un système chimique

5- Titrage conductimétrique

Méthode :

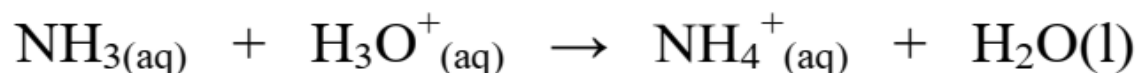
- ① On place un volume précis (donc à l'aide d'une **pipette jaugée**) de l'espèce chimique à doser dans un bécher.
- ② On plonge la sonde conductimétrique dans le bécher.
- ③ On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur de la conductance (ou de la conductivité) relevée par le conductimètre.
- ④ A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe $G = f(V)$ ou la courbe $\sigma = f(V)$.
- ⑤ 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.



II- Analyse chimique d'un système chimique

5- Titrage conductimétrique

La réaction de dosage est une réaction totale entre les ions H_3O^+ de l'acide chlorhydrique et l'ammoniac NH_3 modélisée par la réaction :



Doc. 5 Schéma du montage

