

I) . Principe d'un dosage

1) Définition :

Doser (ou titrer) une espèce chimique (molécule ou ion) en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution considérée.

Nous avons besoin de ces dosages dans tout ce qui concerne les analyses, par exemple, analyse chimique du sang : Dosage du cholestérol, la concentration peut-être molaire (mol/L) ou massique (en g/L). Détection et dosage de produits dopants.

2) Plusieurs méthodes de dosage :

➤ On peut utiliser des méthodes non destructives :

Elles ne font pas intervenir de réactions chimiques. On utilise des grandeurs physiques dont la valeur ne dépend que de la concentration en espèce de la solution : Variation de la conductance G ; Variation de l'absorption de lumière (absorbance)..

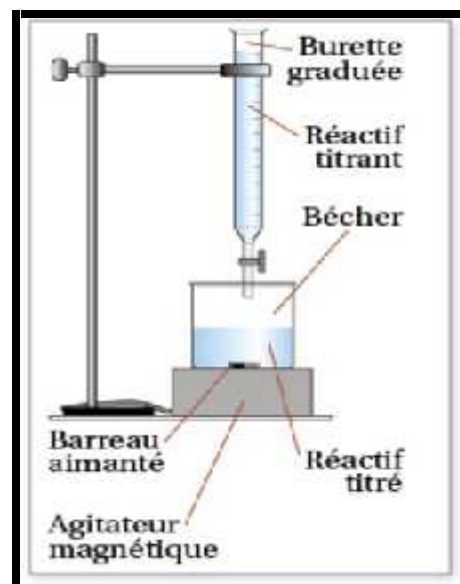
➤ Dosages destructifs ou directs :

On utilise alors une réaction chimique. Le réactif titré est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenu dans la solution à doser.

On utilise une solution *titrante* contenant un réactif *titrant* choisi en fonction de l'espèce à doser.

Les solutions sont placées comme sur le schéma ci-contre : Le matériel nécessaire au dosage est :

- ✓ Un dispositif d'agitation magnétique.
- ✓ Un bécher.
- ✓ Une burette graduée.



3) Déroulement d'un dosage direct :

➤ On verse à l'aide de la burette la solution *titrante* dans la solution à titrer. Il se produit alors la réaction de dosage qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrant. Celle-ci peut être *soit acido-basique, soit d'oxydoréduction*.

➤ La réaction du dosage doit vérifier les conditions suivantes:

- ✓ - Elle doit être rapide. (l'état final du système est atteint dans une courte durée).
- ✓ -Elle doit totale (le réactif limitant est toujours entièrement consommé).
- ✓ -Elle doit être unique (Elle ne doit pas être en compétition avec d'autres réactions)

➤ **Jusqu'à quand faut-il verser la solution titrante ?**

On verse la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré soit totalement réagi. On atteint alors l'équivalence.

Au cours du dosage, les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (**à chaque fois que l'on en verse, il disparaît**).

A l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés.

Après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (**il n'y a plus de réactif titré donc plus de réaction**).

➤ **Que se passe-t-il au niveau de l'avancement de la réaction ?**

A chaque ajout de réactif titrant, l'avancement est maximal. *A l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés est l'avancement prend la valeur x_E .*

➤ **Repérage de l'équivalence :**

C'est le but de chaque dosage, repérer l'équivalence et noter le volume de solution titrante que nous avons introduit.

On peut effectuer ce repérage soit par :

- ✓ Un changement de couleur du milieu réactionnel (fréquent en oxydoréduction).
- ✓ Un changement de couleur d'un indicateur coloré. Il a été introduit préalablement au dosage dans la solution à titrer.
- ✓ Le tracé d'une courbe

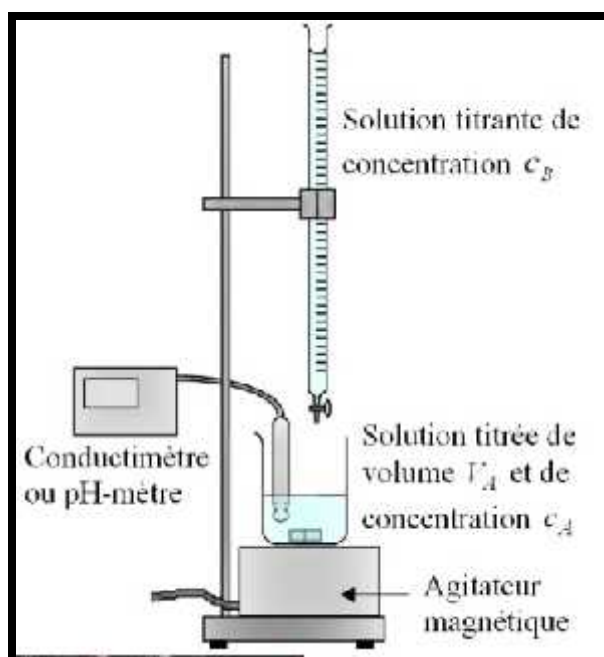
II) Dosage acide base par mesure de la conductivité.

1) **But.**

Comprendre le principe d'un dosage acide base suivi par conductimétrie, introduire la notion d'équivalence pour vérifier la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique.

2) **Protocole expérimental**

On mesure la conductivité σ d'une solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une cellule conductimétrique. On ajoute ensuite à la burette une solution d'hydroxyde de sodium. Pour chaque volume V_B ajouté, on mesure la conductivité σ de la solution obtenue afin de tracer le graphique $\sigma = f(V_B)$

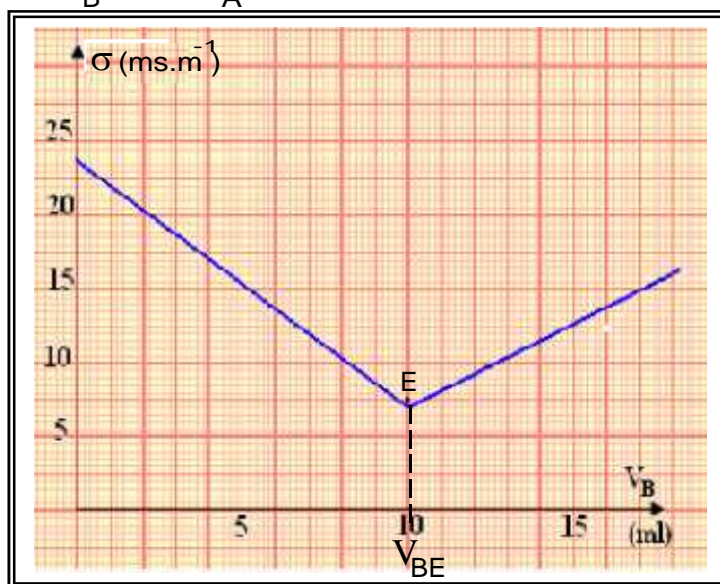


3) Exploitation et interprétation :

A. Etude de la réaction de dosage.

Afin d'interpréter et d'exploiter le graphique précédent, il nous faut étudier la réaction chimique acido-basique puis faire un bilan de matière dans un tableau d'avancement.

1. Rappeler l'équation bilan de la réaction acido-basique.
2. Exprimer littéralement la quantité initiale d'acide chlorhydrique présente dans le bécher.
3. On appelle E le point d'équivalence, le point du graphique précédent où les réactifs de la réaction de dosage ont été placés dans les proportions stœchiométriques. On note V_{BE} le volume de soude versé pour atteindre cette équivalence. Exprimer littéralement la quantité d'ions HO^- versé pour atteindre ce point.
4. Dresser un tableau d'avancement littéral correspondant à ce point d'équivalence.
5. En déduire une relation entre C_B , V_{BE} , C_A et V_A



Lorsque le réactif titrant versé et le réactif titré, présent dans le bécher, sont en proportions stœchiométriques et ont entièrement réagit.

A l'équivalence, les deux réactifs sont limitants alors : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x_E = 0$ et $n_0(\text{HO}^-) - x_E = 0$

on trouve :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

Relation d'équivalence

B. Exploitation du dosage.

- la courbe $\sigma = f(V_{\text{titrant}})$ présente **2 demi-droites de pentes différentes.**
- **Le point d'intersection** de ces 2 demi-droites est le **point équivalent E** (V_E, σ_E).

On donne les conductivités des ions suivants :

Ions	H_3O^+	OH^-	Cl^-	Na^+
} ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35	19,8	8	5

- **Avant l'équivalence**, les ions hydroxyde constituent le réactif limitant ; la solution contient des ions sodium, oxonium et chlorure. Mais au fur et à mesure de la réaction, les ions oxonium consommés sont remplacés en quantités égales, par des ions sodium moins conducteurs : **la conductivité σ baisse** alors progressivement.
- **A l'équivalence**, tous les ions hydroxyde introduits ont réagi avec la totalité des ions oxonium initialement présents dans la solution titrée ; la solution contient des ions sodium et chlorure : **la conductivité σ possède alors sa plus faible valeur**
- **Après l'équivalence**, les ions oxonium constituent le réactif limitant puisqu'ils sont épuisés ; la solution contient des ions sodium, hydroxyde et chlorure. Mais la réaction étant arrêtée, les ions hydroxyde ajoutés ne sont plus consommés : **la conductivité σ augmente** alors progressivement.

4) : Tableau d'avancement

$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2 H_2O$			Equation du dosage	
$n(H_3O^+)$	$n(HO^-)$	$n(H_2O)$	avancement	Etat
$n_i = C_A \cdot V_A$	$n_a = C_B \cdot V_B$	Excès	0	initial
$C_A \cdot V_A - x \neq 0$	$C_B \cdot V_B - x = 0$		$x = C_B \cdot V_B$	Avant l'Equivalence $V_B < V_{BE}$
$C_A \cdot V_A - x_E = 0$	$C_B \cdot V_B - x_E = 0$		$x_E = C_B \cdot V_{BE}$	A l'Equivalence $V_B = V_{BE}$
0	$C_B \cdot V_B - x \neq 0$		$x = C_A \cdot V_A$	Après l'Equivalence $V_B > V_{BE}$

III) Dosage colorimétrique : dosage d'oxydoréduction.

1- dosage colorimétrique

- Si l'un des réactifs de la réaction support de titrage est coloré, Le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur (disparition ou apparition) de la solution contenue dans le bécher.
- Si les réactifs de la réaction support de titrage sont incolores, l'équivalence peut parfois se repérer par changement de couleur d'un indicateur coloré.

2- dosage d'oxydoréduction.

- . On remplit la burette graduée avec la solution de permanganate de potassium acidifiée ($K^+ + MnO_4^-$). de concentration $C = 0,02 \text{ mol/l}$
- . On introduit 20,0 mL de solution de sulfate de fer II ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) dans un bécher de 100 mL.
- . On met un barreau aimanté (appelé aussi turbulent) dans le bécher. et on Place le bécher sur l'agitateur magnétique et on fait démarrer l'agitation (pas trop rapide pour ne pas projeter).
- . On verse la solution de permanganate de potassium dans le bécher, mL par mL, jusqu'à la coloration du mélange réactionnel

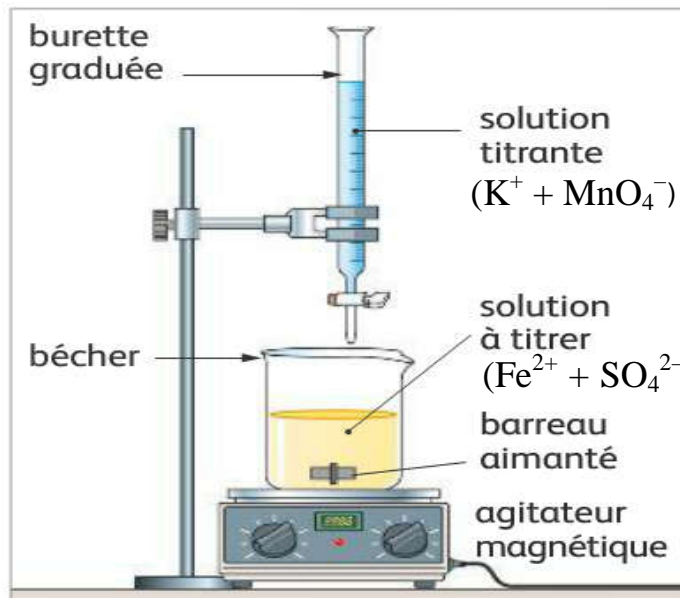


Tableau d'avancement

$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$.Equation du dosage	
Quantité de matière						avancement	Etat
$n_i(MnO_4^-)$	$n_i(Fe^{2+})$	Excès	0	0	Excès	0	Initial
$n_i(MnO_4^-) - x_E$	$n_i(Fe^{2+}) - 5.x_E$		x_E	$5.x_E$		x_E	Equivalence

A l'Equivalence:

$$n_i(MnO_4^-) - x_E = 0 \quad \text{et} \quad n_i(Fe^{2+}) - 5.x_E = 0$$

Donc $n_i(MnO_4^-) = C_{Ox} \cdot V_E$ **et** $n_i(Fe^{2+}) = C_{Red} \cdot V_{Red}$

$$\frac{C_{Red} \cdot V_{Red}}{5} = C_{Ox} \cdot V_E$$

$$(V_E = 19.4 \text{ mL})$$

$$C_{Red} = \frac{5 \cdot C_{Ox} \cdot V_E}{V} = \frac{5 \cdot 0,02 \cdot 19,4}{20} \text{ mol/L} = 0,097 \text{ mol/L}$$