

Animation

1. dosage conductimétrique, pHmétrique, courbes pHmétriques (M Gastebois)
2. Réalisation d'un titrage conductimétrique (Animation de l'académie de Marseille)
3. Réalisation d'un titrage d'oxydo-réduction (Animation de l'académie de Marseille)
4. Réalisation d'un titrage pH-métrique (Animation de l'académie de Marseille)
5. La méthode des tangentes (Animation du site theobromine.uchini.be)
6. dosage direct colorimétrique

Table des matières

I) les différents types de dosage par étalonnage

- 1) définition d'un dosage par étalonnage
- 2) dosage avec un conductimètre
- 3) dosage par un spectrophotomètre

II) dosage par titrage direct

- 1) définition d'un titrage direct
- 2) équivalence d'un titrage

III) Détermination expérimentale de l'équivalence

- 1) titrage conductimétrique
- 2) titrage pHmétrique
- 3) titrage colorimétrique

Programme officiel

I) les différents types de dosage par étalonnage

1) définition d'un dosage par étalonnage

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution en comparant une grandeur physique (conductance, absorbance, tension électrique) de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons (solution dont on connaît avec précision la grandeur physique).

On étudiera 2 types de dosage par étalonnage:

- dosage conductimétrique
- dosage spectrophotométrique

2) dosage avec un conductimètre

Quelle est la relation entre la conductivité et la concentration ionique?

Loi de Kohlrausch: la conductivité σ d'une solution ionique diluée est proportionnelle à la concentration molaire ionique C en soluté apporté:

$$\sigma = k.C$$

Unité légale: σ (S.m⁻¹); k (S.m².mol⁻¹); C (mol.m⁻³).

Voir l'excellent TP (académie de Grenoble)

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Comment déterminer la concentration en chlorure de sodium dans le sérum physiologique sachant que l'on dispose

de solution étalon de chlorure de sodium de concentration connue et d'un conductimètre?

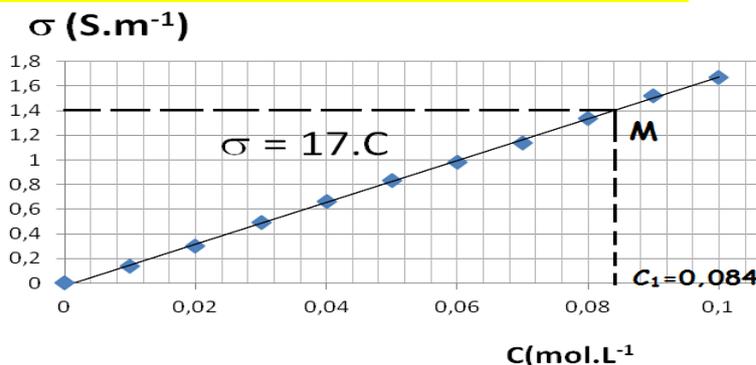
1. on mesure la conductivité de chaque solution étalon

$C \times 10^{-2}$ (mol/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
σ (S.m ⁻¹)	0	0.14	0.30	0.49	0.66	0.83	0.98	1.14	1.34	1.52	1.67

2. on trace la courbe représentant la conductivité σ (S.m⁻¹) en fonction de la concentration C des solutions étalons.

3. on mesure la conductivité σ_1 de la solution de concentration C_1 inconnue. Par exemple $\sigma_1 = 1,4$ S.m⁻¹.

4. on détermine graphiquement (ou à l'aide de l'équation $\sigma = 17.C$) l'abscisse C_1 du point M d'ordonnée σ_1 . $C_1 = 0,084$ mol.L⁻¹.



Quelle est la relation entre la conductivité et la concentration ionique?

Loi de Kohlrausch: la conductivité σ d'une solution ionique diluée est proportionnelle à la concentration molaire ionique C en soluté apporté:

$$\sigma = k.C$$

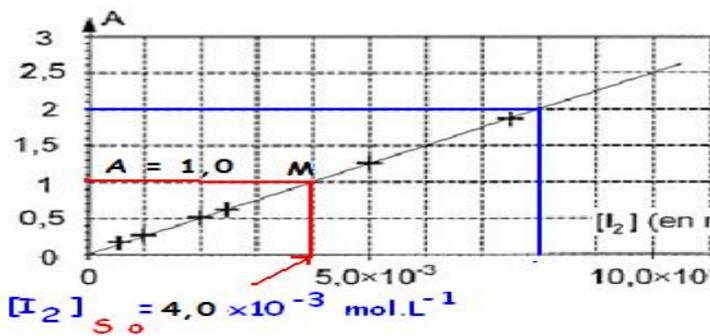
Unité légale: σ (S.m⁻¹); k (S.m².mol⁻¹); C (mol.m⁻³).

3) dosage par un spectrophotomètre

Le Lugol (composition : eau iodée) est un antiseptique couramment utilisé. Pour déterminer la concentration en diiode de la solution de Lugol par spectrophotométrie procéder de la manière suivante:

1. déterminer l'absorbance de 6 solutions étalons de diiode de concentration connues (la mesure de l'absorbance A de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV visible réglé à la longueur d'onde $\lambda = 500$ nm. Le spectrophotomètre utilisé admet une gamme de mesures pour l'absorbance de $A_0 = 0$ à $A_{max} = 2,00$. Parmi les espèces chimiques présentes le diiode est la seule espèce qui absorbe à 500 nm).

2. tracer la courbe d'étalonnage $A = f([I_2])$



$$n(A)_{\text{initiale}} - a \cdot x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = \frac{n(A)_{\text{initiale}}}{a}$$

$$n(B)_{\text{versé, équivalence}} - b \cdot x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = \frac{n(B)_{\text{versé, équivalence}}}{b}$$

$$\frac{n(A)_{\text{initiale}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{versé, équivalence}}}{b}$$

3. mesurer l'absorbance de la solution de Lugol de concentration inconnue : $A_{S_0} = 1,00$.

4. déterminer graphiquement (ou avec l'équation de la droite) la valeur de la concentration inconnue.

Elle correspond à l'abscisse $[I_2]_{S_0}$ du point M d'ordonnée $A = 1,0$:

$$[I_2]_{S_0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Quelle est la relation entre l'absorbance et la concentration du soluté qui colore la réaction?

Loi de Beer Lambert : pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution colorée est **proportionnelle** à la concentration C de l'**espèce colorante** :

$$A = k \cdot C$$

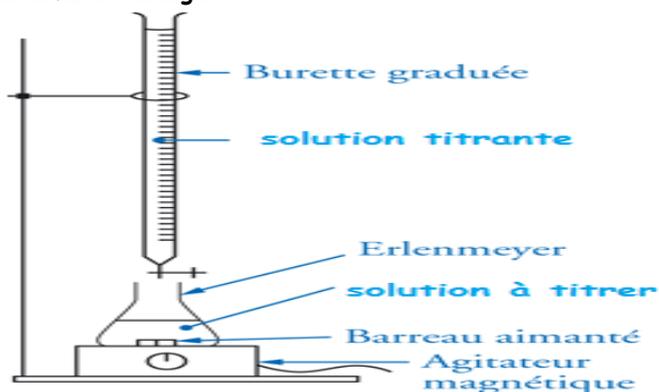
Unité : A (sans unité), C (mol.L^{-1}), k (L.mol^{-1})

II) dosage par titrage direct

1) définition d'un dosage par titrage direct

Le dosage par titrage direct met en jeu une réaction chimique entre un **réactif titrant** et le réactif dont on veut déterminer la concentration (le **réactif titré**). Une réaction de titrage direct doit être **rapide et totale**.

Schéma de dosage



On distingue 3 types de dosage par titrage direct :

- dosage pHmétrique
- dosage conductimétrique
- dosage colorimétrique

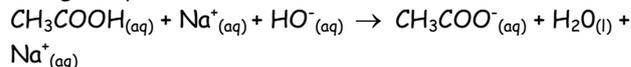
2) équivalence d'un titrage

Lorsque le réactif titrant versé et le réactif titré, présent dans l'erlenmeyer, sont en **proportions stœchiométriques** et **ont entièrement réagi**, on se trouve à l'**équivalence du titrage**. On peut déterminer la concentration de la solution à titrer :



À l'équivalence :

Exemple : on dose l'acide éthanóique présent dans un vinaigre avec de l'hydroxyde de sodium. La réaction de dosage, rapide et totale, est :



À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques on peut calculer la concentration en réactif à titrer :

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{initiale}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versée à l'équivalence}}}{1}$$

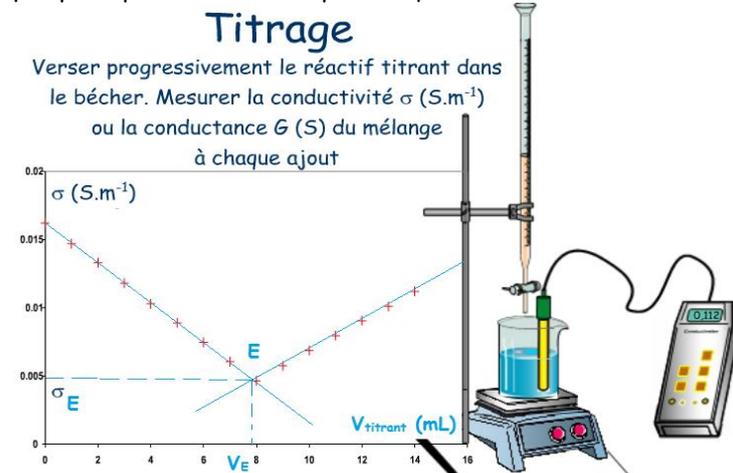
$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot V(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = [\text{HO}^-] \cdot V(\text{HO}^-)_{\text{versé à l'équivalence}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{[\text{HO}^-] \cdot V(\text{HO}^-)_{\text{versé à l'équivalence}}}{V(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$$

III) Détermination expérimentale de l'équivalence

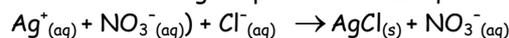
1) titrage conductimétrique

Cliquer sur l'animation [Réalisation d'un titrage conductimétrique \(Animation de l'académie de Marseille\)](#). A quel point particulier correspond l'équivalence?



Au cours d'un dosage direct conductimétrique, la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ présente 2 droites. Le point d'intersection de ces 2 droites est le **point équivalent E** (V_E, σ_E). Un titrage conductimétrique est utilisé dans le cas où la **concentration des espèces ioniques varie au cours du dosage**.

Exemple : on dose les ions chlorure présent dans le lait par les ions argent d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$). On obtient une courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ similaire à celle obtenue sur la figure précédente. L'équation de dosage :



Expliquer la forme de la courbe.

La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-] + \lambda(NO_3^-) \cdot [NO_3^-] + \lambda(Ag^+) \cdot [Ag^+]$$

Avant l'équivalence : Les ions chlorures sont consommés, leur concentration diminue. La concentration en ions argent est quasi nulle. La concentration en ions nitrate augmente. A chaque fois qu'un ion chlorure réagit, un ion nitrate tombe dans le bécher. C'est comme si un ion nitrate remplaçait un ion chlorure. Comme les ions chlorure ont une meilleure conductivité molaire ionique ($\lambda(Cl^-) > \lambda(NO_3^-)$), la conductivité diminue. On obtient une droite de pente négative.

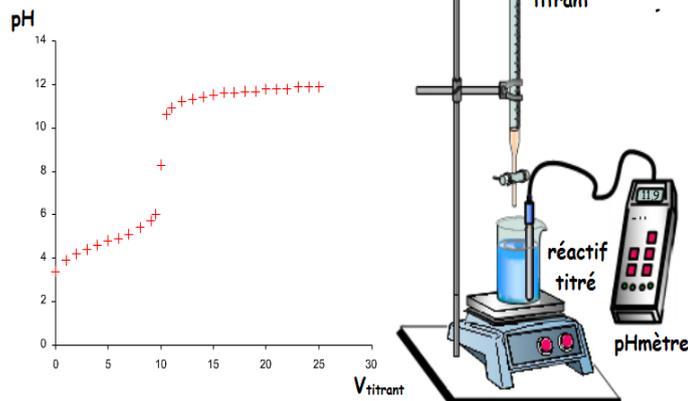
Après équivalence: Il n'y a plus d'ions chlorure. La concentration en ion argent et nitrate augmente, donc la conductivité augmente. On obtient une droite de pente positive. Le point d'intersection de ses 2 droites est le point équivalent E (V_E, σ_E)

2) titrage pHmétrique

Cliquer sur l'excellente animation [Réalisation d'un titrage pH-métrique \(Animation de l'académie de Marseille\)](#). Quel point particulier correspond à l'équivalence?

Titration

Verser progressivement le réactif titrant dans le bécher.

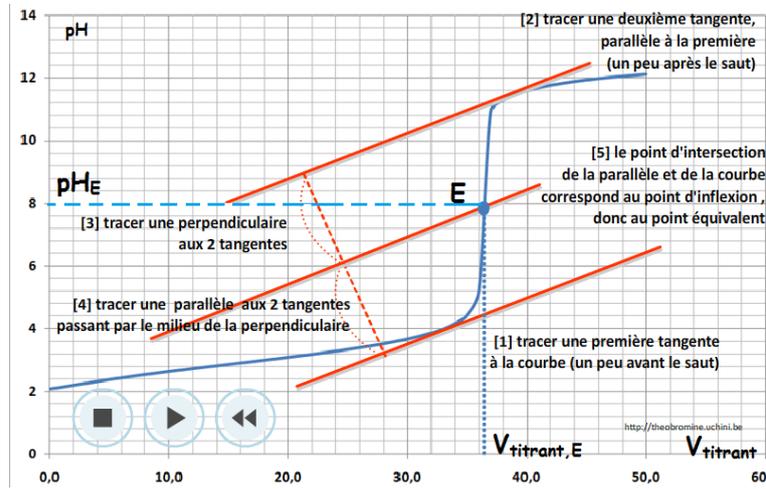


Lors d'un dosage pHmétrique on observe une brusque variation de pH à l'équivalence. La dérivée de la courbe $pH = f(V_{titrant})$ passe par un extremum. On réalise un titrage pHmétrique lorsque la réaction de dosage, rapide et totale, est une réaction acide-base.

Pour déterminer le point équivalent E ($V_{titrant,E}, pH_E$), on utilise 2 méthodes.

Méthode 1: méthode des tangentes clique sur l'animation.

- 1) tracer une première tangente à la courbe (un peu avant le saut de pH)
- 2) tracer une seconde tangente après le saut
- 3) tracer une perpendiculaire aux 2 tangentes
- 4) tracer une parallèle aux 2 tangentes passant par le milieu de la perpendiculaire
- 5) le point d'intersection de la parallèle et de la courbe correspond au point d'inflexion, donc au point équivalent E ($V_{titrant,E}, pH_E$),



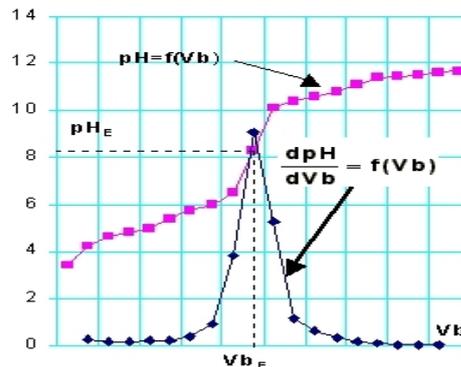
Méthode 2: tracer la courbe $\frac{dpH}{dV_{titrant}} = f(V_{titrant})$.

L'extrémum de cette courbe correspond au point d'inflexion c'est à dire à l'équivalence.

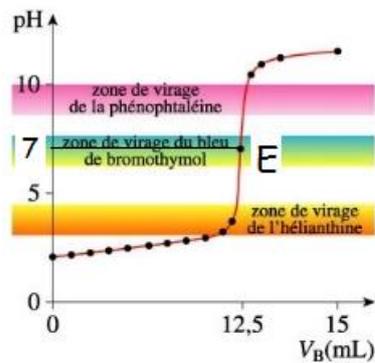
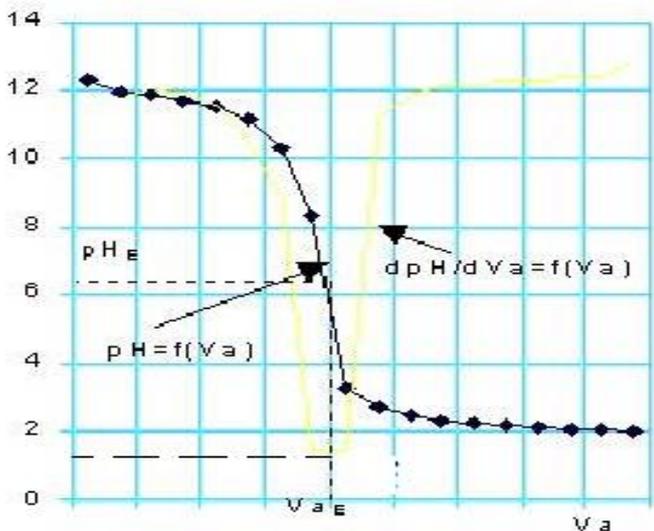
Cette courbe permet d'obtenir le volume versé à l'équivalence $V_{titrant,E}$

Remarque: le pH_E est déterminé avec la courbe $pH = f(V_{titrant})$.

Exemple 1: On dose un acide A par une base B. La courbe $dpH/dVb = f(Vb)$ passe par un maximum correspondant à l'équivalence



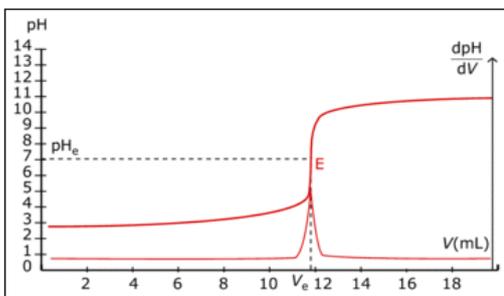
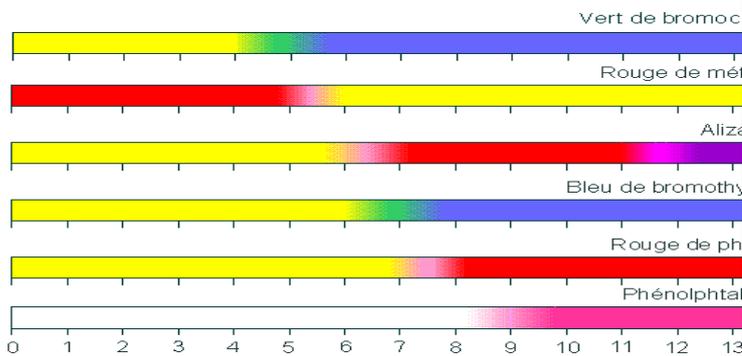
Exemple 2: on dose une base par un acide, la courbe $dpH/dVa = f(Va)$ passe par un minimum correspondant à l'équivalence.



3) dosage colorimétrique

Cliquer sur l'animation [dosage direct colorimétrique](#). Sur quel critère doit-on choisir un indicateur coloré pour effectuer un dosage direct colorimétrique?

On peut repérer l'équivalence à l'aide d'un **indicateur coloré**. Un indicateur coloré est un **couple acide base** dont les 2 espèces n'ont pas la même teinte. Il est nécessaire que la **zone de virage** de l'indicateur coloré **englobe le point équivalent** pour que la détermination de l'équivalence soit la plus précise possible.



Exemple : on effectue le dosage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium. On obtient la courbe

suivante :

Quel indicateur coloré faut-il utiliser ?

Réponse : le bleu de Bromothymol, car sa zone de virage englobe le $pH_E = 7$

Programme officiel

Agir

Défis du XXIème siècle

En quoi la science permet-elle de répondre aux défis rencontrés par l'Homme dans sa volonté de développement tout en préservant la planète ?

Contrôle de la qualité par dosage

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Dosages par étalonnage :</p> <ul style="list-style-type: none"> - spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ; - conductimétrie ; <p>explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.</p>	<p>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.</p>
<p>Dosages par titrage direct.</p> <p>Réaction support de titrage ; caractère quantitatif.</p> <p>Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.</p>	<p>Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.</p> <p>Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.</p>