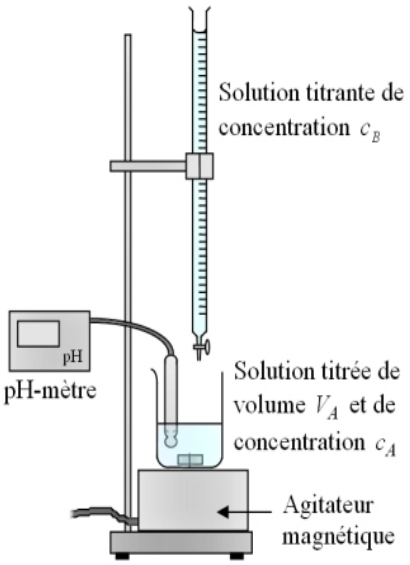
COURS 3 : METHODES CHIMIQUES D'ANALYSE

I Les titrages, méthodes chimiques d'analyse

Doser une espèce chimique, c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration.
Le titrage (direct) est une méthode de dosage utilisant une réaction chimique. C'est une méthode destructive.

1. Rappels sur les titrages (vus en première) vidéo ENT

Lors d'un titrage, il se produit une réaction chimique entre le **réactif titré A** (dans le bécher) dont on cherche la quantité de matière n_A ou la masse m_A ou la concentration C_A et le **réactif titrant B** de concentration C_B connue (dans la burette).



La réaction de titrage doit être **rapide, totale et unique**.
Equation de la réaction de titrage : aA + bB⟶ cC+ dD

Au début du titrage, le réactif limitant est le réactif titrant B.

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque le réactif titré A et le réactif titrant B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques c'est à dire qu'ils sont tous les 2 limitants.

La relation à l'équivalence permet de calculer la quantité de réactif titré A : $\boxed{\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}}$

Après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titré A.
Le réactif titrant B est alors en excès.

2. Exemple : titrage colorimétrique de l'eau oxygénée par les ions permanganate (exercice de 1ere)

Données : $MnO_4^-/\ Mn^{2+}$ et $O_2/\ H_2O_2$; $V_{H2O2} = V_1 = 10$ mL ; $C_{(MnO4-)} = C_2 = 0{,}5.10^{-1}$ mol.L^{-1} ; $V_E = 13{,}1$ mL

Questions : dessiner le montage légendé ? ; déterminer $C_{(H2O2)}$?
Correction : titrage de l'eau oxygénée (bécher) par les ions permanganate (burette)

réaction de titrage : $2MnO^-_{4\,(aq)} + 6H^+ + 5H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}_{(aq)} + 8H_2O + 5O_{2(g)}$

Au début du titrage

On a ajouté un volume V de solution de permanganate de potassium. La solution est incolore : les ions $MnO_4^-{}_{(aq)}$ disparaissent totalement. $MnO_4^-{}_{(aq)}$ est le réactif limitant.
Au début du titrage, le réactif limitant est le permanganate.

L'équivalence

On a ajouté un volume V_E de solution de permanganate de potassium. La couleur violette persiste.

A L'EQUIVALENCE	$2MnO^-_{4(aq)}$ +	$6H^+$ +	$5H_2O_{2(aq)} \rightarrow$	$2Mn^{2+}_{(aq)}$ +	$8H_2O$ +	$5O_{2(g)}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n_E(MnO_4^-)$		$n_0(H_2O_2)$	0		0
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n_E(MnO_4^-) - 2\,x^E_{max} = 0$		$n_0(H_2O_2) - 5\,x^E_{max} = 0$	$2\,x^E_{max}$		$5\,x^E_{max}$

Rque : A l'équivalence, on écrit la quantité de MnO_4^- (espèce titrante) comme si elle était apportée en un seul ajout. On la note donc $n_E(MnO_4^-)$.

Les 2 réactifs étant limitant, le calcul de l'avancement maximal à l'équivalence permet de trouver une relation entre la concentration du réactif titré et celle du réactif titrant :

$$\begin{cases} n_E\left(MnO_4^-\right) - 2x^E_{max} = 0 \\ n_0\left(H_2O_2\right) - 5x^E_{max} = 0 \end{cases} \text{ et } \boxed{x^E_{max} = \frac{n_E\left(MnO_4^-\right)}{2} = \frac{n_0\left(H_2O_2\right)}{5}} \text{ (relation ①)}$$

$n_E\left(MnO_4^-\right) = C_2V_E \qquad n_0\left(H_2O_2\right) = C_1V_1$

En utilisant la relation ①, on obtient $\frac{C_1V_1}{5} = \frac{C_2V_E}{2}$ d'où $\boxed{C_1 = \frac{5C_2V_E}{2V_1}}$

3. Pourcentage massique et densité d'une solution (exercice résolu p60) et (ex 3 et 4 p62)

Il faut savoir préparer une solution titrante de concentration C_B en réactif titrant B par dilution d'une solution commerciale de densité d connue et de titre massique en pourcent (ou pourcentage massique) $P_m(E)$ connu.

La densité d d'un liquide, à une température donnée, est le rapport de la masse volumique ρ du liquide sur la masse volumique ρ_{eau} de l'eau. Elle est sans unité.

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

Rque : si on exprime les masses volumiques en $g.mL^{-1}$ ou en $kg.L^{-1}$ alors d = ρ car $\rho_{eau} = 1{,}0\ g.mL^{-1} = 1{,}0\ kg.L^{-1}$

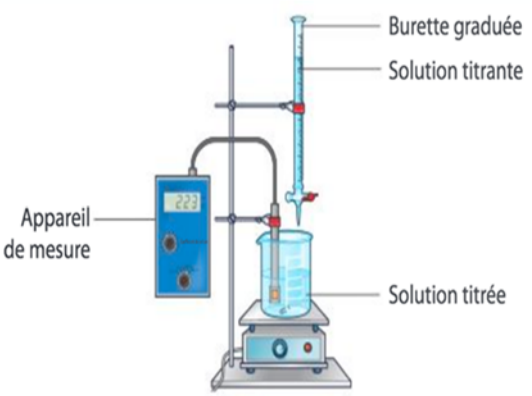
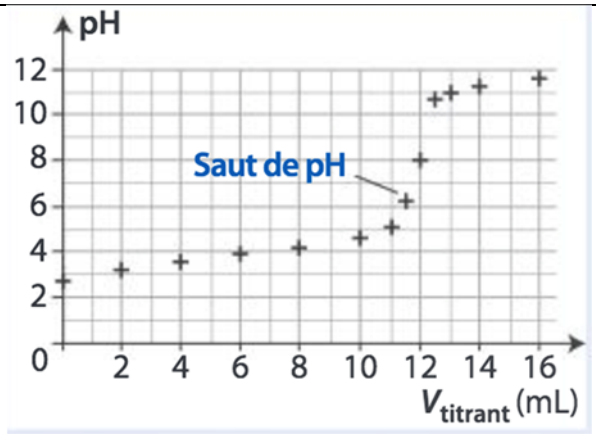
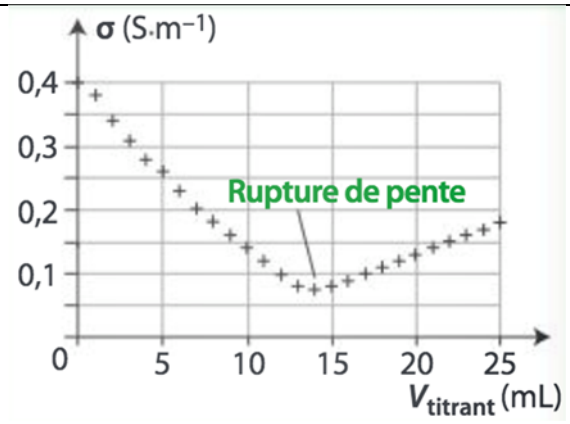
Le pourcentage massique (ou titre massique en pourcent) **$P_m(E)$** d'une espèce E dans un liquide est le quotient de la masse de cette espèce par la masse totale du liquide :

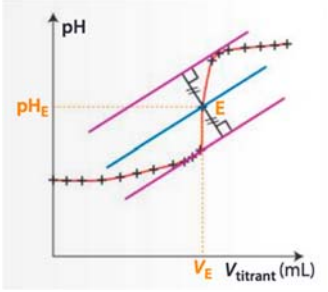
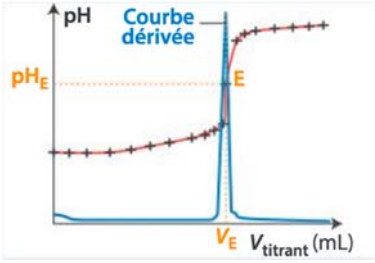
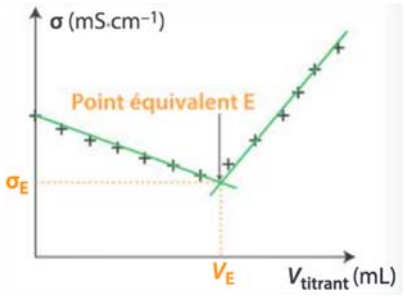
$$P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{tot}}$$

Rque :
Pour calculer m_{tot} , on utilise la densité ou la masse volumique, il sera intéressant de considérer 1L de liquide ainsi m_{tot} = ρ($kg.L^{-1}$) x V(L)= ρ(kg) = ρ.10^3(g)

II Méthodes de suivi d'un titrage

En première on a réalisé des dosages colorimétriques sans appareillage, l'équivalence se repérait par un changement de couleur (une solution colorée ou indicateur coloré). En terminale on utilise un appareil de mesure.

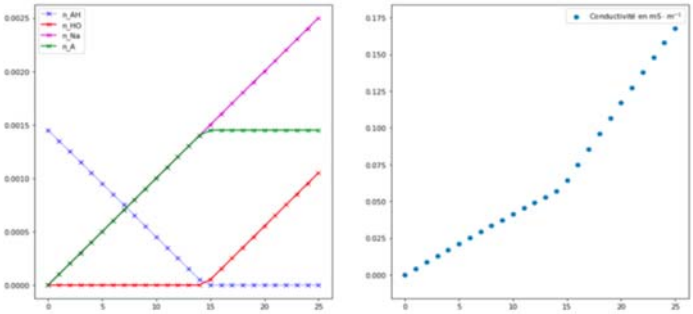
	Suivi pHmétrique	Suivi conductimétrique
Condition	La réaction de titrage est une réaction acide/base.	La réaction de titrage fait intervenir des ions.
Montage		
Appareil de mesure	pH-mètre	conductimètre
Courbe de titrage		

Détermination du volume équivalent	Saut de pH Méthode des tangentes  ou méthode de la courbe dérivée  	Changement de pente Point d'intersection des segments 
Mode opératoire	Goutte à goutte proche de l'équivalence	Ajout d'un grand volume d'eau pour négliger la dilution Ajout de la solution titrante mL par mL

III Composition du système lors du titrage

1. Détermination des quantités de matière lors du titrage

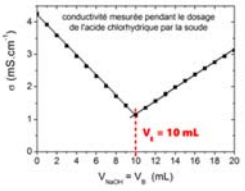
Activité PYTHON



2. Variation de la conductivité du système lors du titrage

Titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude
Solution titrée $H_3O^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$
Solution titrante $Na^+_{(aq)}$ + $OH^-_{(aq)}$

Réaction du dosage
$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O$



$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i}[X_i]$ avec $[X_i]$ en mol.m^{-3}, λ_{X_i} en S.m^2.mol^{-1}

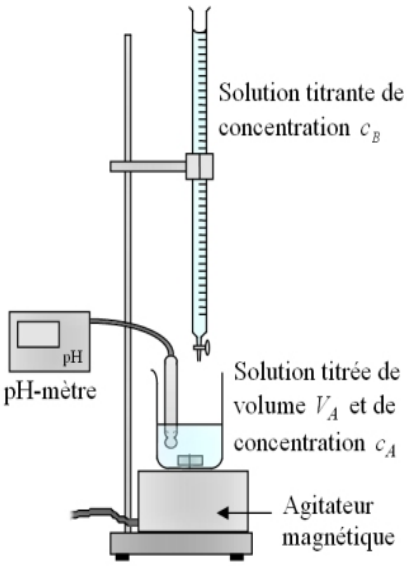
La conductivité est directement lié à la quantité de matière de chaque ions ou à leur concentration si le volume de solution ne varie pas (ce qui est le cas en ajoutant un grand volume d'eau au départ).

ion	λ_{X_i}	Evolution **de la quantité de matière ou de la concentration**	
		Avant l'équivalence	Après l'équivalence
Na^+(spectateur)	5,0.10^{-3}	augmente	augmente
OH^-	20.10^{-3}	nulle (réactif limitant)	augmente
H_3O^+	35.10^{-3}	Diminue	nulle (réactif limitant)
Cl^- (spectateur)	7,6.10^{-3}	constante	constante
Conductivité σ		diminue car $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$ (on remplace un H_30^+ par un Na^+ moins conducteur)	augmente

METHODE-DOSAGE

Un titrage permet de déterminer la quantité de matière n_A ou la masse m_A ou la concentration C_A d'une espèce A inconue à partir d'une solution titrante B de concentration connue.

Lors d'un titrage, il se produit une réaction chimique entre le **réactif titré A** (dans le bécher) dont on cherche la quantité de matière n_A ou la masse m_A ou la concentration C_A et le **réactif titrant B** de concentration C_B connue (dans la burette).



La réaction de titrage doit être **rapide, totale et unique**.

Equation de la réaction de titrage : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

On détermine le volume à l'équivalence V_E graphiquement :
par la méthode des tangentes pour un dosage pHmétrique
par la méthode des droites sécantes pour un dosage conductimétrique

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque le réactif titré A et le réactif titrant B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques c'est à dire qu'ils sont tous les 2 limitants.

La relation à l'équivalence permet de calculer la quantité de réactif titré A :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

Or $n_0(A) = C_A \times V_A$ et $n_E(B) = C_B \times V_E$

on peut calculer C_A : $C_A = \frac{C_B \times V_E}{b \times V_A} \times a$

Si on veut la masse de A dans un volume V de solution

$m_A = n_A \times M(A) = C_A \times V \times M(A)$