

DOSAGES TITRAGES

Prof-TC

www.prof-tc.fr



Le but de tout dosage est de déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique à l'aide d'une autre espèce chimique de concentration connue.

Il faudra choisir la méthode qui sera la plus adaptée au dosage que l'on doit effectuer.

Pour cela il existe plusieurs méthodes:

- Le dosage par étalonnage.
- Le dosage par colorimétrie.
- Le titrage par mesure d'une grandeur physique.

1 - Dosages par étalonnage

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons.

Le dosage par étalonnage est une méthode non destructive car elle ne met pas en jeu de réaction chimique.

2 - Utilisation d'une échelle de teinte

La solution de concentration inconnue est comparée à une série de solutions comportant la même espèce chimique à des concentrations connues décroissantes. Si sa teinte est intermédiaire entre deux solutions (plus claire que l'une mais plus foncée que l'autres) alors les concentrations de ces deux solutions fournissent un encadrement de la valeur de la concentration recherchée.



L'échelle de teinte exploite le lien entre couleur et concentration, elle repose sur la préparation de d'une série de solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , etc. de concentrations décroissantes connues et de teintes de plus en plus claires.

En comparant une solution S_X ou S_y de concentration inconnue C_X ou C_y à celle de l'échelle de teinte on peut ainsi obtenir un encadrement de cette concentration inconnue.

Une échelle de teinte a l'avantage de permettre d'estimer rapidement la concentration d'une série de solutions mais ne fournit qu'un encadrement de la concentration.

La solution mère

La solution est mère S_0 est préparée en dissolvant une masse "m" de soluté dans le solvant. Elle constitue le premier niveau de l'échelle de teinte, celui ayant la concentration la plus élevée et la teinte la plus foncée. La masse m de soluté est à déterminer en fonction du volume de solution à préparer et de la concentration C_0 souhaitée qui en générale est de l'ordre de 10^{-1} mol/L ou 10^{-2} mol/L.

Les solutions filles

Les solutions filles S_1 , S_2 , S_3 , etc. constituent les niveaux suivants de l'échelle de teinte, elles sont obtenues par dilution successives à partir de la solution mère et possèdent des concentrations de plus en plus faibles ainsi que des teintes de plus en plus claires.

Le facteur de dilution est un nombre qui caractérise la dilution réalisée. On le note F. Il est défini par la relation:

$$F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}}$$

C'est un nombre obligatoirement supérieur à 1.

Remarque: On dilue X fois signifie que le facteur de dilution vaut X (et pas qu'on réalise x dilutions successives).

Remarque: On réalise une dilution au X^{ième} (dixième, cinquième, vingtième) signifie que le facteur de dilution vaut X.

En général le facteur de dilution F entre chacune des solutions filles varie de 2 à 10 (chaque dilution doit permettre d'obtenir une solution ayant une teinte distincte).

L'échelle de teinte peut comporter un nombre variable de solutions filles qui dépend de la précision de l'encadrement souhaité.

3 - Utilisation de la masse volumique

Si l'espèce chimique dissoute est incolore alors il est possible de fournir un encadrement de sa concentration en relevant les variations de la masse volumique d'une solution en fonction de sa concentration massique.

Principe de mesure: Le tracé de la courbe d'étalonnage représentant les variations de la masse volumique en fonction de sa concentration massique permet de reporter la masse volumique de la solution inconnue puis d'en déterminer sa concentration massique.

Préparation des solutions: Supposons que l'on veuille déterminer la concentration massique $C_m(X)$ en glucose d'une solution inconnue S_X .

Pour cela on doit commencer par préparer des solutions aqueuses de glucose S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , etc.de concentration massique C_{m0} , C_{m1} , C_{m2} , C_{m3} , C_{m4} , C_{m5} , etc. différentes.

Pour faire cela on dissout des masses m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , etc. de glucose afin d'obtenir différentes solutions aqueuses de glucose de volume V = 100 mL.

Mesures des masses volumiques et courbe d'étalonnage: Afin d'obtenir la courbe d'étalonnage de la masse volumique des solutions en fonction de leurs concentrations massiques en glucose nous avons besoin de mesurer la masse volumique.

Avant de préparer les différentes solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , etc. nous avons pris soin de mesurer et noter la masse à vide de chacune des fioles jaugées.

Ensuite nous devons mesurer la masse de chacune des fioles jaugées de 100mL pleines afin d'en déduire les masses de chacune des solutions S_0 , S_1 , S_2 , S_3 S_4 , S_5 etc.

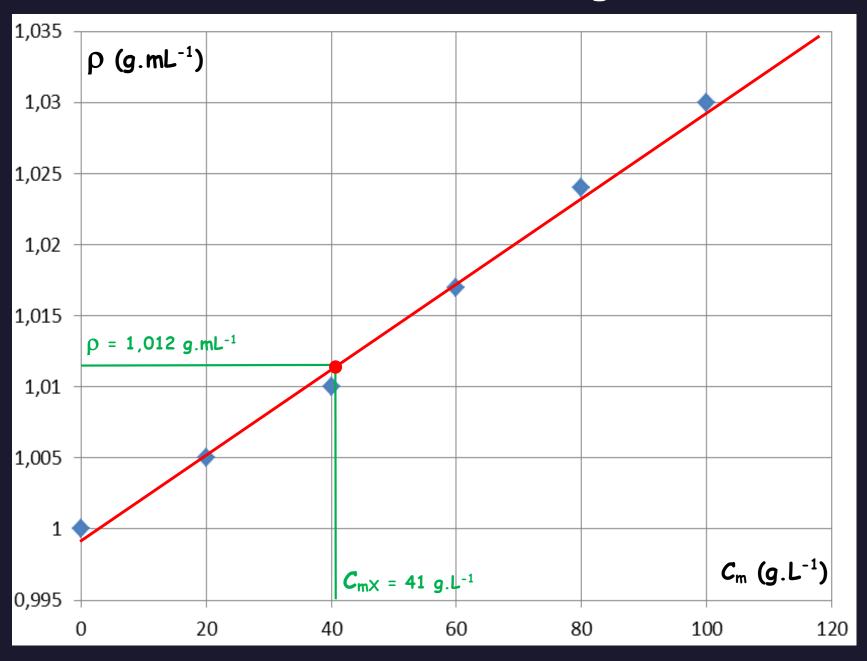
Pour déterminer les masses volumiques ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 ρ_4 , ρ_5 de chacune de ces solutions on utilise la relation:

$$ρ = \frac{m}{V}$$
 $ρ: Masse volumique du corps pur (g/L)

m: Masse du corps pur (g)

V: Volume occupée par le corps pur (L)$

courbe d'étalonnage



Détermination de la concentration en glucose de la solution inconnue

On prélève un volume V = 100 mL de solution inconnue dans une fiole jaugée afin d'en mesurer sa masse et en déduire sa masse volumique ρ_X .

On reporte sa valeur sur la courbe d'étalonnage afin d'en déduire la concentration massique $C_{\rm mX}$ en glucose de la solution inconnue.

Par exemple pour une masse volumique ρ = 1,012 g/mL on trouvera une concentration massique $C_{\rm mX}$ = 41 g/L de glucose.

4 - Dosage spectrophotométrie par étalonnage

On utilise un colorimètre ou un spectrophotomètre afin de réaliser une série de mesures d'absorbance à une de plusieurs solutions colorées de concentrations différentes.

On utilisera une lumière colorée ayant une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la solution,

On obtient ainsi une courbe d'étalonnage.



La mesure de l'absorbance A_{χ} de la solution inconnue permettra d'en déduire la valeur de sa concentration C_{χ} .

Loi de Beer Lambert

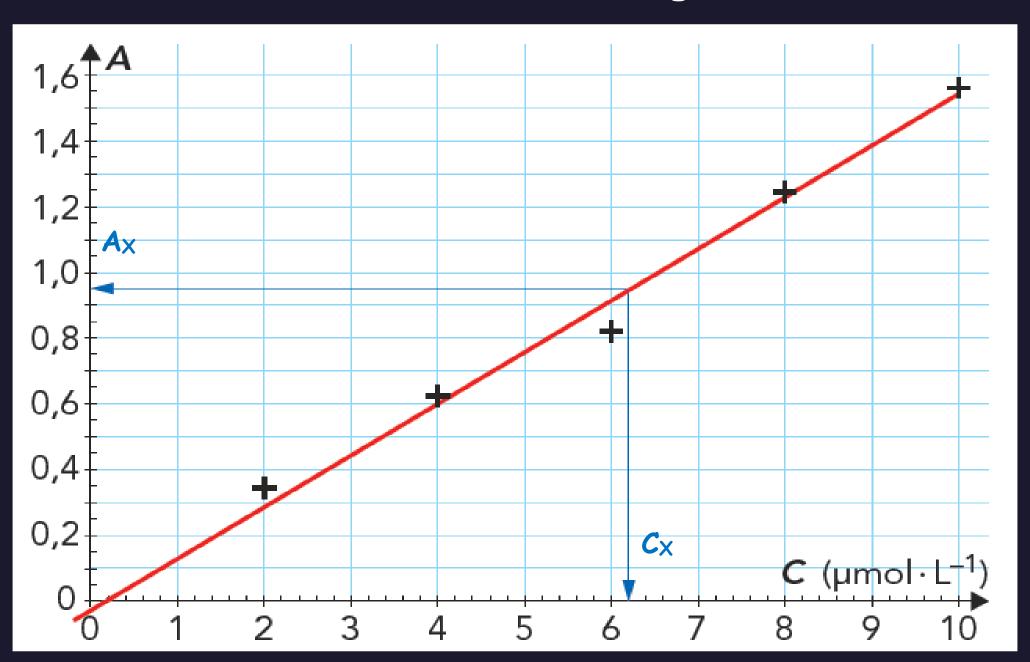
L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire ou massique C de cette espèce.

A: Absorbance de la solution (sans unité)

A = k.C k: Coefficient de proportionnalité (L.mol⁻¹ ou L.g⁻¹)

C: Concentration molaire ou massique (mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹)

courbe d'étalonnage



5 - Dosage conductimétrique par étalonnage

On utilise un conductimètre afin de réaliser une série de mesures de conductivité de plusieurs solutions ioniques de concentrations différentes.

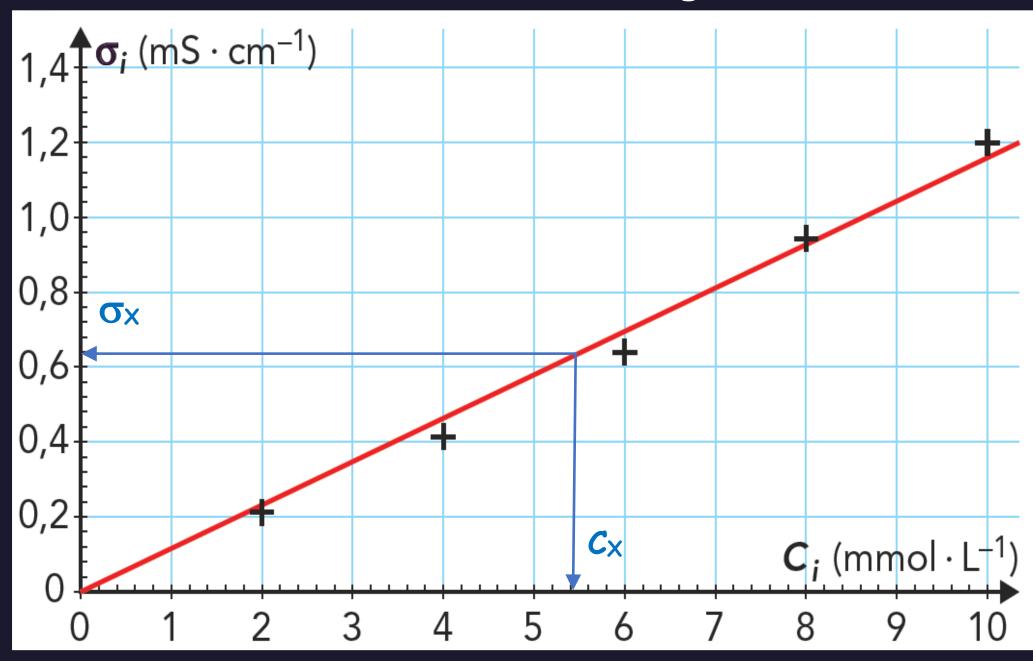
On obtient ainsi une courbe d'étalonnage.

La mesure de la conductivité σ_X de la solution inconnue permettra d'en déduire la valeur de sa concentration C_X .

Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire $\mathcal C$ en soluté apporté.

courbe d'étalonnage



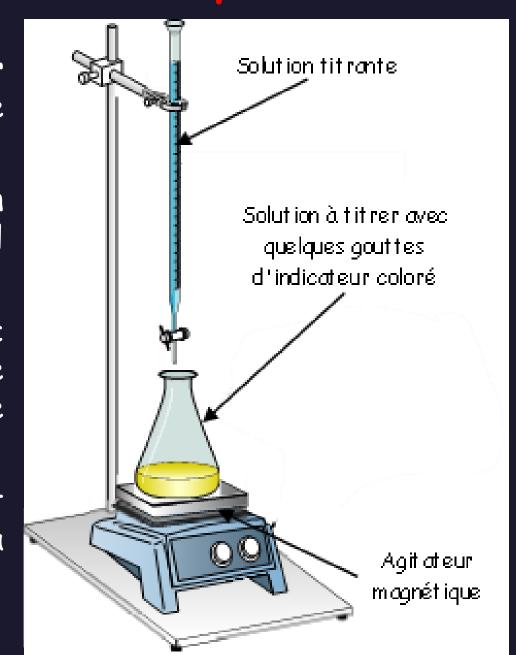
6 - Dosage par titrage colorimétrique

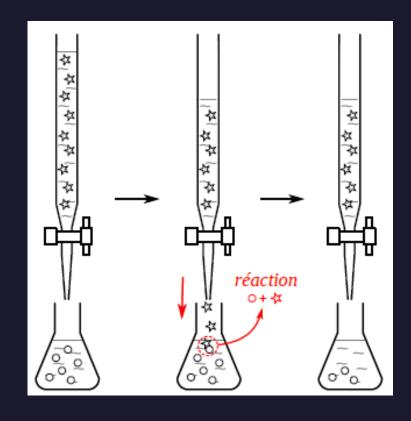
Pour un dosage par colorimétrie, on peut utiliser un erlenmeyer étant donné qu'aucun instrument de mesure n'est nécessaire.

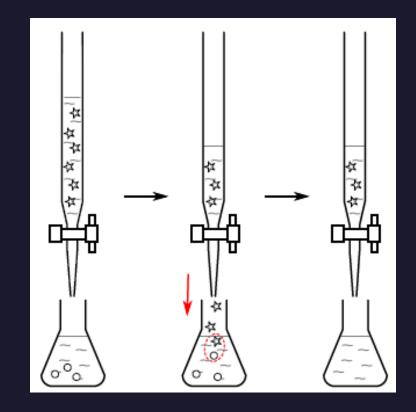
L'équivalence est atteinte lorsqu'on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel (changement de couleur).

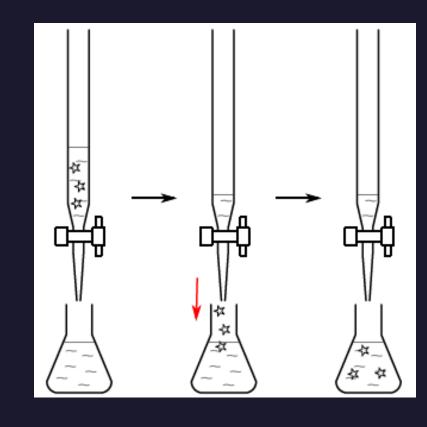
Les dosages se faisant à la goutte près, il est donc recommandé d'effectuer un premier dosage rapide de manière à situer approximativement le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

Le deuxième dosage se fera alors lentement et précisément (goutte à goutte) lorsqu'on sera proche de ce volume à l'équivalence.









Avant l'équivalence, le réactif issu de la burette sera totalement consommé et il restera du réactif dans l'erlenmeyer

Au moment de l'équivalence, tous les réactifs présents dans l'erlenmeyer disparaissent, la réaction est dans des proportions stæchiométrique.

Après l'équivalence, on ajoute simplement le réactif présent dans la burette, il n'y a plus de réaction.

Soit l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction suivante:

$$a.Ox_1 + b.Red_2 = c.Red_1 + d.Ox_2$$

D'après l'équation de la réaction, a moles de Ox_1 réagissent avec b moles de Red_2 quand on est dans des proportions stœchiométriques.

Lors du dosage, au moment où l'équivalence est faite, les proportions de réactifs sont stæchiométriques.

Si $n_0(Ox_1)$ est la quantité de matière d'Oxydant 1 et $n_0(Red_2)$ est la quantité de matière de Réducteur 2 alors on aura à l'équivalence la relation:

$$\frac{n_0(Ox_1)}{a} = \frac{n_0(R\acute{e}d_2)}{b}$$

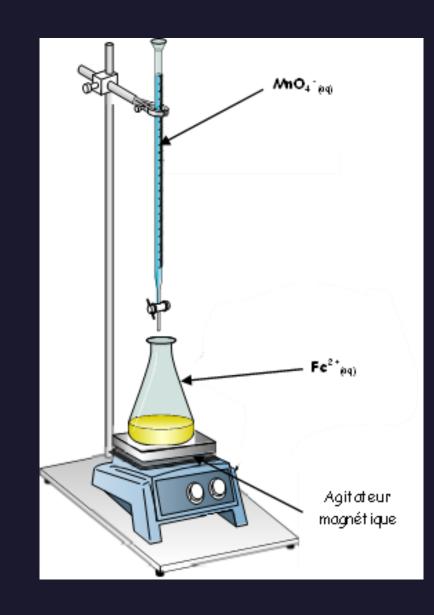
7 - Dosage des ions Fe²⁺ par des ions MnO₄⁻

Une solution contient des ions Fer II $Fe^{2+}_{(aq)}$ dont on veut mesurer la concentration C

On réalise un dosage en utilisant une réaction d'oxydoréduction entre les ions Fer II $\mathbf{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et les ions permanganate $\mathbf{MnO_4}^-_{(aq)}$.

On prélève un volume V de solution de Fer II à titrer, de concentration C inconnue, et on utilise une solution titrante de Permanganate de Potassium de concentration C_o dont on aura versé un volume $V_{\acute{e}q}$ à l'équivalence.

À l'instant de l'équivalence, tous les réactifs disparaissent en même temps, aucun n'est en excès.



Les couples oxydants réducteurs utilisés sont:

$$MnO_{4 (aq)}^{-} / Mn^{2+}_{(aq)}$$
 et $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$

Les demi-équations rédox de ces couples sont:

$$MnO_{4 (aq)}^{-} + 8H_{(aq)}^{+} + 5e^{-} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O_{(l)}$$

 $Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} + Fe^{2+}_{(aq)}$

On place les réactifs à gauche et les produits à droite, on multiplie les demiéquations de manière à avoir un transfert de 5 électrons puis on les ajoute membre à membre:

$$MnO_{4(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 5e^{-} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O_{(1)}$$
 $Fe^{3+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} + e^{-}$ (x5)

$$MnO_{4(aq)}^{-} + 8H_{(aq)}^{+} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O_{(1)}$$

On aura pour les ions ions Fer II $Fe^{2+}_{(aq)}$ et les ions Permanganate $MnO_{4^{-}(aq)}$:

$$n(Fe^{2+}) = C \times V$$
 et $n(MnO_4^-) = Co \times V_{\acute{e}q}$

D'après l'équation de réaction 1 ion $MnO_{4^-(aq)}$ réagit avec 5 ions $Fe^{2+}_{(aq)}$. Nous aurons ainsi à l'équivalence la relation:

$$\frac{n(MnO_4^-)}{1} = \frac{n(Fe^{2+})}{5}$$

Nous en déduisons la valeur C de la concentration en ions Fer II $\mathbf{Fe}^{2+}_{(aq)}$ de la solution:

$$C = \frac{5 \times C_0 \times V_{\acute{eq}}}{V}$$

8 - Dosage de H₂O₂ par des ions MnO₄⁻

On veut titrer un volume $V=10,0\,\,\text{mL}$ d'une solution de Peroxyde d'Hydrogène de concentration C par une solution aqueuse de Permanganate de potassium de concentration C_0 .

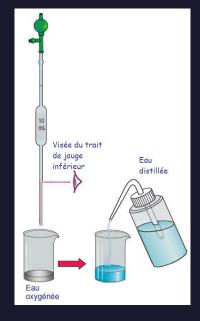
L'équation de la réaction chimique entre le Peroxyde d'Hydrogène H_2O_2 et les ions Permanganate (Mn O_4 -) s'écrit:

$$5H_2O_{2(aq)} + 2MnO_{4(aq)} + 6H_{(aq)} + 5O_{2(g)} + 2Mn^{2+}_{(aq)} + 8H_2O_{(l)}$$

Etape 1:

On commence par prélever un volume V = 10,0 mL d'une solution de Peroxyde d'Hydrogène à l'aide d'une pipette jaugée (préalablement rincée).

On verse ce volume V dans un bécher, et on ajoute environ 20 mL d'eau distillée.

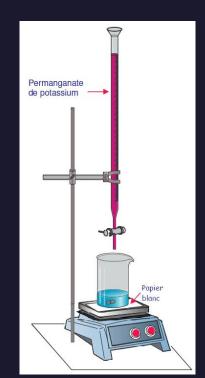


Etape 2:

On remplit la burette graduée (préalablement rincée) avec le réactif titrant qui est ici le Permanganate de Potassium.

On dépose un papier blanc sur l'agitateur magnétique.

On dépose ensuite le bécher muni d'un turbulent sur l'agitateur magnétique.



Etape 3:

On effectue un premier dosage rapide.

On verse rapidement la solution de Permanganate de Potassium jusqu'à ce que la couleur violette Persiste.

On relève le volume V_{rapide} versé.

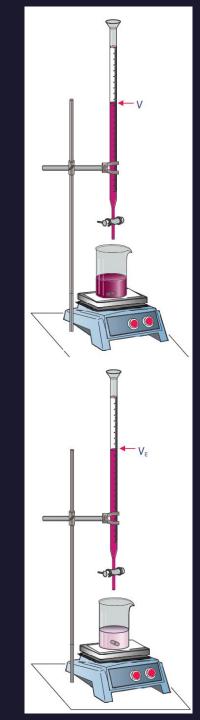
Etape 4:

On effectue un second dosage précis en recommençant à nouveau le titrage depuis le début.

On verse rapidement la solution de Permanganate de Potassium jusqu'à un volume **V**_{rapide} -**5mL**.

On verse ensuite la solution de Permanganate de Potassium de 0,5 mL en 0,5 mL.

On repèrera le volume $V_{\acute{e}q}$ versé à l'équivalence à la goutte près.



On aura pour les molécules $H_2O_{2(aq)}$ et pour les ions Permanganate $MnO_{4^-(aq)}$: $n(H_2O_2) = C \times V$ et $n(MnO_{4^-}) = Co \times V_{\acute{e}a}$

D'après l'équation de réaction 2 ions $MnO_{4^-(aq)}$ réagissent avec 5 molécules $H_2O_{2(aq)}$. Nous aurons ainsi à l'équivalence la relation:

$$\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5}$$

Nous en déduisons la valeur **C** de la concentration de la solution de Peroxyde d'Hydrogène:

$$C = \frac{5 \times C_0 \times V_{\acute{eq}}}{2 \times V}$$

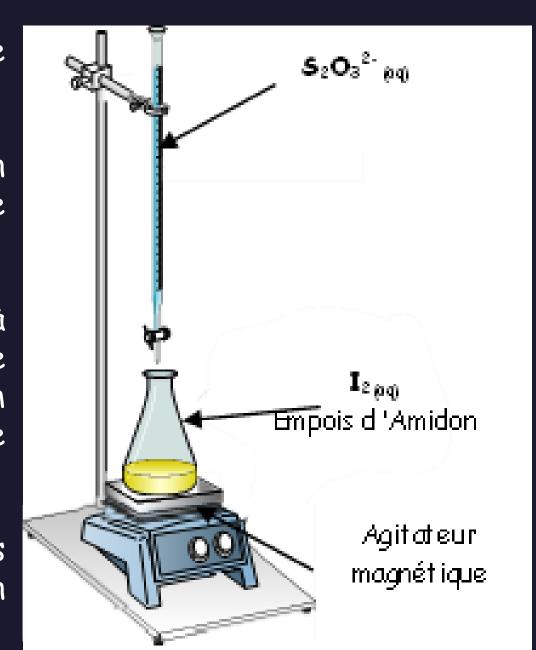
9 - Dosage du I_2 par des ions $S_2O_3^2$

Une solution contient des molécules de Diiode $\mathbf{I}_{2(aq)}$ dont on veut mesurer la concentration \boldsymbol{C} .

On réalise un dosage en utilisant une réaction d'oxydoréduction entre les molécules de Diiode $\mathbf{I}_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $(S_2O_3^{2-})_{(aq)}$.

On prélève un volume V de solution de Diiode à titrer, de concentration C inconnue, et on utilise une solution titrante de Thiosulfate de Sodium de concentration C_o dont on aura versé un volume $V_{\acute{e}a}$ à l'équivalence.

À l'instant de l'équivalence, tous les réactifs disparaissent en même temps, aucun n'est en excès.



Les molécules de Diiode n'étant plus présentes, l'empois d'Amidon ne donne plus une coloration bleue au milieu réactionnel qui devient brusquement incolore.

Les couples oxydants réducteurs utilisés sont

$$I_{2(aq)} / I_{(aq)}^{-}$$
 et $S_4 O_6^{2-}_{(aq)} / S_2 O_3^{2-}_{(aq)}$

Les demi-équations rédox de ces couples sont:

$$I_{2(aq)} + 2e^{-} + 2I_{(aq)}^{-}$$

 $S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2e^{-} + 2S_2O_3^{2-}_{(aq)}$

On place les réactifs à gauche et les produits à droite, on multiplie les demiéquations de manière à avoir un transfert de 2 électrons puis on les ajoute membre à membre:

$$I_{2(aq)} + 2e^{-} + 2I^{-}_{(aq)}$$

$$2S_{2}O_{3}^{2-}_{(aq)} + S_{4}O_{6}^{2-}_{(aq)} + 2e^{-}$$

$$I_{2(aq)} + 2S_{2}O_{3}^{2-}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)} + S_{4}O_{6}^{2-}_{(aq)}$$

On aura pour les molécules de Diiode $\mathbf{I}_{2(qq)}$ et pour les ions Thiosulfate $2S_2O_3^{2-}(qq)$:

$$n(I_2) = C \times V$$
 et $n(S_2O_3^{2-}) = Co \times V_{\acute{e}q}$

D'après l'équation de réaction 1 molécule ion $\mathbf{I}_{2(aq)}$ réagit avec 2 ions $\mathbf{S}_2\mathbf{O}_3^{2-}_{(aq)}$. Nous aurons ainsi à l'équivalence la relation:

$$\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$$

Nous en déduisons la valeur C de la concentration en Diiode $\mathbf{I}_{2(aq)}$ dans la solution:

$$C = \frac{2 \times C_0 \times V_{\acute{e}q}}{V}$$

10 - Autres méthodes de titrage

D'autres méthodes de dosage et titrage existent. Celles-ci sont des méthodes physiques:

- Titrage conductimétrique
- Titrage pH métrique (acides et bases)

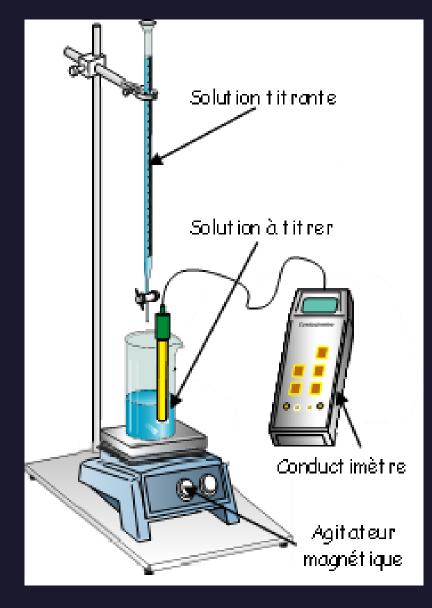
Prenons l'exemple suivant:

On dispose d'une solution acide de concentration C_A inconnue et d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B=1,0.10^{-3}$ mol/L connue.

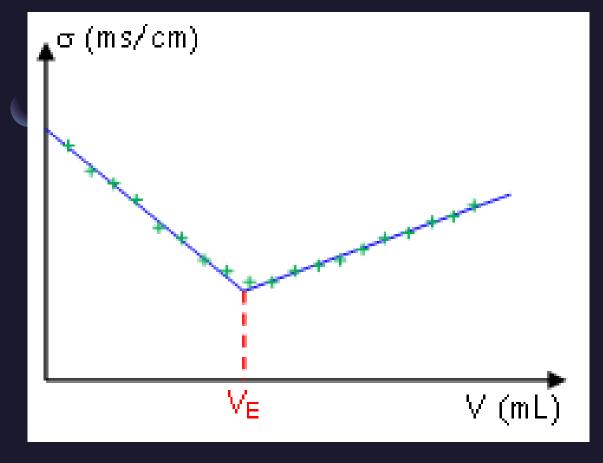
Par 2 méthodes différentes de titrage on veut déterminer le volume V_E à l'équivalence pour en déduire la concentration C_A de la solution inconnue.

Titrage conductimétrique

- Etalonner le conductimètre.
- A l'aide d'une pipette jaugée (préalablement rincée), introduire un volume V_A =10,0mL de la solution à titrer dans un grand bécher.
- Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec la solution titrante (ici l'hydroxyde de sodium).
- Placer le bécher muni d'un turbulent sur un agitateur magnétique et y ajouter environ 200ml d'eau distillée.
- Introduire la sonde de mesure conductimétrique dans le bécher.
- Mettre l'agitation en marche.
- Verser, millilitre par millilitre, le réactif titrant dans le bécher. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume V_B de solution titrante versée et la conductivité σ du mélange.

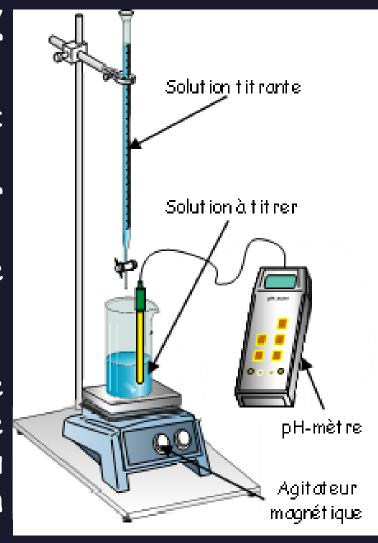


- Représenter graphiquement l'évolution $\sigma = f(V_B)$.
- Déterminer le volume V_E à l'équivalence par la méthode des deux segments de droite.

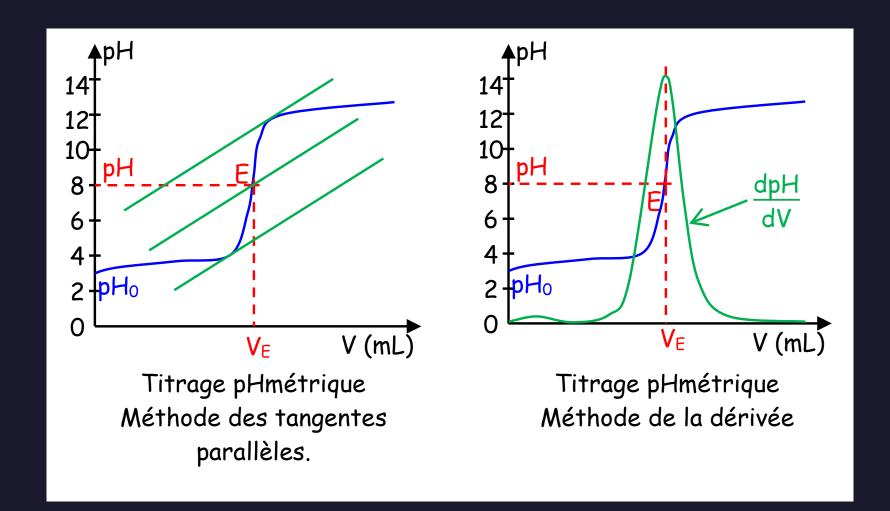


Titrage pHmétrique

- Etalonner le pHmètre.
- A l'aide d'une pipette jaugée (préalablement rincée), introduire un volume V_A =10,0mL de la solution à titrer dans un bécher.
- Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec la solution titrante (ici l'hydroxyde de sodium).
- Placer le bécher muni d'un turbulent sur un agitateur magnétique et y ajouter environ 20ml d'eau distillée.
- Introduire la sonde de mesure pH métrique dans le bécher.
- Mettre l'agitation en marche.
- Verser, millilitre par millilitre, le réactif titrant dans le bécher. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume V_B de solution titrante versée et le pH du mélange. Réduire le volume des ajouts de solution titrante quand le pH varie plus rapidement.
- Continuer bien après le saut de pH.



- Représenter graphiquement l'évolution pH = f(V_B).
- Déterminer le volume $V_{\rm E}$ à l'équivalence par la méthode de la dérivée numérique ou par celle des tangentes.



Si on réalise le titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO-, l'équation de la réaction est:

$$AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$$

On aura à l'équivalence:

$$n(HO^{-})_{\text{équivalence}} = n(AH)_{\text{équivalence}}$$

D'où la relation:

$$C_{B}.V_{F} = C_{A}.V_{A}$$

On en déduit la concentration CA de la solution d'acide éthanoïque:

$$C_A = C_B \cdot \frac{V_E}{V_A}$$

DOSAGES TITRAGES

Prof-TC

www.prof-tc.fr

