

# 1 Spé-Dosage par étalonnage et par titrage : Hors Programme

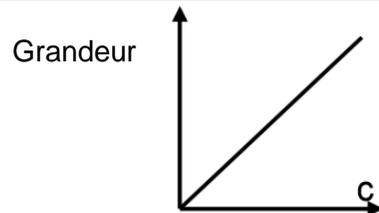
**Doser = déterminer une concentration, une quantité de matière ou une masse d'un échantillon inconnu.**

## Dosage par étalonnage

Dans un dosage par étalonnage, on utilise des solutions étalons c'est-à-dire de concentrations connues. On mesure d'une grandeur qui possède la caractéristique d'être proportionnelle à la concentration de l'espèce que l'on cherche.

Pour déterminer sa concentration on mesure la conductivité de la solution à doser. Puis on utilise la droite d'étalonnage en comparant la conductivité de la solution à doser avec celles de solutions étalons contenant la même espèce à une concentration connue.

Dosage par étalonnage par spectrophotométrie	Dosage par étalonnage par conductimétrie
Grandeur mesurée	
A : l'absorbance, sans unité	$\sigma$ : la conductivité, en $S.m^{-1}$ ou $mS.cm^{-1}$ (S = Siemens)
Loi de proportionnalité	
Loi de Beer-Lambert $A = k.C$	La loi de Kohlrausch $\sigma = k.c$
Remarque : la concentration peut être molaire, $mol.L^{-1}$ ou massique, $g.L^{-1}$ et k la constante de proportionnalité (cette constante possède une unité qui peut être trouvée par analyse dimensionnelle)	



La solution inconnue doit être encadrée par les solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, il faut diluer la solution inconnue ou les solutions étalons.

La conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique est sa capacité à conduire le courant électrique. La conductivité d'une solution ionique dépend de la nature et de la concentration des ions présents

**Pour le dosage par étalonnage par spectrophotométrie, on se place, généralement, à la longueur d'onde à laquelle l'absorbance est maximale pour être le plus précis.**

## Dosage par titrage

Un dosage par titrage est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique. La réaction de titrage doit être totale, rapide et unique.

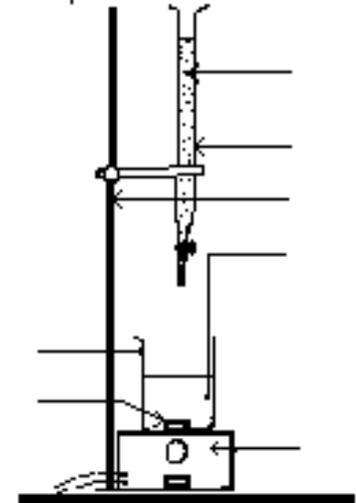
Un réactif titrant, de concentration connue, réagit avec un réactif titré dont on cherche la concentration. Le réactif titré peut être placé dans un bécher (si présence d'une électrode) ou un erlenmeyer (sans électrode). Le réactif titrant est ajouté petit à petit à l'aide d'une burette graduée.

But : déterminer le volume de réactif titrant pour que les deux **réactifs** soient **totale**ment **consommés**, c'est l'**équivalence**. Les réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

Le repérage de l'équivalence peut se faire soit par changement de couleur : titrage par colorimétrie ; soit par mesure du pH : titrage par pH-métrie ; soit par mesure de la conductivité : titrage par conductimétrie.

Remarque : Les concentrations molaires des solutions titrante et titrée sont du même ordre de grandeur. Si ce n'est pas le cas il est nécessaire de diluer.

dispositif expérimental



### Cas général : Les proportions stœchiométriques

Considérons l'équation de la réaction :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques C'est-à-dire :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Avec  $n_A$  la quantité de matière initiale de l'espèce titrée présent dans le bécher et  $n_B$  la quantité de matière de l'espèce titrante versé à l'équivalence.

(a et b coefficient stœchiométrique devant les espèces respectivement A et B).

**Cette relation n'est valable uniquement à l'équivalence d'un titrage.**

# 1 Spé-Dosage par étalonnage et par titrage : Hors Programme

## Titrage pHmétrique

Un titrage pHmétrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique. Le but est de tracer le pH de la solution titrée en fonction du volume versé de solution titrante.

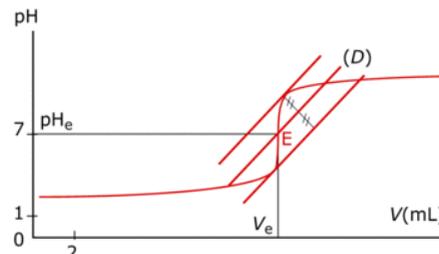
Ce graphe présente une variation brusque de pH. Le point d'équivalence E du titrage est situé dans cette zone.

Remarque : En pratique il faut « resserrer » les mesures au voisinage de volume équivalent  $V_E$  (ne faisant des mesures par exemple tous les 0,2 mL).

Il existe deux méthodes pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  :

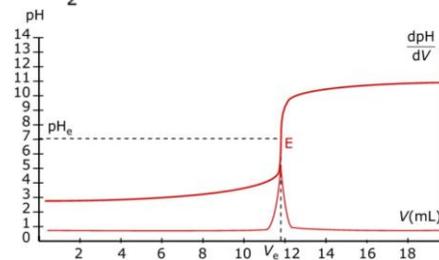
### Méthode des tangentes

Tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis de tracer une troisième droite équidistante et parallèle aux deux premières, comme le montre le schéma ci-contre. Le volume équivalent  $V_E$  est le volume pour lequel la droite (D) présente un point d'intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(V)$ .



### Méthode de la dérivée

Calculer la dérivée de la courbe puis tracer le graphe  $\frac{dpH}{dV} = f(V)$ . Ce graphe présente un extremum pour une abscisse égale au volume équivalent  $V_E$  et la courbe  $\text{pH} = f(V)$  détermine le point d'équivalence E.

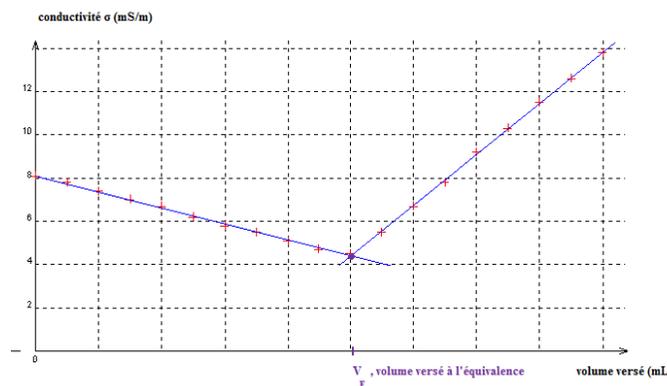


## Titrage conductimétrique

Un titrage conductimétrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage fait intervenir l'ion titré. Pour mesurer la conductivité on utilise un conductimètre préalablement étalonné.

Le but du titrage par conductimétrie est de tracer  $\sigma = f(V)$  la conductivité de la solution titrée en fonction du volume versé de solution titrante.

Ce graphe présente une



rupture de la variation de la conductivité, cela permet de repérer le point d'équivalence E du titrage.

Méthode pour déterminer l'équivalence : Modéliser par parties les deux segments de droite. Déterminer l'intersection qui correspond à l'équivalence. L'abscisse du point d'intersection correspond au volume équivalent.

L'avantage de la méthode conductimétrique par rapport à la pHmétrique c'est qu'il n'est pas nécessaire de « resserrer » les mesures autour de l'équivalence car on se focalise sur les parties avant et après l'équivalence (non autour).

Remarque : En pratique, pour que l'évolution de la conductivité avec la solution titrante versée soit affine, le volume versé de solution titrante au cours doit être petit devant le volume initialement introduit de la solution titrée. C'est pour cela que l'on ajoute 150 mL d'eau distillée au volume de solution étudié (titré).

## Titrage colorimétrique

L'équivalence du titrage est repérée par un changement de couleur.

Lorsqu'une espèce du titrage, la titrante ou la titrée, est colorée, l'équivalence est repérée par le changement de réactif limitant.

Indicateur coloré lié au pH : les formes acide et basique n'ont pas la même couleur.

Pour choisir un indicateur coloré, il faut que la zone de virage de l'indicateur coloré contienne le pH à l'équivalence  $\text{pH}_E$ .

Remarque : En pratique, lors d'un dosage colorimétrique pour gagner en précision, il faut effectuer un titrage rapide (pour repérer grossièrement le volume de solution titrante à verser pour observer le changement de couleur) puis un titrage lent (pour être précis à la goutte près sur le volume de solution titrante à verser pour observer le changement de couleur).

Il ne faut ajouter que quelques gouttes d'indicateur coloré pour ne pas perturber l'équivalence du titrage.

