

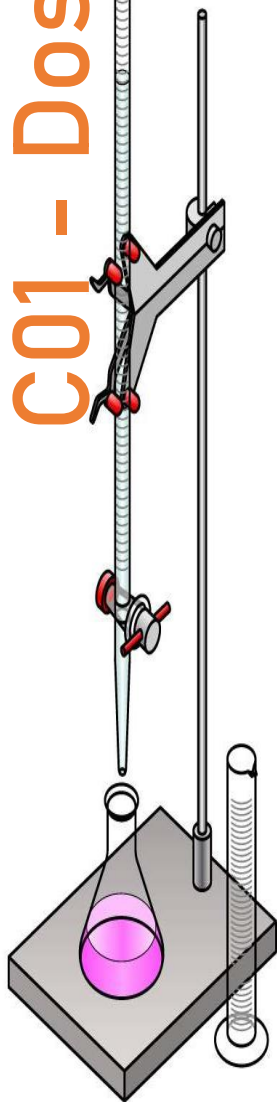
# Chapitre 1 – Dosages

## I – Les dosages par étalonnage

- 1 – Principe
- 2 – Etalonnage spectrophotométrique
- 3 – Etalonnage conductimétrique

## II – Les dosages par titrage

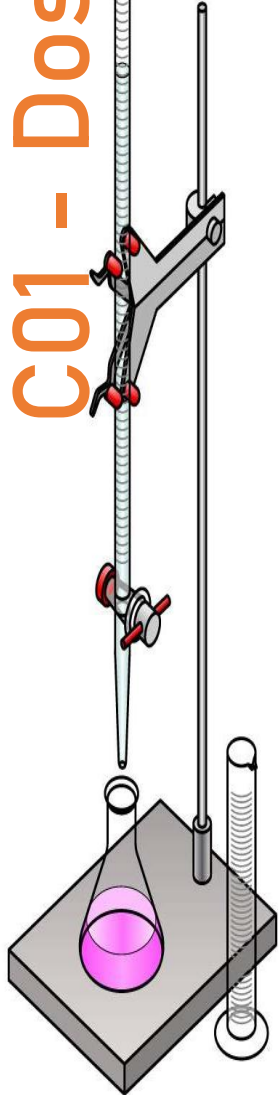
- 1 – Définition
- 2 – Titrage avec suivi colorimétrique
- 3 – Titrage avec suivi pH-métrique
- 4 – Titrage avec suivi conductimétrique



# Chapitre 1 - Dosages

## Dosage :

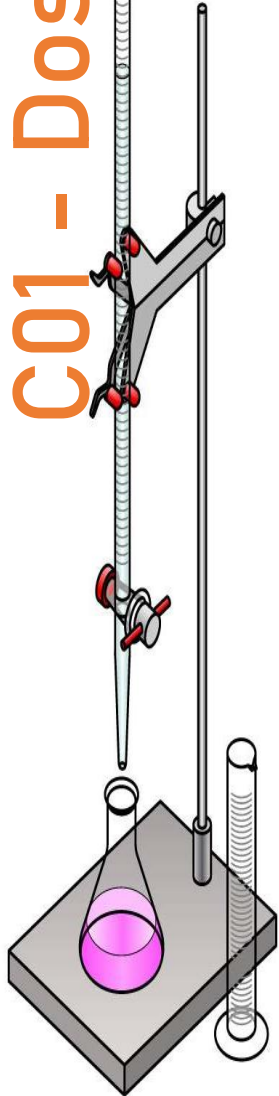
*C'est une méthode chimique permettant de déterminer une quantité de matière ou une masse de soluté présent dans une **solution inconnue***



# I – Les dosages par étalonnage

## 1 – Principe

- On dispose de quelques solutions de concentration connue dont on mesure avec précision une grandeur physique
- On connaît la relation entre la concentration et cette grandeur physique : **relation de proportionnalité**.  
On réalise ainsi la **gamme d'étalonnage**
- On mesure cette même grandeur physique dans la solution de concentration inconnue.
- Par **méthode graphique** ou en utilisant la proportionnalité, on en déduit la concentration de la solution inconnue



# I – Les dosages par étalonnage

## 1 – Principe

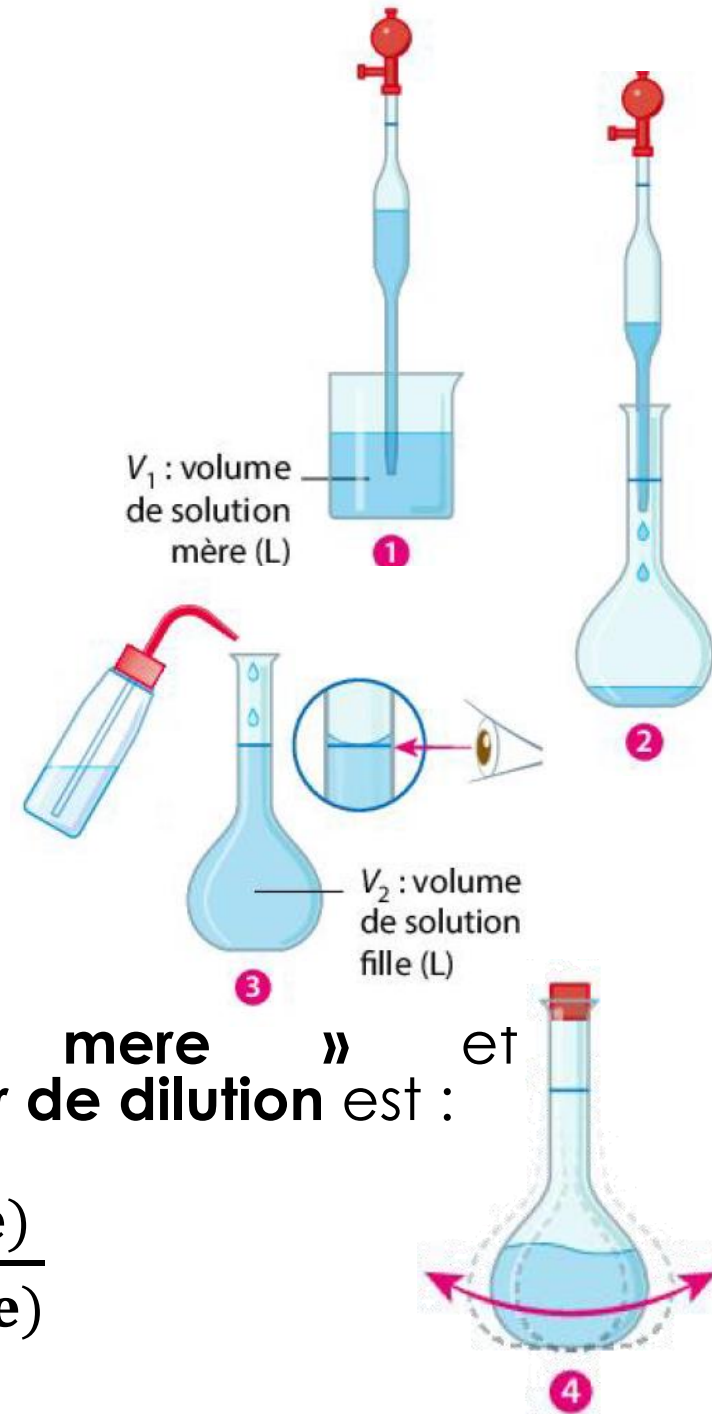
### Comment réaliser la gamme d'étalonnage ?

On dispose d'une solution concentrée permettant de préparer la gamme d'étalonnage **par dilution** !

- Prélever x mL de X (soluté), à l'aide d'une pipette jaugée.
- Verser dans une fiole jaugée de Y mL.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Agiter afin d'homogénéiser la solution.

La solution initiale est la « **solution mère** » et la solution finale est appelée « **solution fille** ». Le **facteur de dilution** est :

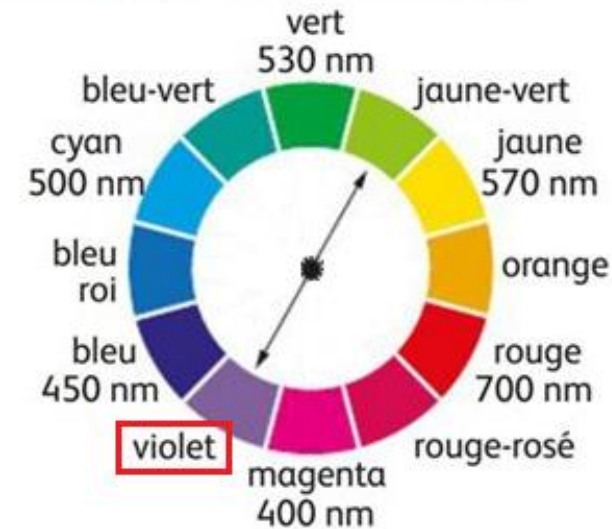
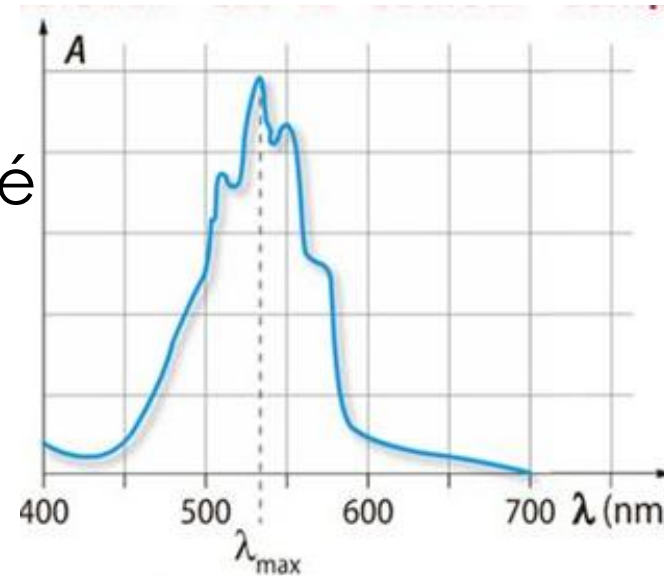
$$F = \frac{C_m(\text{mère})}{C_m(\text{fille})} = \frac{C(\text{mère})}{C(\text{fille})} = \frac{V(\text{fille})}{V(\text{mère})}$$



La grandeur physique mesurée est l'absorbance  $A$  (sans unité)

- L'absorbance est la capacité d'une solution à absorber les radiations lumineuses

- L'absorbance dépend de la longueur d'onde. On choisit donc une longueur d'onde où l'absorbance est maximale, notée  $\lambda_{\text{max}}$ , afin de réduire les incertitudes
- La couleur d'une solution est **complémentaire** de la couleur absorbée

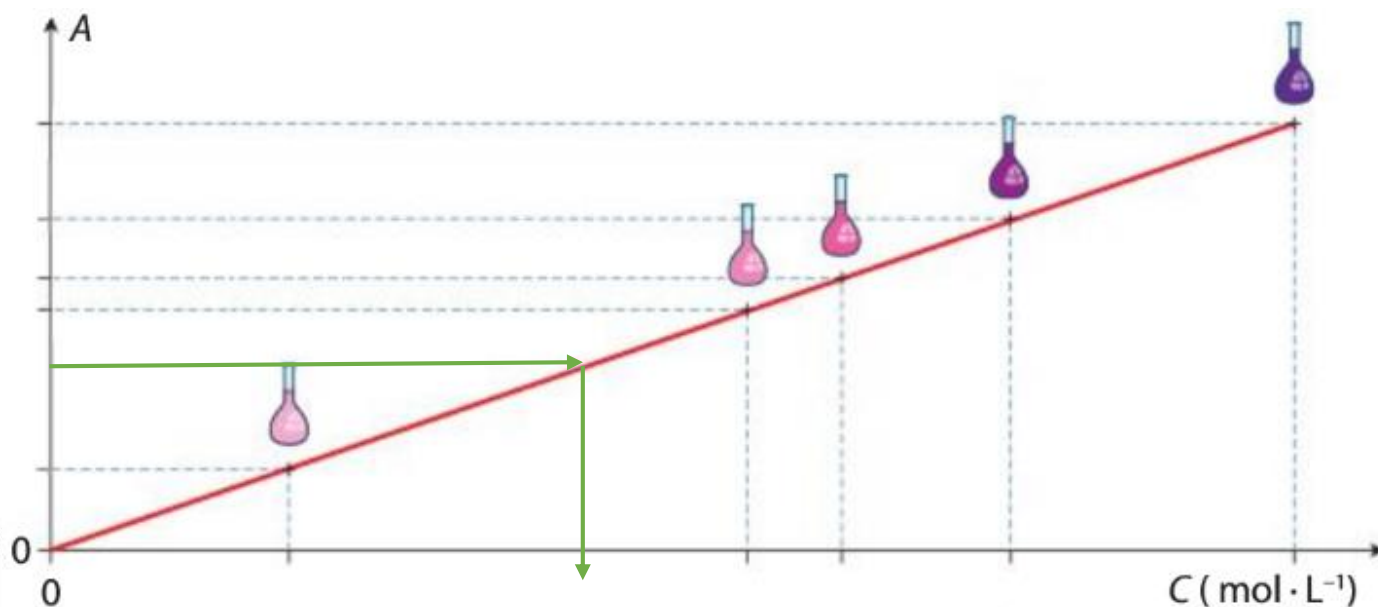


# I – Les dosages par étalonnage

## 2 – Etalonnage spectrophotométrique

On mesure l'absorbance de différentes solutions de concentrations connues (gamme d'étalonnage) afin d'obtenir la droite d'étalonnage.

Cette droite respecte la **loi de Beer-Lambert** :  $A = k \times c$



On mesure alors l'absorbance de la solution inconnue pour en déduire la concentration :

- Par méthode graphique : A partir de la valeur de l'absorbance et par **projection orthogonale**, on en déduit la valeur de C.
- Par le calcul : A partir de la loi de Beer-Lambert, on calcule la valeur **moyenne** de k pour ensuite calculer C.

# I – Les dosages par étalonnage

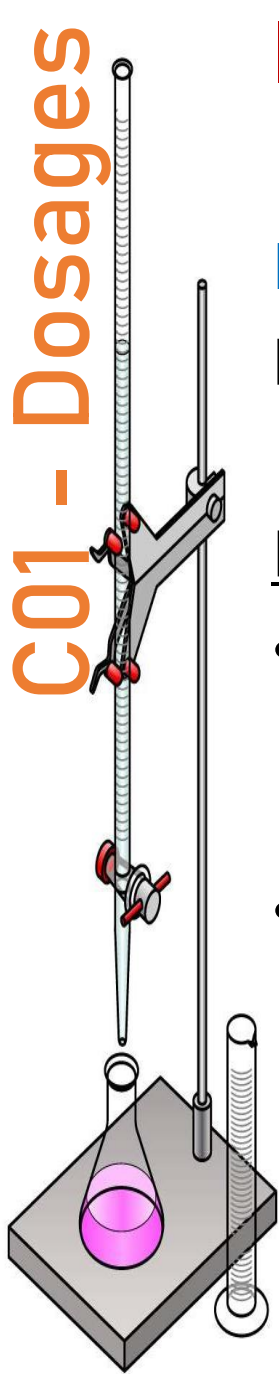
## 3 – Etalonnage conductimétrique

Réalisable uniquement sur les solution ioniques

La grandeur physique mesurée est la conductivité molaire  $\sigma$  ( $S.m^{-1}$ )

Rappels :

- La conductivité est la capacité d'une solution à conduire le courant électrique
- La conductivité dépend de la nature des ion présents en solution et de leurs concentrations

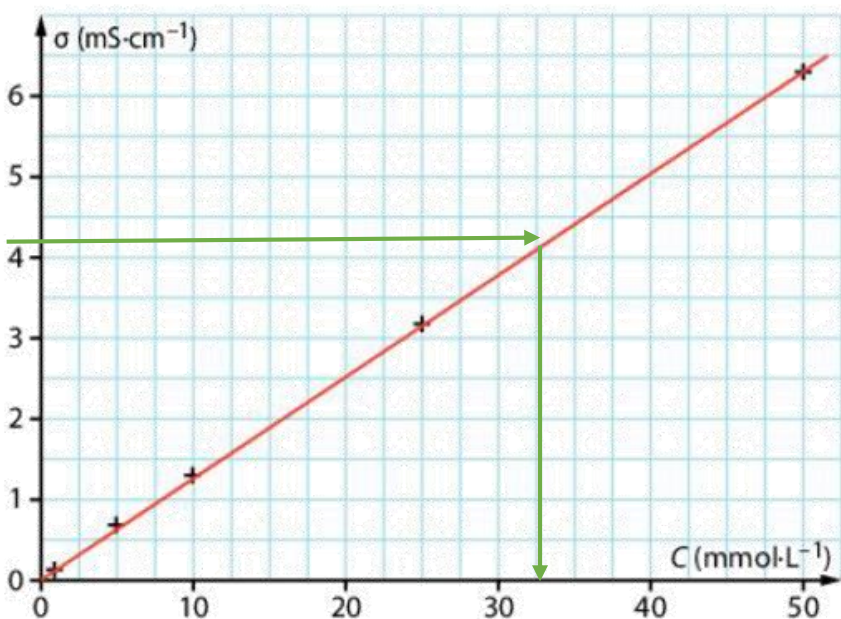


# I – Les dosages par étalonnage

## 3 – Etalonnage conductimétrique

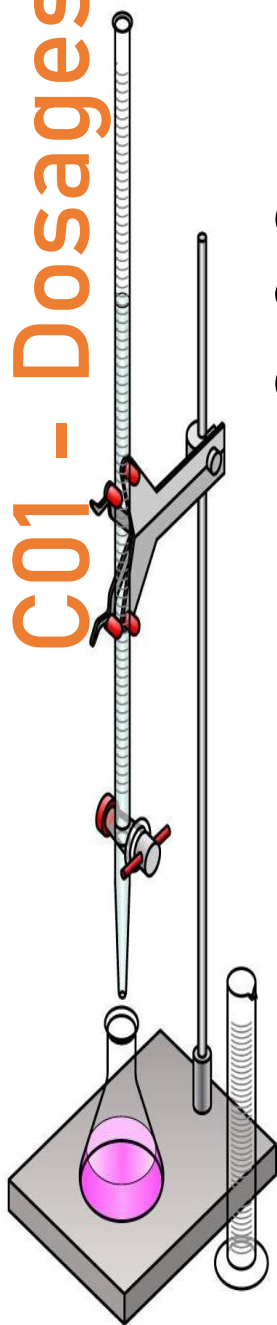
On mesure la conductivité de différentes solutions de concentrations connues (gamme d'étalonnage) afin d'obtenir la droite d'étalonnage.

Cette droite respecte la **loi de Kohlrausch** :  $\sigma = k \times c$



On mesure alors la conductivité de la solution inconnue pour en déduire la concentration :

- Par méthode graphique : A partir de la valeur de conductivité et par **projection orthogonale**, on en déduit la valeur de  $C$ .
- Par le calcul : A partir de la loi de Kohlrausch, on calcule la valeur **moyenne** de  $k$  pour ensuite calculer  $C$ .



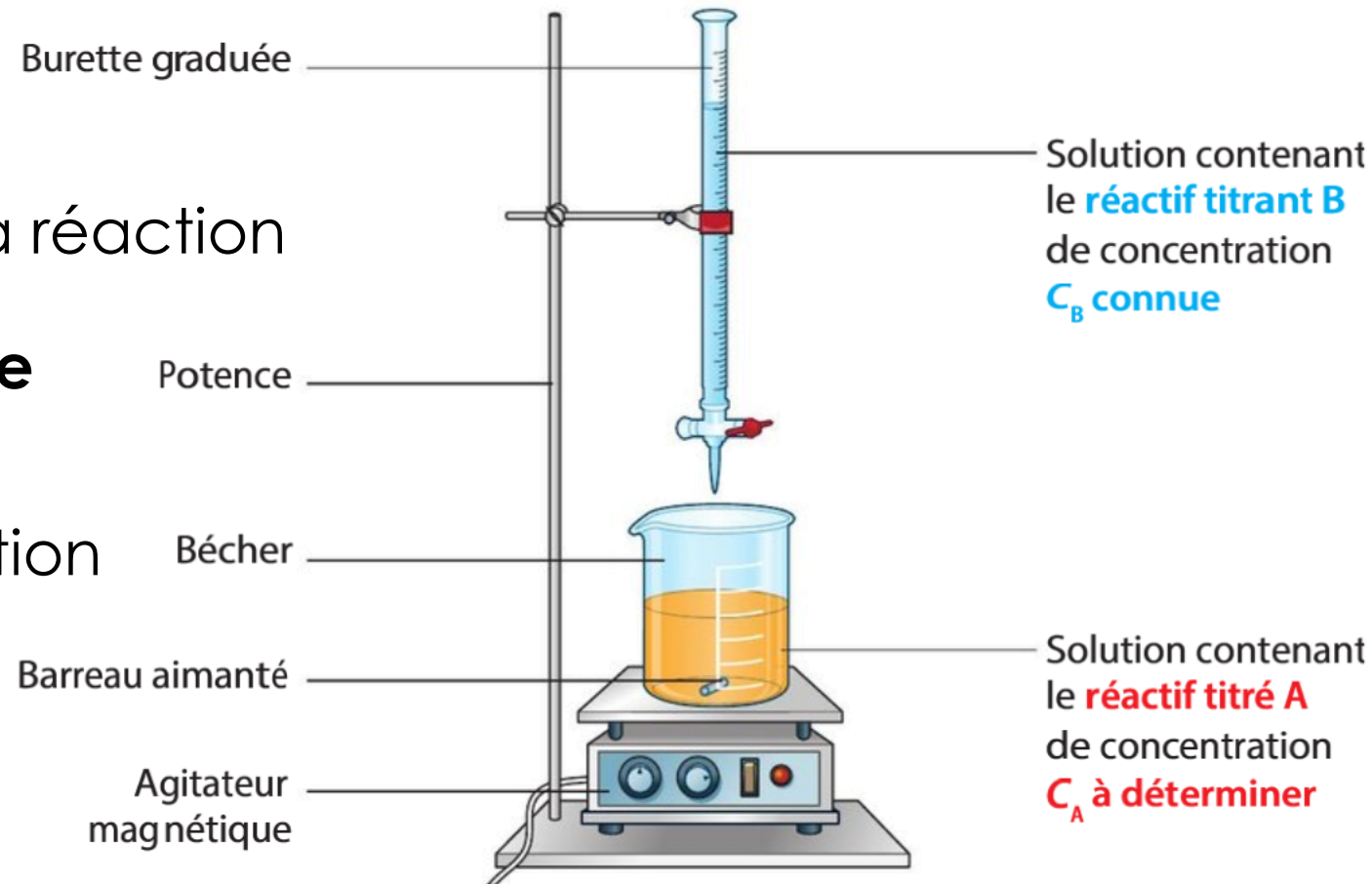
## II – Les dosages par titrage

### 1 – Définition

- On dispose d'une solution de concentration connue (**solution titrante**), que l'on fait réagir avec la solution inconnue (**solution titrée**). La réaction doit être rapide, totale et unique.

- On utilise l'équation de la réaction pour déterminer la relation à l'équivalence

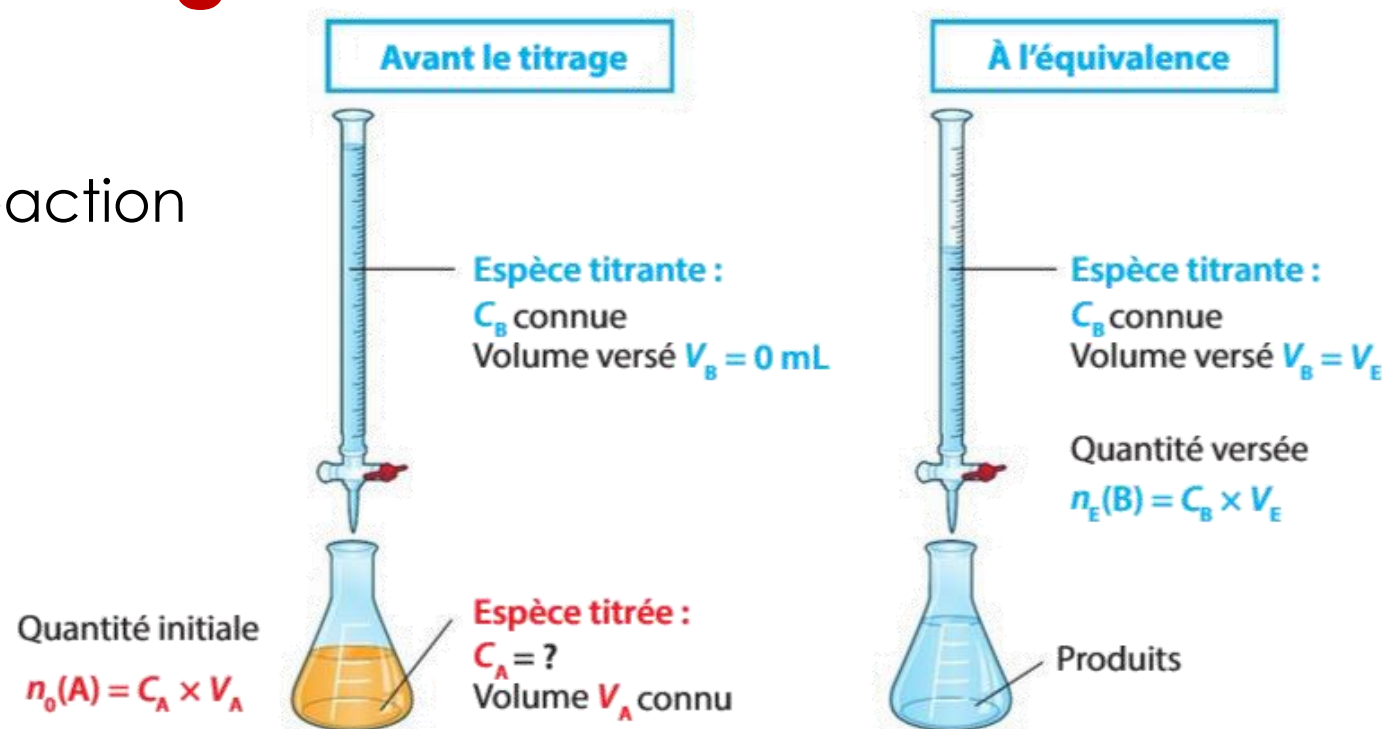
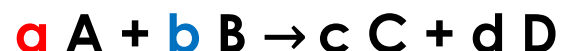
- On calcule la concentration de la solution inconnue



# II – Les dosages par titrage

## 1 – Définition

L'équation support de la réaction de titrage s'écrit :



A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

La **relation à l'équivalence** du titrage s'écrit :

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

soit

$$\frac{\mathbf{C_A} \times \mathbf{V_A}}{\mathbf{a}} = \frac{\mathbf{C_B} \times \mathbf{V_E}}{\mathbf{b}}$$

## II – Les dosages par titrage

### 1 – Définition

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

La **relation à l'équivalence** du titrage s'écrit :

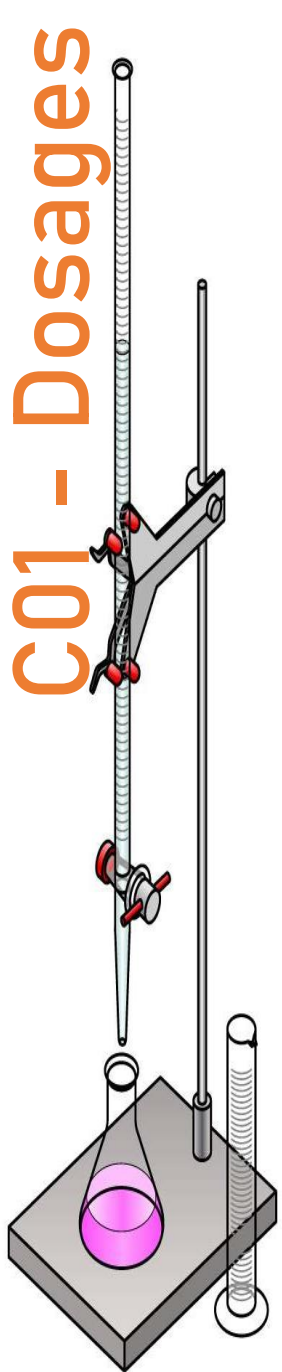
$$x_E = \frac{n_0(\text{A})}{a} = \frac{n_0(\text{B})}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$$

$V_A$  est la prise d'essai, à la pipette → **connu**

$C_B$  est la concentration de la solution titrante → **connue**

$V_E$  est le volume de solution titrante versé à l'équivalence → **à déterminer pour calculer  $C_A$**

Pour déterminer le volume équivalent, on dispose de **différents suivis** selon la réaction de titrage



## II – Les dosages par titrage

### 2 – Titrage avec suivi colorimétrique

On repère l'équivalence par un changement de couleur.

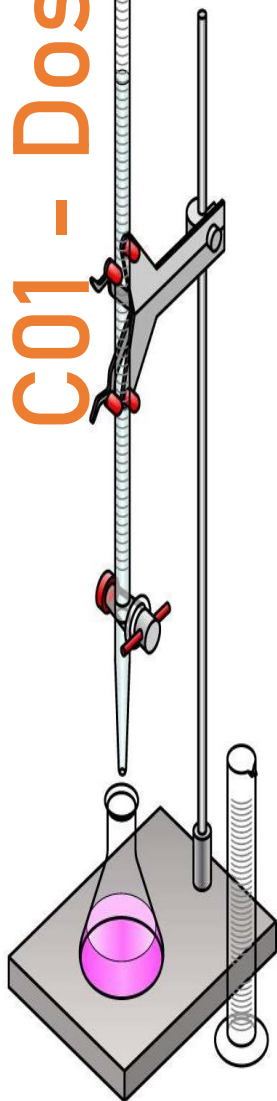
A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

A l'équivalence, on a donc un changement de réactif limitant :

- Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant
- Après l'équivalence, le réactif titré est limitant

**Si l'une des espèce est colorée, la solution va donc changer de couleur à l'équivalence.**

On pourra également utiliser **un indicateur coloré** qui permettra à la solution de changer de couleur à l'équivalence.



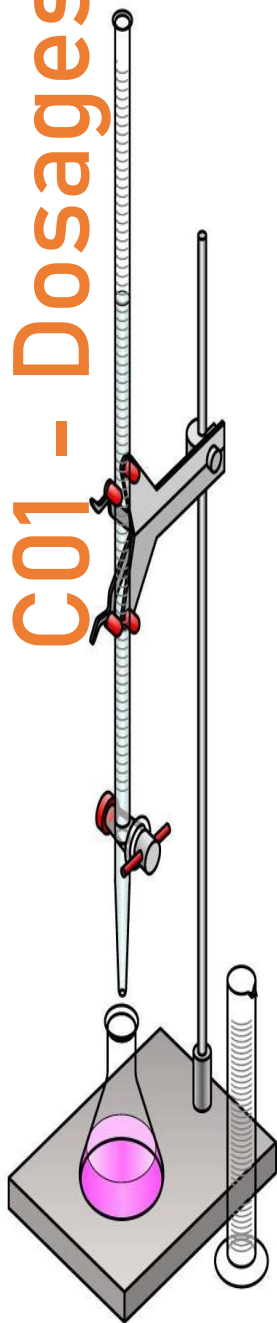
## II – Les dosages par titrage

### 3 – Titrage avec suivi conductimétrique

On repère l'équivalence par une variation de conductivité.

L'équivalence marque un changement « brutal » de la composition de la solution : les espèces chimiques sont différentes, donc la conductivité change.

Après l'équivalence, la réaction chimique ne se produit plus (espèce titrée épuisée), donc chaque ajout de solution titrante produit une augmentation de la conductivité



## II – Les dosages par titrage

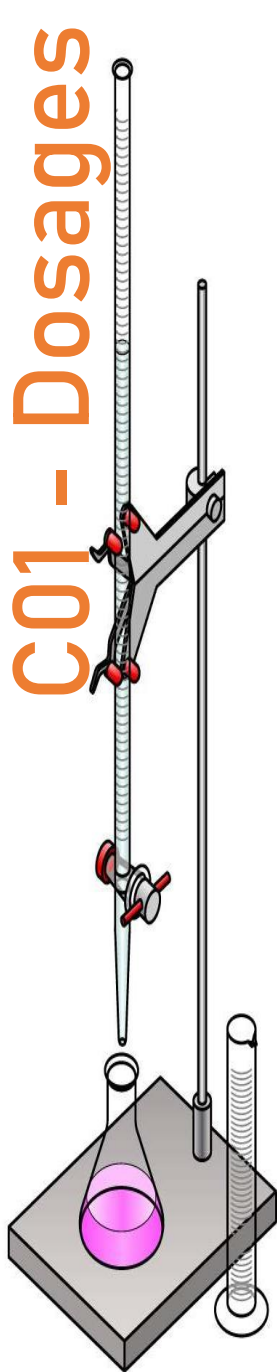
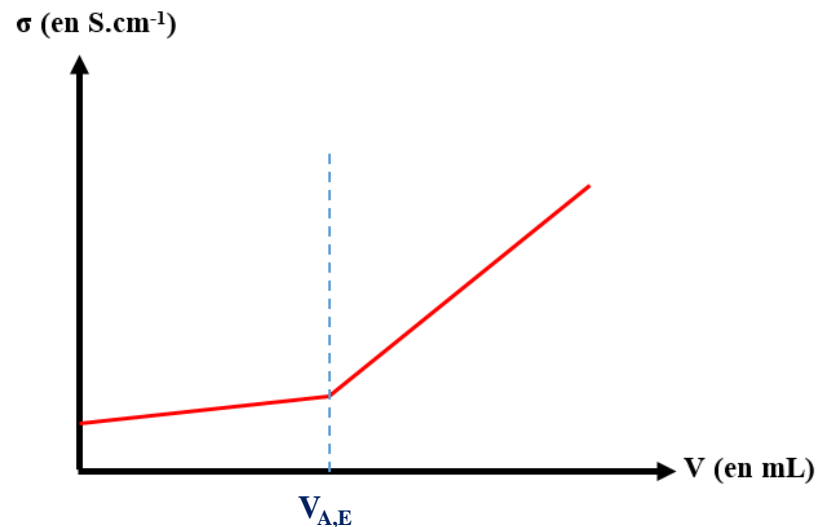
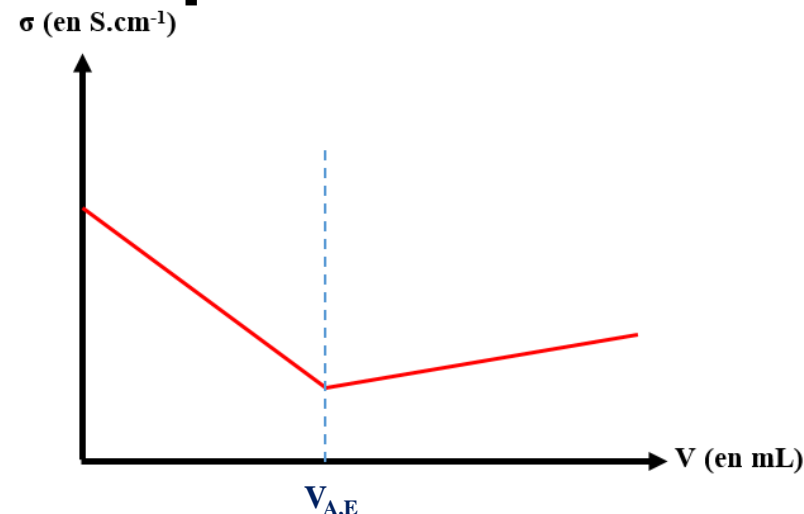
### 3 – Titrage avec suivi conductimétrique

On a vu précédemment que la conductivité est proportionnelle à la concentration.

- Avant l'équivalence, la conductivité varie linéairement en fonction du volume. Selon les espèces elle peut augmenter ou diminuer.

- Après l'équivalence, la conductivité augmente car des ions s'ajoutent.

**On repère  $V_E$  au changement de pente dans la courbe.**



## II – Les dosages par titrage

### 3 – Titrage avec suivi conductimétrique

*Comment justifier l'évolution des courbes ?*

**Loi de Kohlrausch** :  $\sigma = \sum [X_i] \times \lambda_i$

$\lambda_i$  est la conductivité molaire ionique de chaque espèce

Avant l'équivalence : à chaque ajout solution titrante dans la milieu réactionnel :

→ disparition de l'espèce titrée pour former un produit

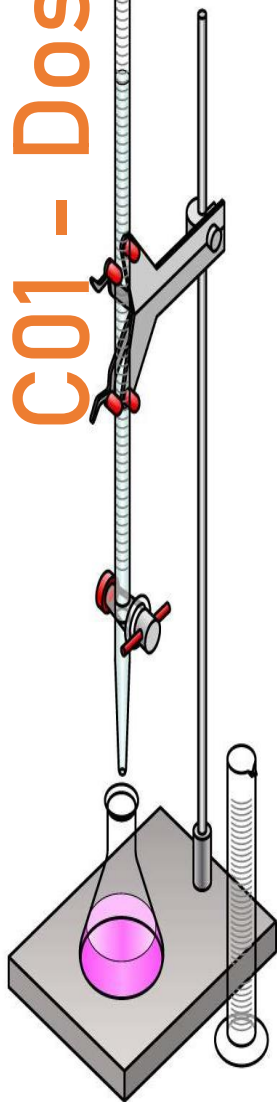
→ Ajout d'un ion spectateur

**Selon les valeurs de conductivité molaire ionique de chaque espèce, la conductivité de la solution augmente ou diminue**

Après l'équivalence : les ajouts de solution titrante continuent mais la réaction ne se produit plus

→ Ajout d'ions spectateurs

**La conductivité de la solution augmente**



## II – Les dosages par titrage

### 4 – Titration avec suivi pH-métrique

On repère l'équivalence par une brusque variation du pH

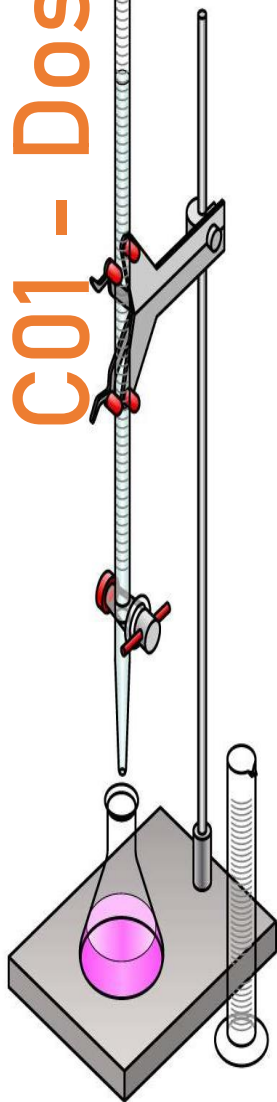
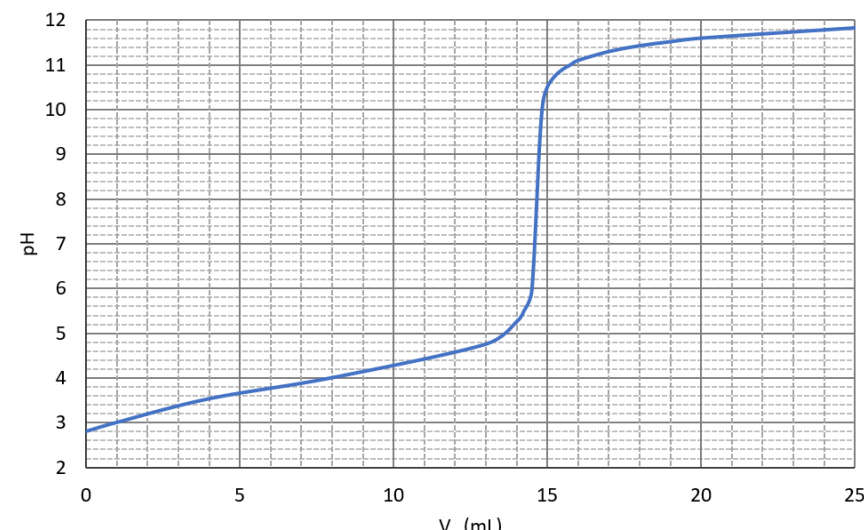
Lors de certaines réactions (acidobasiques, dans quelques semaines...) le changement de réactif limitant s'accompagne d'une variation importante du pH de la solution.

On mesure ainsi le pH dans le mélange contenant la solution titrée à chaque ajout de solution titrante.

Avant l'équivalence le pH varie peu

A l'équivalence on observe un **saut de pH**

Après l'équivalence, le pH varie peu

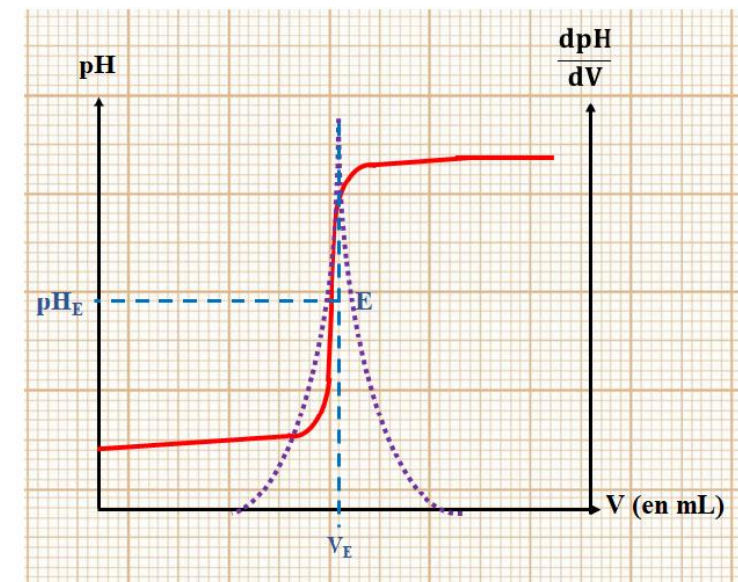
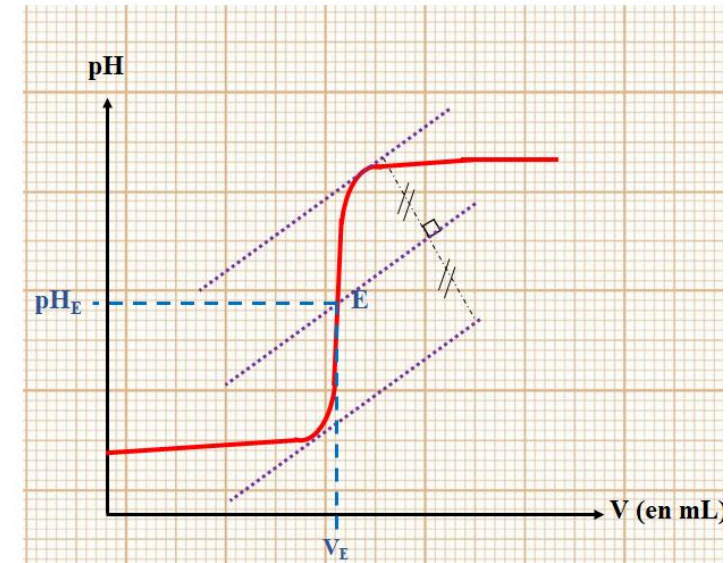


## II – Les dosages par titrage

### 4 – Titrage avec suivi pH-métrique

Cette courbe de titrage permet de déterminer le volume équivalent. Deux méthodes :

- **La méthode des tangentes** : on trace des tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis une droite équidistante. Son intersection avec la courbe de titrage donne  $V_E$
- **La méthode de la dérivée** : à l'aide d'un logiciel (Regressi souvent), on trace la dérivée du pH en fonction du volume. Le volume équivalent se trouve au maximum de cette courbe.



# RESOUDRE UN EXERCICE SUR LES TITRAGES

**Quelques éléments clés dans la résolution :**

- ☐ Identifier l'espèce titrante et l'espèce titrée
- ☐ Faire un schéma légendé du montage (avec les sondes)
- ☐ Etablir l'équation de la réaction
- ☐ Définir l'équivalence
- ☐ Etablir la relation à l'équivalence
- ☐ Déterminer le volume équivalent
  
- ☐ Calculer la concentration de la solution titrée
  
- ☐ Calculer une masse/un volume/autre grandeur spécifique à l'exercice

