

1 Caractéristiques d'une solution

► Titre massique

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 sans unité.

$$\text{titre massique (}\%) \rightarrow w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

← masse de soluté (en g)
← masse de solution (en g)

EXEMPLE

Une solution aqueuse commerciale de chlorure d'hydrogène, appelé aussi acide chlorhydrique (FIG. 1), a pour titre massique $w = 34 \%$.

► Densité

■ La **masse volumique**, notion rencontrée en classe de seconde, caractérise une solution.

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

$$\text{masse volumique (en } \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)} \rightarrow \rho = \frac{m}{V}$$

← masse de la solution (en kg)
← volume de la solution (en m³)

■ La **densité** d'une solution permet de comparer sa masse volumique à celle de l'eau.

La **densité** d d'une solution est le quotient de sa masse volumique ρ par celle de l'eau ρ_{eau} , les deux masses volumiques étant exprimées dans la même unité.

$$\text{densité (sans unité)} \rightarrow d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

← masse volumique de la solution (par exemple, en kg · m⁻³)
← masse volumique de l'eau (par exemple, en kg · m⁻³)

EXEMPLE

La masse volumique de l'eau est $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Si celle d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène est $\rho = 1,18 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, sa densité est alors $d = 1,18$.

► Préparation d'une solution diluée

■ On considère une solution de volume V et dont la densité est d et le titre massique w . La masse de soluté dans ce volume V est déduite de la relation

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}, \text{ donc } m_{\text{soluté}} = m_{\text{solution}} \cdot w.$$

$$\text{Comme } \rho = \frac{m}{V} \text{ alors } m = \rho \cdot V, \text{ d'où } m_{\text{soluté}} = \rho \cdot V \cdot w.$$

$$\text{À partir de la relation } d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}, \text{ on a : } \rho = \rho_{\text{eau}} \cdot d.$$

$$\text{Donc : } m_{\text{soluté}} = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V \cdot w$$

La concentration c en quantité de matière de soluté dans cette solution est

$$c = \frac{n_{\text{soluté}}}{V}. \text{ Comme } n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M} \text{ (} M \text{ étant la masse molaire du soluté)}$$

$$\text{alors : } c = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \cdot V} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V \cdot w}{M \cdot V} \text{ soit } c = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M}.$$



FIG. 1 Étiquette d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique.

■ Pour préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée, on procède alors à une **dilution** (FIG. 2). Lors de cette opération, la quantité de matière de soluté n'est pas modifiée (FICHE PRATIQUE ➔ p. 571).

EXEMPLE

Une solution commerciale d'acide chlorhydrique (la solution-mère) a une densité $d = 1,18$ et un titre massique $w = 37\%$, la masse molaire du soluté étant $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sachant que $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, sa concentration c en quantité de matière de soluté est :

$$c = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M} = \frac{1\,000 \times 1,18 \times 0,37}{36,5} \text{ soit } c = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On sait que la quantité de matière de soluté est conservée au cours d'une dilution, donc $n = n_{\text{dilué}}$ soit $c \cdot V = c_{\text{dilué}} \cdot V_{\text{dilué}}$.

Pour préparer par dilution à partir de la solution mère un volume $V_{\text{dilué}} = 500 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $c_{\text{dilué}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on doit en prélever un volume V :

$$V = \frac{c_{\text{dilué}} \cdot V_{\text{dilué}}}{c} = \frac{0,1 \times 500 \times 10^{-3}}{12} \text{ soit } V = 4 \times 10^{-3} \text{ L} = 4 \text{ mL}.$$

Comme il n'existe pas de pipette jaugée de volume 4 mL, on utilisera une burette graduée.

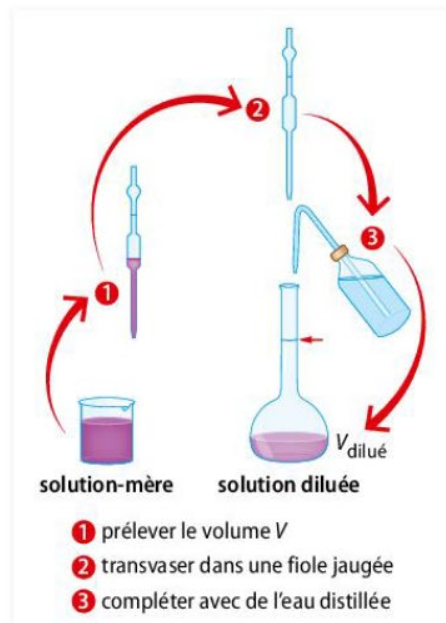


FIG. 2 Mise en œuvre d'une dilution à l'aide d'une pipette et d'une fiole jaugées.

2 Titrage

► Qu'est-ce qu'un titrage ?

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.

■ Pour qu'une **transformation chimique** puisse servir de support à un titrage, elle doit être **totale, rapide et unique**.

Unique signifie que l'espèce chimique titrante doit réagir uniquement avec l'espèce chimique à titrer.

■ Le titrage nécessite :

- une **solution titrante** dont la concentration en quantité de matière est connue ;
- une **solution titrée**.

■ On met en œuvre un titrage (FIG. 3) en versant à l'aide d'une burette graduée un volume de solution titrante dans un volume précis (prélevé à la pipette jaugée) de solution titrée contenu dans un erlenmeyer (ou un bécher), ce volume précis est la **prise d'essai** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 574).

► Équivalence d'un titrage

■ À chaque ajout, l'espèce chimique que contient la solution titrante réagit totalement avec celle contenue dans la solution titrée. Cette dernière s'épuise au fur et à mesure des ajouts.

L'**équivalence du titrage** correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques, titrante et titrée, ont été mélangées dans les **proportions stœchiométriques** ; elles sont donc **totalement consommées**.

■ L'équivalence correspond aussi à l'état du système chimique pour lequel il y a un **changement de réactif limitant**.

Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant.

Après l'équivalence il ne l'est plus ; ce réactif titrant, qui continue d'être ajouté, se trouve en excès.

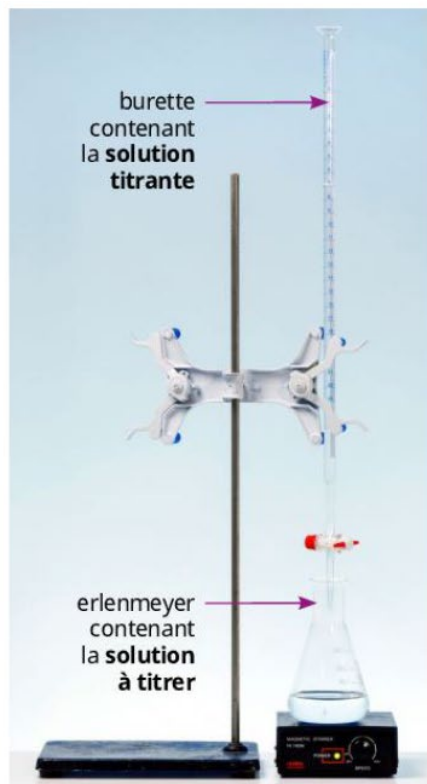


FIG. 3 Le dispositif mis en jeu lors d'un titrage se compose d'une burette graduée, d'un erlenmeyer et d'un agitateur magnétique.

VOCABULAIRE

► **Prise d'essai** : volume précis de solution titrée, prélevé pour réaliser un titrage.

EXEMPLE

Lors du titrage de l'acide chlorhydrique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ou soude, la transformation est modélisée par la réaction d'équation : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$

Les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ sont progressivement consommés par les ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ lors de l'ajout de soude. Avant l'équivalence, les ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ sont le réactif limitant. Après l'équivalence, on continue de verser de la soude et les ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ se trouvent alors en excès.

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

L'**avancement à l'équivalence** de la réaction, qui modélise la transformation support du titrage, est noté x_E .

► Évolution des quantités de matière

■ La quantité de matière de l'espèce titrée diminue jusqu'à l'équivalence où elle s'annule et celle de l'espèce titrante reste nulle jusqu'à l'équivalence, puis elle augmente (FIG. 4).

À l'équivalence, les quantités de matière des espèces titrée et titrante sont toutes les deux nulles.

On peut utiliser un programme en langage Python pour visualiser l'évolution des quantités de matière des espèces lors du titrage d'une solution aqueuse d'acide éthanóique par la soude dont l'équation de réaction est (FIG. 4) :

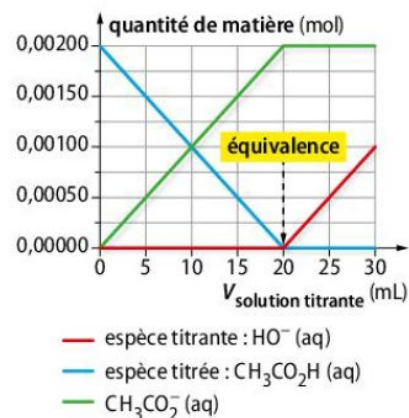
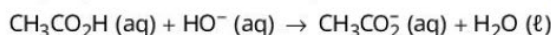


FIG. 4 Évolution des quantités de matière des espèces chimiques lors du dosage de l'acide éthanóique par la soude.



EXEMPLE

On peut utiliser un programme en langage Python pour visualiser l'évolution des quantités de matière des espèces lors du titrage d'une solution aqueuse d'acide éthanóique par la soude dont l'équation de réaction est (FIG. 4) :

3 Titrage avec suivi pH-métrique

► Courbe de titrage

Quand le titrage a pour support une transformation chimique de type acide-base, on peut mesurer le **pH** après chaque ajout de solution titrante dans la solution titrée (FIG. 5) (FICHE PRATIQUE ➔ p. 572).

La courbe obtenue alors est **croissante** lors du titrage d'un acide par une base et **décroissante** si on titre une base par un acide.

► Équivalence

■ Sur la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante versé, l'équivalence correspond au volume de solution titrante versé pour lequel on observe un **saut important de pH** (FIG. 5).

L'**équivalence** est repérée par la **méthode des tangentes** ou par la **méthode de la dérivée** (FICHE PRATIQUE ➔ p. 574).



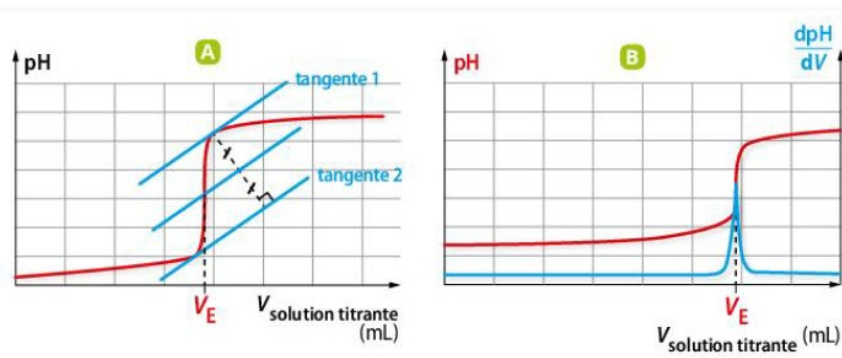
Cette animation décrit le protocole d'un titrage pH-métrique et montre le tracé de la courbe de suivi.

POINT MÉTHODE

► **Méthode des tangentes** : on trace de part et d'autre de la zone de saut de pH deux tangentes à la courbe parallèles, puis une droite qui leur est parallèle et équidistante. Cette droite coupe la courbe de titrage au point d'abscisse V_E , le volume équivalent (FIG. 5A).

► **Méthode de la dérivée** : à l'aide d'un logiciel, on trace la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V)$. L'abscisse de l'extrémum de cette courbe est le volume équivalent V_E . L'extrémum ici est un *maximum* dans le cas du titrage d'un acide par une base (FIG. 5B). Il peut être un *minimum* lors du titrage d'une base par un acide.

FIG. 5 Détermination du volume équivalent V_E sur la courbe de titrage d'un acide par une base par la méthode des tangentes A ou de la dérivée B.



► Exploitation du titrage

■ La connaissance du volume équivalent permet de calculer la quantité de matière, la concentration ou la masse d'une espèce chimique titrée.

À l'équivalence, les quantités de matière de l'acide A et de la base B (espèces titrante et titrée) sont égales : $n_A = n_B$ soit $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$.

EXEMPLE

Lors du titrage de $V_A = 10$ mL de solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration en quantité de matière c_A inconnue par la soude de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on a versé à l'équivalence $V_E = 20$ mL de soude.

Équation de la réaction :					
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$					
État du système	Avancement x (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)			
initial	$x=0$	$n_A = c_A \cdot V_A$	$n_B = c_B \cdot V_B$	0	excès
si $V_B < V_E$	x	$c_A \cdot V_A - x$	$c_B \cdot V_B - x = 0$	x	
si $V_B = V_E$	$x = x_E$	$c_A \cdot V_A - x_E = 0$	$c_B \cdot V_E - x_E = 0$	x_E	

À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont toutes les deux nulles, d'où la relation $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E$, on en déduit alors :

- $n_A = c_B \cdot V_E = 1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}$ soit $n_A = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$;
- $c_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A} = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$ soit $c_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Titrage avec suivi conductimétrique

► Courbe de titrage

Quand au moins une des espèces chimiques mises en jeu lors de la transformation, support du titrage, est ionique, on peut mesurer la **conductivité** σ (exprimée en siemens par mètre : $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) de la solution au fur et à mesure de l'addition du **réactif titrant** (FIG. 6) (FICHE PRATIQUE ➔ p. 573).

► Équivalence

■ Lorsque la dilution (due à l'ajout de la solution titrante) est négligeable, les points expérimentaux se répartissent selon deux droites.

L'**équivalence** est repérée par le changement de pente de la courbe de titrage. Le volume équivalent V_E correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites de la courbe de titrage (FIG. 6) (FICHE PRATIQUE ➔ p. 574).

■ Les **conductivités molaires ioniques** (exprimées en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et les concentrations des ions en solution expliquent l'évolution de la pente de la courbe.

EXEMPLE

Au début du titrage de l'acide chlorhydrique par la soude, les ions présents en solution sont H_3O^+ et Cl^- . Au fur et à mesure que l'on verse de la solution titrante, des ions Na^+ et HO^- sont ajoutés à la solution. Les ions HO^- versés réagissent avec les ions H_3O^+ présents dans la solution pour former de l'eau, non conductrice. Tout se passe comme si les ions H_3O^+ initialement présents étaient remplacés par des ions Na^+ dont la conductivité molaire ionique est plus faible (FIG. 7) : la conductivité de la solution diminue (FIG. 6).

Après l'équivalence, on continue de verser des ions qui ne réagissent pas, donc la conductivité de la solution augmente (FIG. 6).

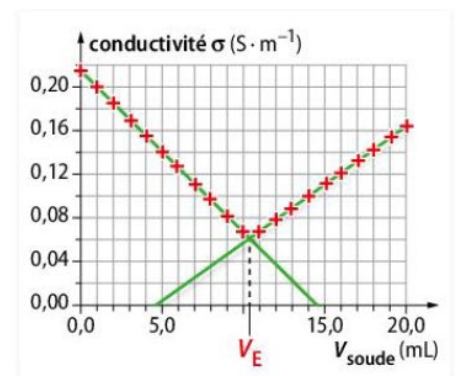


FIG. 6 Courbe de suivi du titrage conductimétrique d'acide chlorhydrique par la soude.

Ion	Conductivité molaire ionique λ (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$
K^+	$7,4 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,8 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
Br^-	$7,8 \times 10^{-3}$

FIG. 7 Valeurs de la conductivité ionique molaire de quelques ions à 25 °C.

1 Caractériser une solution

Le **titre massique** w d'une solution :

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

titre massique (%)

masse de soluté (en g)

masse de solution (en g)

La **densité** d d'une solution :

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

densité (sans unité)

masse volumique de la solution (par exemple, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

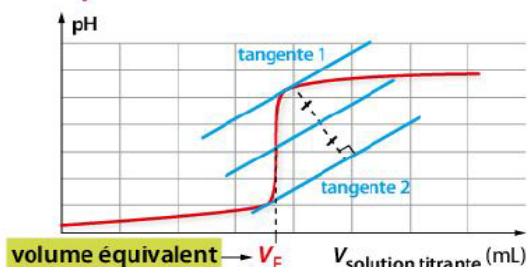
masse volumique de l'eau (par exemple, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Pour préparer une solution de concentration en quantité de matière donnée, on procède à une **dilution**.

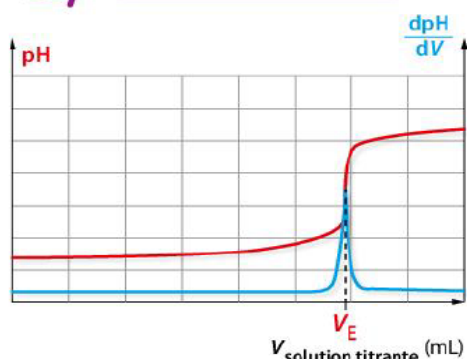
3 Titrage avec suivi pH-métrique

L'**équivalence** est repérée par (ici, titrage d'un acide par une base) :

la **méthode des tangentes**



la **méthode de la dérivée**



À l'**équivalence**, on a :

$$n_A = n_B \quad \text{soit} \quad c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$$

n : quantité de matière

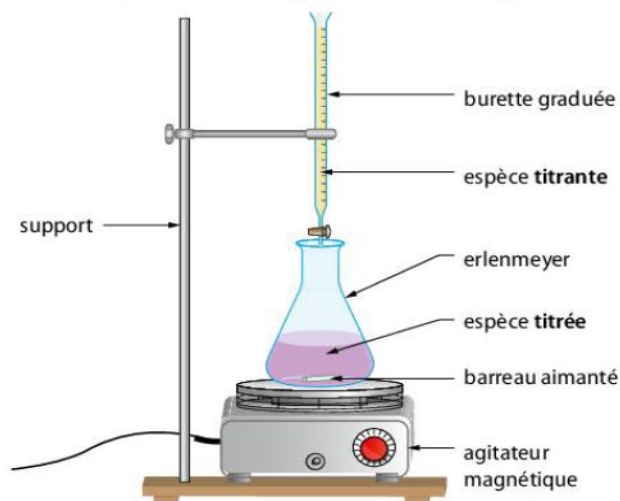
c : concentration en quantité de matière

V_A : volume de l'acide A V_B : volume de la base B

2 Titrage

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.

Dispositif mis en jeu lors d'un titrage :

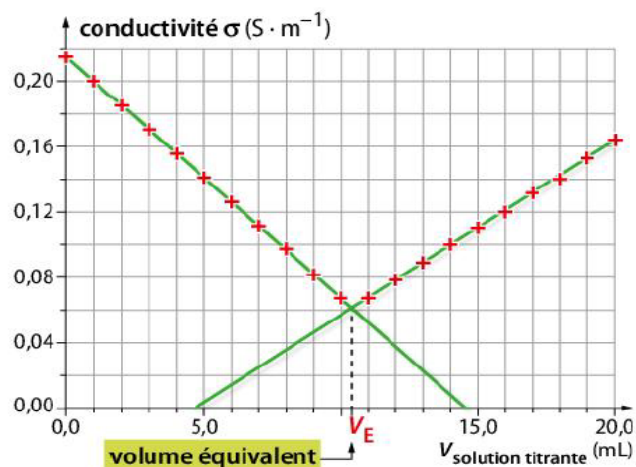


L'**équivalence** du titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques **titrante** et **titrée** ont été mélangées dans les **proportions stœchiométriques**.

4 Titrage avec suivi conductimétrique

L'**équivalence** est repérée par (ici, l'une des espèces chimiques est ionique) :

le **changement de pente** de la courbe de titrage



Les **conductivités molaires ioniques** λ (exprimées en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et les concentrations des ions en solution expliquent l'évolution de la pente de la courbe.