

Partie B – Chapitre 4 - DOSAGES

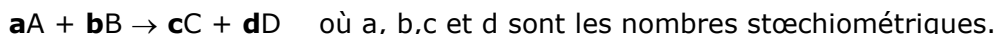
Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa quantité (en mole) dans un échantillon donné ou sa concentration dans une solution donnée (si on connaît le volume de l'échantillon).

Doser et **dosage** sont des termes généraux. Quand le dosage fait intervenir une réaction chimique, on utilise les termes spécifiques **titrer** et **titrage**.

A- TITRAGE

A1. Principe du titrage

Le principe d'un titrage est de connaître précisément la quantité d'un réactif B qu'il faut verser afin de consommer totalement le réactif A de quantité inconnue : si on connaît cette quantité versée, grâce à l'équation de la réaction, on trouve la quantité initiale de réactif A (et donc sa concentration si on a prélevé un échantillon de volume connu).



L'espèce chimique A (ou *par abus de langage* la solution la contenant) dont on doit déterminer la quantité est l'espèce chimique **titrée** ; elle est introduite dans le bécher.

L'espèce chimique utilisée B (ou *par abus de langage* la solution la contenant) est l'espèce chimique **titrante** ; elle est introduite dans la burette.

La réaction entre le réactif titré et le réactif titrant s'appelle la **réaction de titrage**.

L'équivalence est l'état du système chimique atteint lorsqu'on a ajouté juste ce qu'il faut d'espèce titrante pour que l'espèce titrée ait entièrement réagi. A l'équivalence, il n'y a plus de réactifs. Pour atteindre l'équivalence, il faut avoir mélangé les réactifs dans les proportions stœchiométriques.

Avant l'équivalence, le réactif titré est en excès, le réactif titrant est en défaut, il est totalement consommé.

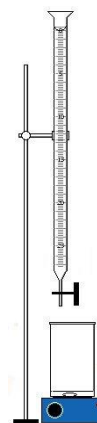
A l'équivalence, il ne reste ni réactif titrant ni réactif titré dans le système chimique.

Après l'équivalence, le réactif titré n'est plus en solution, la réaction de titrage ne se produit plus.

Pour pouvoir être utilisée pour un titrage, la réaction doit être **totale, rapide** et **l'équivalence** doit être **repérable**. L'équation de la réaction de titrage permet d'établir une relation entre la quantité de B versée pour atteindre l'équivalence $n_E(B)$ et la quantité initiale de A $n_i(A)$.

A2. Mode opératoire :

- 1- Verser un volume V_A de solution titrée dans un bécher.
- 2- Réaliser le montage expérimental en adaptant la sonde de mesure (pHmétrique ou conductimétrique) ou en ajoutant un indicateur de fin de réaction (selon les cas).
- 3- Remplir la burette avec la solution titrante, puis verser progressivement :
 - a. en dépassant l'équivalence si on fait un titrage par suivi d'une grandeur physique (pH, conductivité...)
 - b. en s'arrêtant à l'équivalence si on fait un titrage *colorimétrique*.
- 4- Déterminer la valeur du volume équivalent V_E .



A3. Exploitation : Recherche de la relation à l'équivalence

Soit A le réactif initialement présent dans le bécher et B le réactif versé.

On cherche à établir la relation entre les quantités de matière à l'équivalence :

Équation de réaction		aA	+	bB	→	cC	+	dD
E.I	$x = 0$							
E.F.	$x = x_E$							

La définition de l'équivalence vous permet d'écrire x_E de 2 façons différentes :

Par conséquent, pour atteindre l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui se traduit par la relation : $\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$

B- DOSAGE PAR ÉTALONNAGE

B1. Principe du dosage

Le principe d'un dosage par étalonnage est de déterminer expérimentalement la concentration d'une espèce chimique en solution **grâce à la mesure d'une grandeur physique** qui lui est directement liée. Cette détermination est possible si le lien entre la concentration et la grandeur physique est connu : il faut donc disposer d'un **étalonnage**.

L'étalonnage consiste à déterminer expérimentalement le lien entre la grandeur mesurée et la concentration grâce à des solutions « étalons » (c'est-à-dire de concentrations connues) ; ce lien est obtenu graphiquement ou numériquement.

L'avantage de cette méthode est que, contrairement au titrage, elle ne détruit pas l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration (méthode non destructrice).

Deux méthodes principales sont utilisées.

B2. Mesure de l'absorbance

On utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'**absorbance** de solutions étalons (l'espèce chimique dosée doit être la seule absorbant à la longueur d'onde choisie).

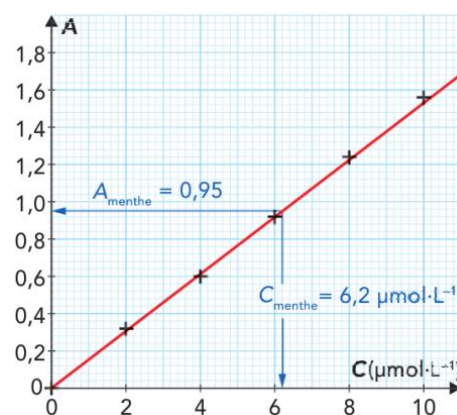
L'étalonnage doit être conforme à la **loi de Beer-Lambert** $A_\lambda = \epsilon \cdot l \cdot C$

A_λ : absorbance sans unité

ϵ_λ : coefficient d'absorption à une longueur d'onde λ (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

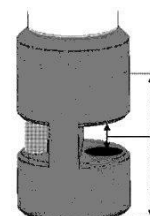
l : épaisseur de la solution traversée (en cm)

C : concentration en espèce chimique absorbante (en $mol \cdot L^{-1}$)



B3. Mesure de la conductivité

- **La conductivité électrique σ** est la capacité d'une solution ionique à conduire l'électricité. Elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre et d'une cellule conductimétrique. Elle s'exprime en $S \cdot m^{-1}$ (le siemens (S) est l'inverse de l'ohm ($1 S = 1 \Omega^{-1}$)).
- La conductivité est proportionnelle à la conductance (inverse de la résistance) de la portion de solution comprise entre les deux électrodes de la cellule de mesure. La conductivité ne dépend pas de la cellule conductimétrique utilisée pour la mesure, contrairement à la conductance : c'est pour connaître le lien entre conductance (mesurée) et conductivité (affichée) qu'il faut étalonner chaque cellule avant toute mesure
- La conductivité d'une solution dépend de la nature et de la concentration des ions présents, selon la **loi de Kohlrausch** :



électrodes en graphite : \varnothing 5 mm
distance inter-électrodes : 5 mm
hauteur min. de liquide requise pour effectuer une mesure : 20 mm.

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i [X_i] \quad \text{où} \quad \begin{cases} \sigma \text{ est la conductivité de la solution, en } S \cdot m^{-1} \\ [X_i] \text{ est la concentration en ions } X_i, \text{ en } mol \cdot m^{-3} \\ \lambda_i \text{ est la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i, \text{ en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

Si on utilise des solutions étalons contenant toutes le même soluté ionique de concentration en soluté apporté notée C , alors la loi de Kohlrausch s'écrit $\sigma = k \cdot C$ où k est une constante en $S \cdot m^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1}$, qui dépend de la température et de la nature des ions présents dans le soluté.

