

Doser une espèce chimique, c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration.

I Dosages par étalonnage

Le dosage par étalonnage est une méthode non destructive. Il s'agit de comparer une grandeur physique caractéristique de la solution à doser (Absorbance, conductivité...) à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons (solutions dont on connaît la concentration).

L'évolution de cette grandeur doit avoir une relation simple avec la concentration en espèce dissoute étudiée.

Pour l'absorbance et la conductivité, cette relation est une relation de proportionnalité. La courbe obtenue est donc une droite passant par l'origine.

Analogie entre les lois de Beer-Lambert et de Kohlrausch

1. Dosage par spectrophotométrie *exercice 6 page 478*

L'absorbance A d'une solution dépend de la longueur d'onde de la radiation sélectionnée, (on choisira la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour obtenir des résultats plus précis lors des mesures d'absorbance).

Elle est sans unité. A est nulle si la radiation n'est pas absorbée. A est d'autant plus grande que la radiation est plus absorbée.

A=1 signifie que 10% de la lumière a été transmise, 90% absorbée.

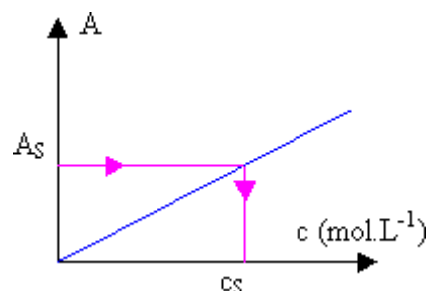
Loi de Beer-Lambert : $A = kC$

L'absorbance d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration molaire.

A sans unité

C concentration effective de l'espèce colorée en mol.L⁻¹

k, exprimé en L.mol⁻¹, dépend de la nature de l'espèce, du solvant, de la température, de la longueur d'onde et de l'épaisseur de solution traversée ($k = \epsilon \times l$)



Remarque : cette loi n'est pas vérifiée si l'absorbance de la solution est trop forte (>2) c'est à dire si la solution est trop concentrée.

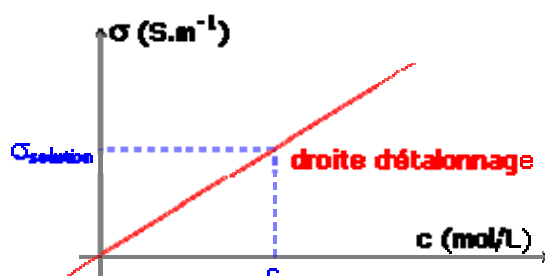
2. Dosage par conductimétrie *voir AE5 exercice 15 page 480*

Loi de Kohlrausch : $\sigma = kC$

La conductivité d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration molaire.

σ en S.m⁻¹, C en mol.L⁻¹,

k en S.m⁻¹.L.mol⁻¹ est la conductivité électrique molaire ionique, dépend de la nature de l'espèce, du solvant, de la température, noté aussi λ .



3. Détermination de la concentration inconnue

Une fois la courbe tracée, il suffit de mesurer la grandeur physique pour la solution de concentration inconnue et de reporter sa valeur sur le graphe pour retrouver la concentration en espèce dissoute de la solution inconnue.

Le titrage est une méthode de dosage utilisant une réaction chimique. C'est une méthode destructive.

1. Mise en œuvre

On dispose d'une **solution à titrer** de concentration inconnue.

On prélève avec une pipette jaugée ou graduée une prise d'essai de volume précisément connu de cette solution à titrer et on l'introduit dans un bécher ou un erlenmeyer.

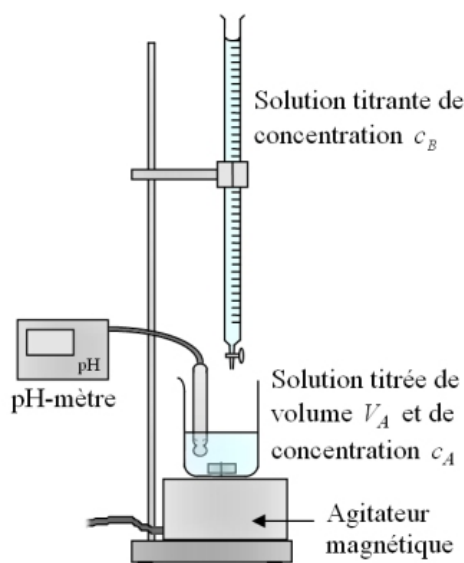
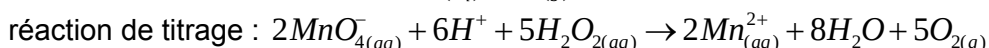
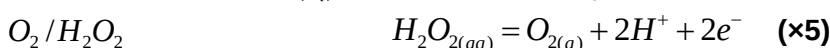
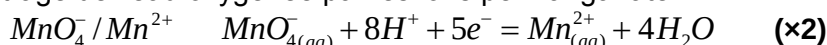
On remplit une burette graduée avec la **solution titrante** de concentration connue.

Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la solution.

2. Réaction de dosage

La réaction de dosage est une réaction chimique entre une espèce de la solution à titrer et une espèce de la solution titrante.

Ex : titrage de l'eau oxygénée par les ions permanganate



3. Déroulement d'un titrage

- Placer un peu de solution S_1 dans un bécher (propre et rincé auparavant avec un peu de S_1).
- Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée (rincée au préalable avec un peu de S_1), un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'eau oxygénée à 1 vol, le placer dans un erlenmeyer (propre et sec).
- Ajouter 20 mL d'eau distillée (avec une éprouvette graduée) et 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} .
- Dans la burette: solution titrante de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

4. Au début du titrage

On a ajouté un volume V_2 de solution de permanganate de potassium. La solution est incolore : les ions $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ disparaissent totalement. $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ est le réactif limitant.

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

5. L'équivalence

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

A L'EQUIVALENCE	$2\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	+	6H^+	+	$5\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\rightarrow$	$2\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+	$8\text{H}_2\text{O}$	+	$5\text{O}_{2(\text{g})}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n_E(\text{MnO}_4^-)$				$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		0				0
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n_E(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\text{max}}^E = 0$				$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 5x_{\text{max}}^E = 0$		$2x_{\text{max}}^E$				$5x_{\text{max}}^E$

Rq : Attention l'état initial, dans le tableau d'avancement, ne correspond pas au moment juste avant d'ouvrir le robinet de la burette. C'est le moment initial de l'équivalence c'est à dire que tous les réactifs sont présents mais n'ont pas encore réagi. Ainsi comme la réaction est rapide et totale, il n'y a pas d'état intermédiaire, on a ensuite l'état final, avec tous les réactifs consommés.

Ainsi, à l'état initial de l'équivalence, on écrit la quantité de MnO_4^- (espèce titrante) comme si elle était apportée en un seul ajout. On la note donc $n_E(\text{MnO}_4^-)$.

L'équivalence est le changement de réactif limitant.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, les réactifs sont tous les 2 limitants.

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 :

$$\begin{cases} n_E(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\max}^E = 0 \\ n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 5x_{\max}^E = 0 \end{cases} \text{ et } x_{\max}^E = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \quad (\text{relation } ①)$$

$$n_E(\text{MnO}_4^-) = C_2 V_E \quad n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 V$$

En utilisant la relation ①, on obtient $\frac{C_2 V_E}{2} = \frac{C_1 V}{5}$ d'où $C_1 = \frac{5 C_2 V_E}{2 V}$

Avec $V_E = 14,4 \text{ mL}$, on calcule $C_1 = \frac{5 \times 2,00 \cdot 10^{-2} \times 14,4}{2 \times 10,0} = 7,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Rque : on peut généraliser pour une réaction totale et rapide : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Si **A** est l'espèce **titrée** et **B** l'espèce **titrante**,

à l'équivalence on a les relations suivantes :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \text{ou} \quad \frac{C(A) \times V(A)}{a} = \frac{C(B) \times V_E(B)}{b}$$

6. Après l'équivalence

On a ajouté un volume $V_2 > V_E$ de solution de permanganate de potassium. La solution est violette. Le réactif limitant est l'eau oxygénée.

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

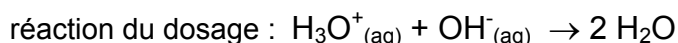
III Méthodes pour repérer l'équivalence

1. Titrage conductimétrique

exercice 19 page 482

Ex : titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude (AE5)

Solution titrée $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$; Solution titrante $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$



$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] \quad \text{avec } \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{OH}^-} > \lambda_{\text{Cl}^-} > \lambda_{\text{Na}^+}$$

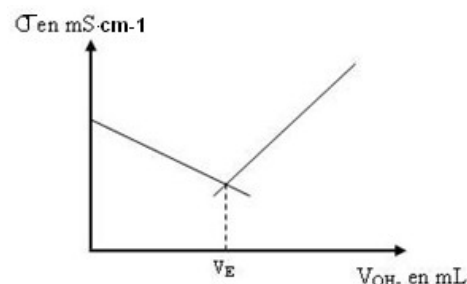
	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	
Avant l'équivalence	diminue	0	constant	augmente	σ diminue
Avant l'équivalence, on remplace les ions H_3O^+ par des ions Na^+ moins conducteurs donc σ diminue					
Après l'équivalence	0	augmente	constant	augmente	σ augmente
Après l'équivalence, on ajoute des ions OH^- et Na^+ donc σ augmente					

L'équivalence est repérée par **un changement de pente** de la conductivité.

On admet que, loin de l'équivalence, la conductivité de la solution dans le bécher est une fonction affine du volume de solution titrante ajouté.

On détermine l'équivalence en cherchant l'abscisse du point d'intersection des droites $\sigma = f(V)$ avant et après l'équivalence.

Pour suivre un titrage par conductimétrie, il faut que le volume de solution dans le bécher soit suffisamment grand pour pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de solution titrante.



2. Titrage colorimétrique

On repère l'équivalence en observant un changement de couleur.

Remarque : En général, on réalise un premier titrage rapide en ajoutant successivement 1 mL de solution titrante pour trouver le volume à l'équivalence approximativement. Ensuite, on le détermine précisément à la goutte près en réalisant un deuxième titrage.

a. Titrage impliquant une espèce colorée

Ex : dosage de l'eau oxygénée par les ions permanganate

b. Utilisation d'un indicateur coloré

exercice 14 page 480

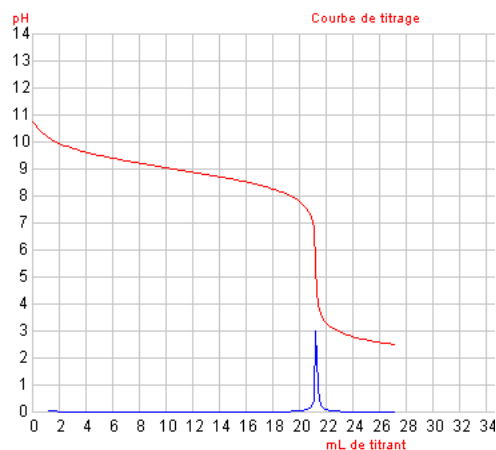
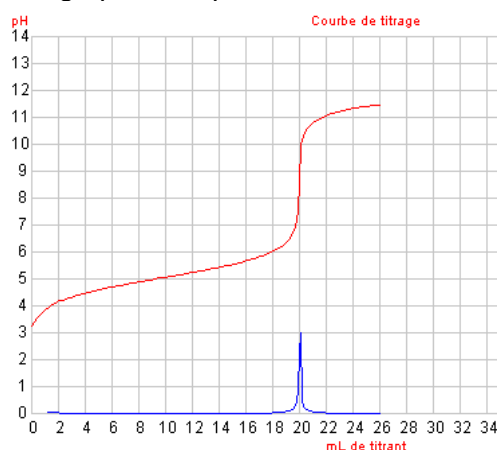
Ex : l'empois d'amidon se colore en noir en présence de diiode

Ex : le BBT jaune en milieu acide et bleu en milieu basique

Rque : Il faut introduire quelques gouttes seulement d'indicateur coloré pour éviter de fausser le titrage.

Il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence.

3. Titrage pHmétrique



Avant et après l'équivalence, le pH varie peu.

Le passage par l'équivalence correspond à une **brusque variation de pH**.

a. Méthode de la dérivée

exercice 12 page 479

On peut tracer la représentation graphique $\frac{dpH}{dV} = g(V)$. Le volume versé à l'équivalence correspond à l'abscisse de l'extremum de cette courbe.

b. Méthode des tangentes parallèles

exercice 11 page 479

On trace deux droites tangentes à la courbe parallèles et placées de part et d'autre du saut de pH. On trace ensuite la droite parallèle équidistante de ces deux tangentes. L'abscisse du point d'intersection de cette droite avec la courbe est le volume versé à l'équivalence.

