

C4 : DOSAGES

Plan du chapitre

- Quelques définitions
- Conductivité d'une solution

Dosages par étalonnage

- Dosage spectrophotométrique
- Dosage par mesure de conductivité

Généralité sur les titrages directs

- Réaction de titrage
- Montage expérimental
- L'équivalence

Titration acido-basique

- Réaction de titrage acido-basique
- Repérer l'équivalence
- Courbes de pH

Titration conductimétrique

- Réaction de titrage conductimétrique
- Repérer l'équivalence

■ Quelques définitions

Dosage : détermination de la quantité de matière ou de la concentration d'un échantillon en une espèce chimique donnée (exemple : dosage par mesure d'absorbance, vu en 1^{ère} S)

Titration : dosage au cours duquel une **réaction chimique**, appelée *réaction de titrage*, est utilisée pour déterminer la concentration de l'échantillon.

Équivalence : Lors d'un titrage, on dit qu'on est arrivée à l'**équivalence** lorsque l'on a introduit le réactif titrant et le réactif titré en proportion stœchiométrique.

■ Conductivité d'une solution

Définition

Conductivité (σ) : capacité à conduire le courant.
Unité : $S \cdot m^{-1}$ (S = siemens)

Loi de Kohlrausch

Chaque ion a une conductivité ionique molaire λ (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), qui quantifie sa capacité à conduire le courant (cette valeur dépend de sa charge, de sa taille, etc.).

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X]_i$$

Cette loi n'est valable que pour des concentrations très faibles. Plus la concentration de la solution est élevée, plus la différence entre sa conductivité réelle et la conductivité prévue par la loi de Kohlrausch sera importante.

La loi de Kohlrausch nous indique que la conductivité d'une solution, à une température donnée, est proportionnelle à la concentration des ions qu'elle contient (ceci est vrai tant que la concentration de la solution n'est pas trop élevée).

⚡ Conductivité ionique molaire à 25 °C

$$\lambda(Na^+) = 5,0 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda(Cl^-) = 7,6 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda(HO^-) = 19,8 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda(H_3O^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

⚡ Une solution de $(Na^+ + Cl^-)$ aura une conductivité :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$$

⚡ **Remarque importante** : Les concentrations doivent être exprimées en $mol \cdot m^{-3}$ car les λ s'expriment en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ($1 mol \cdot L^{-1} = 10^3 mol \cdot m^{-3}$).

Exercice 1 Conductivité de solutions

Remarque : l'eau pure contient des ions oxonium H_3O^+ et HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau. Mais leur concentration est tellement faible ($10^{-7} mol \cdot L^{-1}$ à 25 °C) qu'elle peut être négligée dans les situations présentées en TS.

Dosages par étalonnage

■ Dosage spectrophotométrique

Un dosage spectrophotométrique consiste à mesurer l'absorbance d'une solution contenant une espèce chimique colorée, à une longueur d'onde convenable (c'est-à-dire une longueur d'onde pour laquelle l'espèce absorbe le plus fortement possible) puis à en déduire sa concentration, grâce à la loi de Beer-Lambert.

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution d'une espèce colorée est proportionnelle à sa concentration.

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot c$$

ϵ_{λ} : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ .

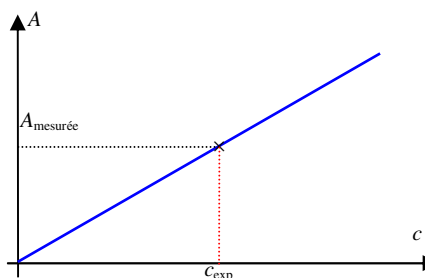
ℓ : largeur de solution traversée

c : concentration de la solution

Étapes d'un dosage

• Choisir une longueur d'onde adéquate (le maximum d'absorption de l'espèce dosée, s'il n'y a qu'une seule espèce colorée dans la solution à doser).

• À partir d'une gamme de solutions de concentration connue, tracer une droite d'étalonnage $A = f(c)$. Ne pas oublier de faire un blanc.



• Mesurer A pour la solution inconnue et en déduire sa concentration.

Principe d'un dosage spectrophotométrique

Exercice 2 Contrôle de qualité d'un vin

Exercice 3 Dosage de la vanilline

TP C4.1 : Dosage d'un colorant alimentaire

Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie

Problématique : Déterminer la concentration d'un sirop de grenadine en azorubine.

Technique(s) : utiliser un spectrophotomètre

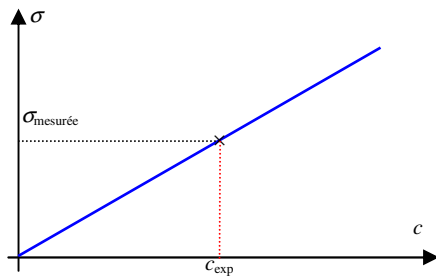
Démarche :

Résultats :

■ Dosage conductimétrique

On peut doser une solution ne contenant qu'un seul type de cations et qu'un seul type d'anions (par exemple, une solution de chlorure de sodium) par étalonnage, car la conductivité de la solution est proportionnelle à la concentration des ions qu'elle contient. Pour cela :

• Tracer une droite d'étalonnage grâce à des mesures de conductivité de solutions de concentration connue.



• On mesure σ pour la solution de concentration inconnue, et on en déduit c_{exp} par **lecture graphique**.

Même principe que le dosage spectrophotométrique vu en 1^{ère} S (loi de Beer-Lambert).

Exercice 4 Dosage d'une solution physiologique

TP C4.2 : Salinité d'une eau de mer

Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique à l'aide de courbe d'étalonnage en utilisant la conductimétrie

Objectif : Déterminer la salinité d'une eau de mer

Démarche : Réaliser une droite d'étalonnage $\sigma = f(c)$ à partir de plusieurs solutions de $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ de concentration connue, obtenues par dilution d'une solution de référence. Mesurer la conductivité d'une eau de mer suffisamment diluée pour que sa concentration soit compatible avec le graphique tracé.

Résultats : mesure de la conductivité de l'eau de mer diluée. Par lecture graphique, déduction de sa concentration. Multiplication par le facteur de dilution pour en déduire la concentration réelle de cette eau de mer.

Utilisation d'un conductimètre

Un conductimètre mesure la *conductance* G d'une solution.

La conductance G d'une solution est proportionnelle à sa conductivité σ , ces deux grandeurs étant liées par une constante de proportionnalité, appelée *constante de cellule*, qui dépend de la cellule conductimétrique avec laquelle on fait la mesure.

Lorsqu'on étalonne un conductimètre, on indique à cet appareil quelle est la valeur de la constante de cellule.

Un conductimètre non étalonné affichera une valeur de conductivité qui sera toujours proportionnelle à la conductivité réelle de la solution.

Lorsqu'on réalise une droite d'étalonnage pour un dosage conductimétrique, il n'est donc *pas nécessaire* d'étalonner le conductimètre lui-même.

Généralité sur les titrages directs

Un titrage direct s'appuie sur une réaction de titrage pour laquelle on peut savoir directement et instantanément quand est-ce que ses réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques (cf. *Repérer l'équivalence*).

Il existent d'autres titrages dit « indirects » qui sont utilisés lorsqu'un titrage direct n'est pas possible. Ils ne sont pas au programme.

Réaction de titrage

Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental

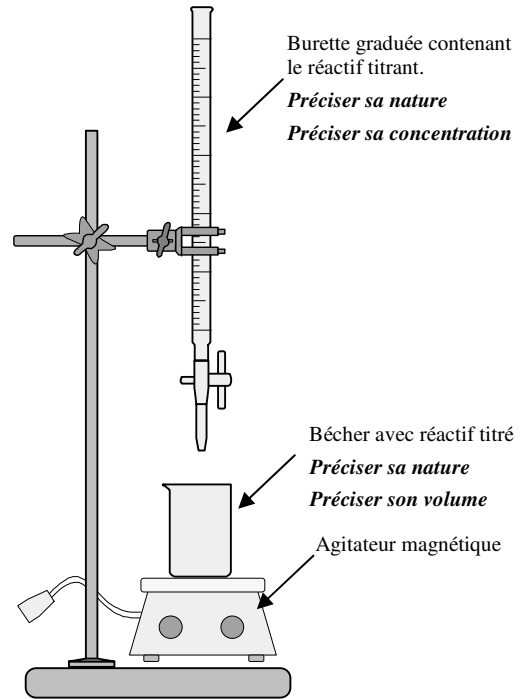
La réaction de titrage est la réaction entre le réactif **titré** (celui dont on cherche à connaître la concentration) et le réactif **titrant** (celui dont on connaît la concentration). Elle doit être :

- **Rapide** (sinon, on ne sait pas quand arrêter l'ajout d'espèce titrante).
- **Totale** (sinon, on ne dosera pas toute l'espèce à titrer)
- **Spécifique** de l'espèce à titrer (si elle réagit avec l'espèce à titre et une autre espèce, on ne peut pas déterminer la quantité de matière de l'espèce à titrer).
- **L'équivalence doit être repérable** (sinon on ne sait pas quand on est arrivé aux proportions stœchiométriques).

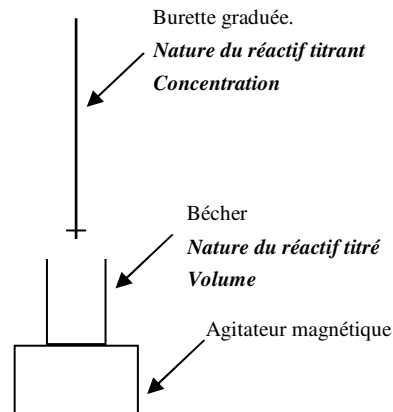
Powerpoint titrage

Montage expérimental

Pour réaliser un titrage direct, on utilise toujours le montage suivant :



En exercice ou en TP, on peut représenter un schéma simplifié lorsque il est demandé (en exercice) ou systématiquement (en TP).



L'équivalence

Définition

L'**équivalence** est atteinte lorsqu'on a introduit les réactifs titrants et les réactifs titrés en **proportion stœchiométrique**.

Relation à l'équivalence

Connaissant la réaction de titrage et la quantité de réactif titrant introduite, on en déduit la quantité de réactif titré.

Si la réaction est : $aA + bB \rightarrow cC$, à l'équivalence :

$$\frac{n_{A,\text{initiale}}}{a} = \frac{n_{B,\text{équivalence}}}{b}$$

Remarque : dans de cas d'une réaction entre un acide et une base, la proportion stœchiométrique est atteinte lorsque les deux réactifs ont été introduits en même quantité. Mais ce n'est pas nécessairement le cas pour tous les titrages. Il faut donc connaître l'équation de la réaction de titrage.

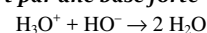
Exercice 5 Teneur en SO_2 d'un vin

Titrage acido-basique

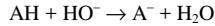
Réaction de titrage acido-basique

Que l'on titre un acide par une base ou l'inverse, la réaction de titrage est toujours une réaction acido-basique (d'où le nom du titrage).

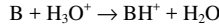
Titrage d'un acide fort par une base forte



Titration d'un acide faible par une base forte



Titration d'une base faible par un acide fort



Remarque : on ne dose pas un acide faible par une base faible, ou réciproquement, car la réaction ne serait pas nécessairement totale.

Repérer l'équivalence

Dans un titrage acide/base, l'équivalence peut être repérée par :

- Un **changement de couleur** d'un indicateur coloré bien choisi : **sa zone de virage doit inclure le pH à l'équivalence**. Titration colorimétrique
- Un **saut de pH** (cf. § suivant).

Cette liste n'est pas exhaustive (voir *Titration conductimétrique* pour une autre méthode).

[Simulation de dosage](#)

TP C4.3 : Titration de l'acide chlorhydrique par la soude

Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage (suivi colorimétrique et pH-métrie).

Objectif : Déterminer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique

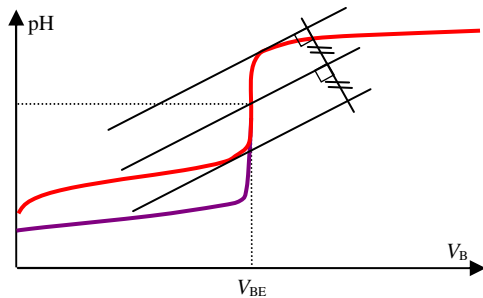
Démarche : On ajoute de la soude mL par mL en mesurant le pH. On trace le graphique $pH = f(V_B)$, par la méthode des tangentes on détermine le volume de soude ajouté à l'équivalence. On en déduit la concentration initiale d'acide chlorhydrique

Courbes de pH

Dosage d'un acide par une base forte

Évolution du pH lors du dosage d'un **acide faible** ou d'un **acide fort** par une **base forte**.

À l'équivalence, le pH vaut 7 si l'acide est fort. Il est supérieur à 7 si l'acide est faible.



Relation à l'équivalence : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

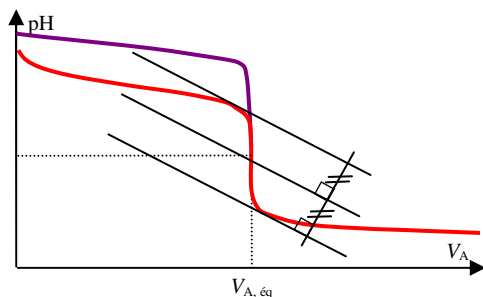
- C_A : concentration de l'acide (réactif titré)
- V_A : volume d'acide dosé
- C_B : concentration de la base (réactif titrant)
- V_{BE} : volume de base ajouté à l'équivalence

Dosage d'une base par un acide fort

Pour le dosage d'une base par un acide, les courbes sont symétriques.

Évolution du pH lors du dosage d'une **base faible** ou d'une **base forte** par un **acide fort**.

À l'équivalence, le pH vaut 7 si la base est forte. Il est inférieur à 7 si la base est faible.



Relation à l'équivalence : $C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B$

- C_A : concentration de l'acide (réactif titrant)

- V_{AE} : volume d'acide à l'équivalence
- C_B : concentration de la base (réactif titré)
- V_{BE} : volume de base dosé

Méthode des tangentes

- Tracer 2 tangentes à la courbe avant et après l'équivalence.
- Tracer une parallèle à ces 2 tangentes, équidistante des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence.

Méthode de la dérivée

Si la dérivée du pH en fonction de V_B est donnée, l'équivalence est repérée par le maximum de cette dérivée (ou le minimum s'il s'agit d'un dosage d'une base par un acide).

Exercice 6 : L'acide lactique

Exercice 7 : Test d'effort d'un cheval

Exercice 8 : Titration d'un comprimé d'ibuprofène

Exercice 9 : Titration d'un comprimé d'ibuprofène (bis)

Titration conductimétrique

Réaction de titrage conductimétrique

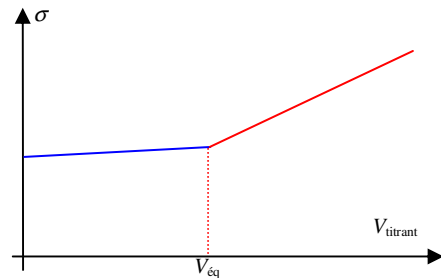
Interpréter un changement de pente dans un titrage conductimétrique

La réaction de titrage d'un titrage conductimétrique doit impliquer une réaction faisant apparaître et/ou disparaître des ions.

Exemple : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$. Les ions HO^- disparaissent et les ions A^- apparaissent.

Repérer l'équivalence

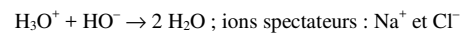
Si le réactif titrant est beaucoup plus concentré que le réactif titré, on obtiendra le graphique $\sigma = f(V_{titrant})$ sous forme de segment de droite :



La droite avant l'équivalence peut être croissante ou décroissante : cela dépend de la réaction de titrage et de la conductivité des ions présents lors du titrage (y compris des ions spectateurs).

Il faut savoir expliquer le changement de pente à l'équivalence, connaissant la conductivité ionique molaire des ions présents, dans le cas où la variation du volume de la solution titrée est négligeable (autrement dit, la solution titrante doit être beaucoup plus concentrée).

Exemple : Titration de l'acide chlorhydrique (H_3O^+) par la soude ($Na^+ + HO^-$)



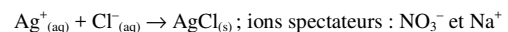
Avant l'équivalence :

Chaque ion H_3O^+ consommé par la réaction de titrage est remplacé par un ion Na^+ . Or, $\lambda(H_3O^+) > \lambda(Na^+)$, donc la conductivité diminue.

Après l'équivalence :

On ne fait qu'ajouter des ions HO^- et Na^+ , donc la conductivité augmente.

Exemple : Titration du chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) par le nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$)




Avant l'équivalence :

Chaque ion Cl^- consommé par la réaction de titrage est remplacé par un ion NO_3^- . Or, $\lambda(Cl^-) \approx \lambda(NO_3^-)$, donc la conductivité n'évolue presque pas.

Après l'équivalence :

On ne fait qu'ajouter des ions Ag^+ et NO_3^- , donc la conductivité augmente.

TP C4.4 : Titrage conductimétrique

 *Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage (suivi d'une grandeur physique)*

Objectif : Déterminer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique par titrage avec de la soude, avec suivi conductimétrique.

Démarche : Mesurer σ de la solution titrée (acide chlorhydrique) tout au long du dosage par la solution titrante (soude). Tracer du graphique $\sigma = f(V_B)$. Détermination graphique de l'équivalence et calcul de la concentration de l'acide chlorhydrique.

 [Évolution de la conductivité lors d'un dosage](#)

Exercice 10  *Contrôle de qualité d'un lait*

Exercice 9  *Dosage de l'acide ascorbique*