

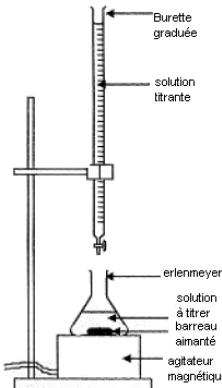
CHAPITRE 13 DOSAGES

I Dosage ou titrage d'une espèce chimique

1) Qu'est-ce qu'un dosage en général ?

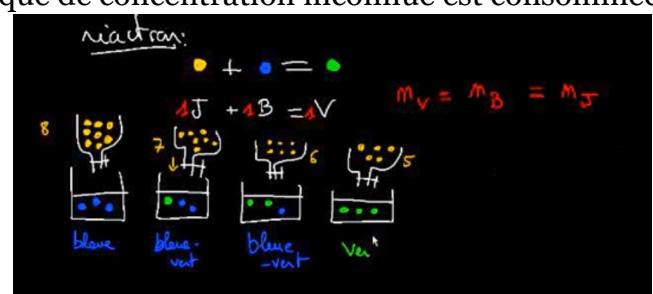


Titrer ou doser une solution consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique de cette solution.



Pour cela, on utilise une réaction entre un réactif bien choisi de concentration connue (**solution titrante**) et l'espèce chimique de concentration inconnue (**solution à titrer**). Lors de cette réaction, l'espèce chimique de concentration inconnue est complètement consommée. La réaction doit être **totale**. Il faut que le moment où l'espèce chimique de concentration inconnue est consommée soit repérable (changement de couleur, variation brusque d'une grandeur physique ou chimique).

Voir la vidéo pour le principe (jusqu'à 6'06") :



<https://www.youtube.com/watch?v=gg-uWP83u2s>

Exemple : Dosage des ions calcium de l'eau du robinet pour en évaluer sa **dureté** (eau + ou - calcaire)

2) Dosages acido-basiques

Dans le cas d'un dosage acido-basique, la réaction de dosage implique un acide et une base, l'une des 2 espèces ayant une concentration inconnue.

Exemple : Dosage de l'acide éthanoïque dans le vinaigre par une base forte : **l'ion hydroxyde HO⁻**.

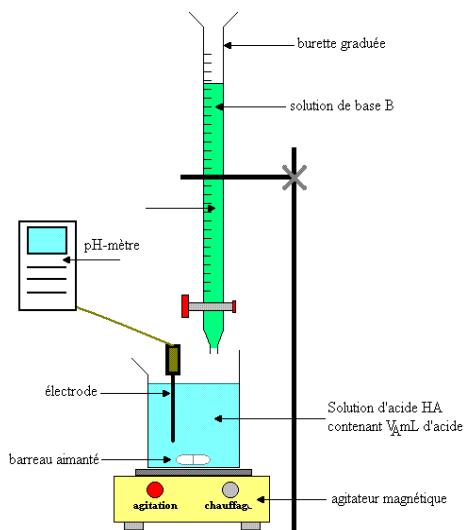
II Une méthode de dosage acido-basique: le suivi pH-métrique

1) Objectif et méthode

On veut déterminer la concentration c_A d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$)

Méthode: Pour cela, on ajoute progressivement à un volume V_A de cet acide une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) qui est une base **forte** de concentration connue c_B tout en mesurant le pH du système après chaque ajout de base.

2) Réalisation



- $V_A = 20,0 \text{ mL}$ prélevés avec une pipette jaugée

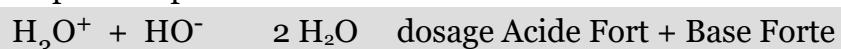
- concentration de la base : $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La verrerie utilisée est la plus **précise** possible.

Equation de la réaction:



ou plus simplement :



car Cl^- et Na^+ sont **spectateurs**.

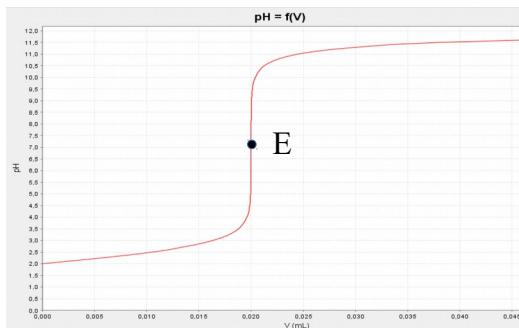
La réaction support d'un dosage doit aussi être totale et unique .

Vidéo d'un dosage acide-base : <https://www.youtube.com/watch?v=haVvuorO9iE>
(à partir de 8'30")

Mesures: Dans ces conditions, on trouve les valeurs suivantes:

V _B	0	4	8	12	16	19	19,5	20	20,5	21	24	25
pH	2	2,2	2,4	2,6	3	3,6	3,9	7	10,1	10,4	11	11,1

Graphe: Tracé du graphe pH = f(V_B) sur du papier millimétré.

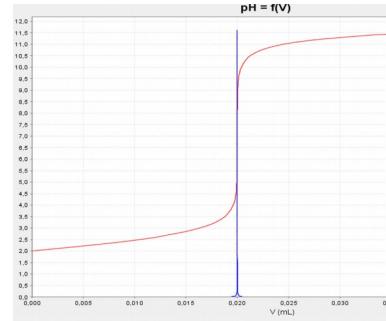


3) Etude de la courbe pH = f(V_B) pour le dosage acide fort-base forte

La courbe est **croissante**, le pH augmente (logique puisque l'on ajoute une base). **Elle présente un important saut de pH et un point singulier**, noté E , qui est un point d'équivalence: le sens de concavité de la courbe change au point E.

Le point E correspond à un maximum du coefficient directeur de la tangente à la courbe et on le détermine grâce à la courbe dérivée

c'est-à-dire la courbe $\frac{dpH}{dV_B}$ en fonction de V_B (courbe bleue)



Comment construire la courbe dérivée (si l'ordinateur ne le fait pas automatiquement) ? Il faut déterminer le coefficient directeur de la tangente pour chaque point de la courbe, en utilisant

l'approximation $\frac{dpH}{dV_B} = \frac{\Delta pH}{\Delta V_B}$.

4) Comment déterminer la position du point équivalent E ?

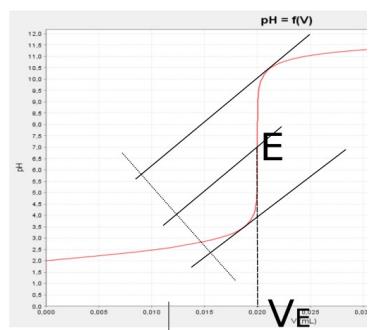
1ère méthode: Pour un dosage acide fort-base forte, le point équivalent E a pour ordonnée pH = 7 .

2ème méthode: **Le point E a pour abscisse, l'abscisse du maximum de la courbe dérivée.**

3ème méthode: **Méthode des tangentes:**

Tracer deux tangentes parallèles avant et après E.

Tracer la droite parallèle à ces 2 tangentes et qui est équidistante. Cette droite coupe la courbe de titrage au point d'équivalence E.



La détermination du point d'équivalence permet de trouver le volume équivalent V_E (voir courbe) qui rend possible le calcul de la concentration inconnue.

ici, V_E = 0,020 L = 20 mL

5) Le volume à l'équivalence

Soit la réaction : A + B = C + D

D'après son tableau d'avancement, on a :

$$n_A = n_{iA} - x \quad \text{et} \quad n_B = n_{iB} - x \quad (\text{ } n_{iA} \text{ et } n_{iB} \text{ quantités initiales en A et en B})$$

or

A l'équivalence E d'un dosage, les réactifs sont entièrement consommés (définition de l'équivalence d'un dosage)

donc $n_A = 0$ et $n_B = 0$ à l'équivalence E soit :

$$n_{iA} - x_{eq} = 0 \text{ donc } x_{eq} = n_{iA} \quad \text{et} \quad n_{iB} - x_{eq} = 0 \text{ donc } x_{eq} = n_{iB} \text{ finalement :}$$

$$\text{A l'équivalence E :} \quad n_{iA} = n_{iB}$$

A l'équivalence de la réaction entre H_3O^+ et HO^- , la quantité d'ions HO^- apportés par la solution titrante est égale à la quantité d'ions H_3O^+ initialement dans la solution titrée: $n_{iA} = n_{iB}$ à l'équivalence.

$$\begin{aligned} \text{Soit :} \quad & n_{iA} = n_{iB} \\ & c_{AV_A} = c_{BV_E} \end{aligned}$$

Application :

Reproduire le raisonnement précédent pour la réaction : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Trouver la relation à l'équivalence entre $n_i(\text{I}_2)$ et $n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$

II Titrage conductimétrique

1) Principe