

# CHIMIE

## Techniques de dosage

Un dosage (ou titrage) a pour but de déterminer la concentration molaire d'une espèce (molécule ou ion) en solution (généralement aqueuse).

Un réactif de concentration connue (réactif titrant) réagit avec l'espèce de concentration inconnue (espèce titrée) : il s'agit alors de déterminer la quantité de réactif titrant nécessaire pour neutraliser l'espèce titrée

Les méthodes de dosage sont très nombreuses : la technique est évidemment adaptée à l'espèce à doser et on utilise en général les différentes réactions chimiques connues. On distingue :

- les dosages acido-basiques,
- les dosages colorimétriques (acido-basiques ou d'oxydoréduction),
- les dosages d'oxydoréduction,
- les dosages par précipitation ou complexation,
- les dosages conductimétriques,
- les dosages spectrophotométriques (par étalonnage).

### A. Dosage acido-basique

Un dosage acido-basique est utilisé afin de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un acide ou d'une base. Si la solution de titre inconnu est acide, on verse une base de façon à neutraliser l'acide, et inversement. Il existe deux méthodes :

- l'utilisation d'un indicateur coloré (volumétrie colorimétrique non-instrumentale),
- l'utilisation d'un pH-mètre (volumétrie instrumentale).

La méthode est fiable, couramment utilisée, mais néanmoins limitée dans le cas des solutions trop diluées ou dans les cas de certains dosages de polyacides ou de polybases.

#### 1. Principe

Lors d'un dosage acido-basique, la solution contenant l'espèce à doser est versée dans un bécher placé sur un agitateur magnétique. Deux électrodes (ou une électrode combinée) mesurent le pH. On ajoute la solution contenant le réactif titrant à l'aide d'une burette : l'évolution du pH (et l'introduction éventuelle d'un indicateur coloré convenablement choisi) permet de déterminer le volume de réactif titrant versé à l'équivalence et donc la concentration de l'espèce dosée.

Ci-dessous, on évoque le dosage d'acide chlorhydrique (espèce titrée : ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de concentration molaire  $c_A$  en soluté apporté, par une solution d'hydroxyde de sodium (espèce titrante : ion hydroxyde :  $\text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $c_B$  (connue) en soluté apporté.

#### 2. Préparation

##### a) Burette graduée

- Placer la burette graduée de 25 mL sur son support (s'assurer de sa stabilité).
- Placer un verre à pied sous la burette.
- Rincer la burette avec de l'eau distillée.
- Rincer deux fois la burette avec le réactif
- Remplir la burette avec la soude. Faire le zéro .

### *b) Bécher*

- Rincer le bécher avec de l'eau distillée.
- Y verser 50 mL d'eau distillée mesurés avec une éprouvette graduée.
- Prélever une prise d'essai de volume  $V_A = 10,0$  mL d'acide chlorhydrique à l'aide d'une pipette jaugée équipée d'une propipette ou d'un pipeteur. Verser l'acide dans le bécher.
- Mettre un barreau aimanté dans le bécher, et placer le bécher sur un agitateur magnétique sous la burette (au dernier moment en cas de fuite de la burette).

### *c) pH-mètre*

- Sortir l'(les) électrode(s) de sa solution de stockage et la(les) rincer à l'eau distillée.
- La(les) fixer sur le support à électrodes.
- Étalonner le pH-mètre.

## **3. Réalisation**

### *a) Mise en place du dispositif*

- Après l'(les) avoir rincer à l'eau distillée, placer l'(les) électrode(s) dans le bécher.
- Vérifier une nouvelle fois que le ménisque est bien au zéro de la burette.

### *b) Dosage d'essai*

- Noter le pH tous les 1 mL de soude versés.
- Noter le volume de soude correspondant au saut de pH (brusque variation de pH ou, éventuellement, virage de l'indicateur).

### *c) Dosage précis*

- Noter le pH tous les 0,50 mL de soude versés en dehors de la zone d'équivalence.
- Noter le pH tous les 0,20 mL de soude versés dans la zone d'équivalence (et le volume de soude versé  $V_E$  au moment du changement de couleur de l'indicateur coloré éventuellement utilisé).

### *d) Rangement*

- Rincer l'(les) électrodes et la(les) replacer dans la solution de stockage.
- Récupérer les solutions acides et basiques dans les bidons de tri.
- Veiller à ne pas perdre le barreau aimanté dans l'évier (ou dans les bidons).
- Laver, rincer et sécher toute la verrerie.

## **4. Détermination du volume de réactif titrant versé à l'équivalence**

Deux solutions :

- on dispose d'un matériel informatique et d'un logiciel de traitement des données,
- on ne dispose pas d'un matériel informatique.

### a) Méthode de la dérivée

A l'aide d'un logiciel de traitement de données (Regressi par exemple), il est possible de tracer la courbe représentative de la fonction  $V_B \rightarrow \frac{dpH}{dV_B}(V_B)$  (avec  $V_B$  volume de soude

versé) et de déterminer le volume  $V_E$  correspondant à l'extremum de cette courbe. En effet, le point d'équivalence E est le point d'inflexion de la courbe de titrage. En ce point :

- le coefficient directeur de la tangente à la courbe est maximum,

- la valeur de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_B}$  est maximale.

### b) Méthode des tangentes

En l'absence d'informatique, on utilise la méthode des tangentes :

- sur papier millimétré, on trace la courbe représentative de la fonction  $V_B \rightarrow pH(V_B)$ ,

- on trace 2 tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence,

- on trace ensuite la parallèle à ces 2 tangentes, équidistante de celles-ci : son intersection avec la courbe de titrage détermine le point d'équivalence,

- on en déduit le volume  $V_E$ .

Remarque : la méthode des tangentes est également utilisable avec Regressi.

## 5. Calcul de la concentration molaire de l'espèce titrée

Dans le cas évoqué, l'équation de la réaction de dosage s'écrit :  $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2 H_2O$

A l'équivalence, la quantité  $n(HO^-)_E$  d'ions hydroxyde apportée par la soude est égale à la quantité  $n(H_3O^+)_0$  d'ion oxonium apportée initialement par l'acide chlorhydrique.

$n(HO^-)_E = n(H_3O^+)_0$  : il s'ensuit :  $c_B \cdot V_E = c_A \cdot V_A$  et  $c_A = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}$

## B. Dosage d'oxydoréduction

Un dosage d'oxydoréduction est utilisé afin de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un oxydant ou d'un réducteur. Si la solution de titre inconnu est oxydante, la solution titrante contient un réducteur, et inversement. Il existe deux sortes de dosage d'oxydoréduction (volumétrie colorimétrique non instrumentale) :

- titrage direct,

- titrage indirect (par différence ou en retour).

### 1. Dosage direct

#### a) Principe

Lors d'un dosage direct, la solution contenant l'espèce à doser est versée dans un erlenmeyer placé sur un agitateur magnétique. On ajoute la solution contenant le réactif titrant à l'aide d'une burette : le changement de couleur du milieu réactionnel (du à un indicateur, à l'apparition ou à la disparition d'une espèce chimique permet de déterminer le volume de réactif titrant versé à l'équivalence et donc la concentration de l'espèce dosée.

Ci-dessous, on évoque le dosage d'une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée) de concentration molaire  $c_R$  en soluté apporté, par une solution de permanganate de potassium (espèce titrante :  $\text{MnO}_4^-$ ) de concentration molaire  $c_O$  (connue) en soluté apporté.

Remarque : l'oxydation du peroxyde d'hydrogène par les ions permanganate se déroule en milieu acide.

### b) Préparation

La préparation est similaire à celle d'un dosage acido-basique (sans pH-mètre) :

- la prise d'essai d'eau oxygénée (acidifiée par de l'acide sulfurique) de volume  $V_R$  est versée dans l'erlenmeyer,
- la burette graduée est remplie avec le réactif titrant.

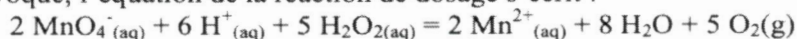
### c) Réalisation

La réalisation est similaire à celle d'un dosage acido-basique :

- l'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette des ions permanganate,
- on note le volume  $V_E$  de solution de permanganate de potassium versée à cet instant.

### d) Calcul de la concentration molaire de l'espèce titrée

Dans le cas évoqué, l'équation de la réaction de dosage s'écrit :



A l'équivalence, la quantité  $n(\text{MnO}_4^-)_E$  d'ions permanganate apportée par la solution de permanganate de potassium est égale au  $2/5^{\text{ème}}$  de la quantité  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_0$  de molécules de peroxyde d'hydrogène apportée initialement par l'eau oxygénée.

$$n(\text{MnO}_4^-)_E = \frac{2}{5} \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2)_0 : \text{il s'ensuit : } c_O \cdot V_E = \frac{2}{5} \cdot c_R \cdot V_R \text{ et } \boxed{c_R = \frac{5}{2} \cdot \frac{c_O \cdot V_E}{V_R}}$$

## 2. Dosages indirects

### a) Dosage indirect par différence

Lors d'un dosage indirect par différence, on fait réagir (réaction 1) un volume connu de solution A contenant l'espèce à doser avec une quantité connue et en excès de solution B contenant l'espèce titrante (de concentration connue). On dose ensuite directement l'excès de solution B avec un réactif C adéquat (réaction 2). Par différence entre la quantité de B initiale et la quantité de B restante, on en déduit la quantité de B ayant réagi et donc la quantité d'espèce titrée A présente initialement.

### b) Dosage indirect en retour

Lors d'un dosage indirect en retour, on fait réagir (réaction 1) un volume connu de solution A contenant l'espèce à doser avec une quantité en excès de solution B contenant l'espèce titrante : il se forme une espèce C. L'espèce C est dosée directement avec un réactif D adéquat (réaction 2). La connaissance de la quantité de C dosée dans la réaction 2 permet d'accéder à la quantité de C formée dans la réaction 1 et donc à la quantité d'espèce titrée A initialement présente.

## C. Dosage par précipitation ou complexation

La précipitation et la complexation ne sont pas à proprement parlé des techniques de dosage. On dose une espèce chimique par un réactif qui produit la précipitation ou la complexation. La détermination de l'équivalence permet d'accéder à la concentration inconnue par des techniques classiques : colorimétrie ou conductimétrie.

### 1. Dosage par précipitation

Dans un dosage par précipitation, la réaction mise en jeu est une réaction au cours de laquelle se forme un précipité, solide peu soluble dans l'eau, généralement obtenu par réaction entre un anion et un cation

Exemple :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$  chlorure d'argent

### 2. Dosage par complexation

Dans un dosage par complexation, la réaction mise en jeu est une réaction au cours de laquelle se forme un complexe, édifice polyatomique constitué généralement d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

Exemple :  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$  ion complexe thiocyanatofer(III)

## D. Dosage conductimétrique

La conductimétrie est une méthode analytique quantitative destinée à réaliser des dosages ou permettre des suivis quantitatifs de réactions en vue d'étudier, par exemple, des cinétiques de réaction. En terme de technique de dosage, le dosage conductimétrique est utilisé quand d'autres méthodes n'y parviennent pas ou lorsque les résultats obtenus sont difficilement exploitables. L'instrumentation utilisée ici consiste en un conductimètre ainsi qu'une cellule conductimétrique.

### 1. Conductimètre et cellule conductimétrique

- Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la résistance (ou la conductance) d'une portion de solution comprise entre deux plaques métalliques parallèles identiques (de surface S et distantes de L) d'une cellule conductimétrique.
- On montre que cette résistance (ou conductance) est directement liée à la concentration des ions présents en solution : en conséquence, la mesure ne peut se faire que dans des solutions électrolytiques (électrolytes).
- Pour limiter les phénomènes de polarisation, dus à l'électrolyse de la solution, la mesure est faite en courant alternatif et sous faible tension.
- Une cellule conductimétrique doit être conservée dans l'eau distillée pour éviter son dessèchement..

## 2. Grandeurs conductimétriques

- La conductance  $G^*$  d'une portion de solution électrolytique est égale à l'inverse de sa résistance :  $G = \frac{1}{R}$  avec R en  $\Omega$  et G en siemens (S).
- La conductivité  $\sigma^*$  d'une solution ionique caractérise le pouvoir conducteur de cette solution. La conductance d'une portion de cette solution est proportionnelle à la conductivité de la solution :  $G = k \cdot \sigma$  avec  $\sigma$  en  $S \cdot m^{-1}$  et  $k = \frac{S}{L}$  (constante de cellule) en  $m^{-1}$ .
- Certains conductimètres du commerce donnent la valeur de la conductance. La plupart utilisent une cellule adaptée et affichent directement la valeur de la conductivité.
- Chaque ion est caractérisé par une conductivité molaire ionique  $\lambda^*$  (en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ).
- Pour une solution ionique diluée contenant n ions monochargés différents notés  $X_i$  (i variant de 1 à n) de concentration  $[X_i]$  et de conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$ , la conductivité s'écrit :  $\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$ .

## 3. Détermination de la constante k de la cellule

Cette constante se détermine en mesurant la conductance d'une solution étalon de chlorure de potassium à  $1,0 \times 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$  en soluté apporté. Les valeurs des conductivités de cette

$\theta$ (°C)	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma$ (mS.m <sup>-1</sup> )	122,5	125,1	127,8	130,5	133,3	135,9	138,6	141,3	144,0

solution, en fonction de la température  $\theta$ , sont données dans le tableau ci-dessous :

Les conductivités de cette solution étant connues avec une grande précision, on en déduit la valeur de la constante de cellule :  $k = \frac{\sigma}{G}$ .

## 4. Exemple : dosage d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium

### a) *Préparation et réalisation*

La préparation et la réalisation sont similaires à celles d'un dosage acido-basique (on remplace le pH-mètre par le conductimètre) en notant les valeurs de la conductance (ou de la conductivité) tous les 1,0 mL de soude versés.

\*: G dépend de la température et du système de mesure.

\*:  $\sigma$  est indépendante du système de mesure mais dépend de la température, de la nature des ions présents et de leur concentration.

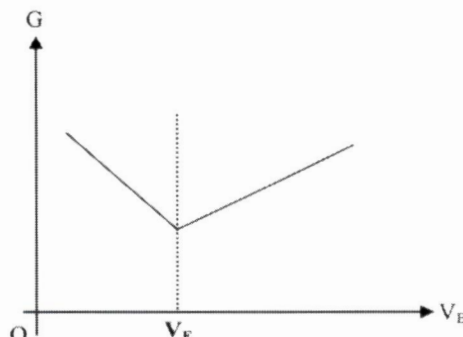
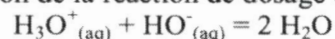
\*:  $\lambda$  dépend de la température et de la nature du solvant (voir le chapitre « Banque de données »).

b) Détermination du volume de réactif titrant versé à l'équivalence

▪ On trace la courbe représentative de la fonction  $V_B \rightarrow G(V_B)$  (ou  $V_B \rightarrow \sigma(V_B)$ ) : elle est composée de deux segments de droite (voir ci-contre).

▪ Le volume  $V_E$  du réactif titrant est donnée par l'abscisse du point d'intersection des deux segments (conductance minimale)

▪ L'équation de la réaction de dosage est :



Explication :

▪ Pour  $V_B < V_E$  :

- des ions oxonium disparaissent et des ions sodium apparaissent,
- $\lambda(\text{Na}^+) < \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,
- la conductance G du mélange réactionnel diminue.

▪ Pour  $V_B = V_E$  : la solution ne contient plus que des ions chlorure et sodium et la conductance est minimale.

▪ Pour  $V_B > V_E$  :

- des ions sodium et hydroxyde apparaissent,
- la conductance de la solution augmente.

c) Calcul de la concentration molaire de l'espèce titrée

Identique à celui du dosage acido-basique.

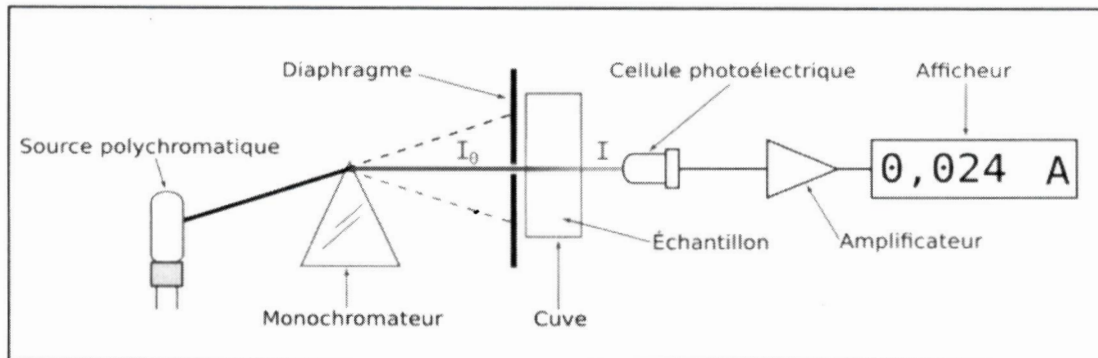
## E. Dosage spectrophotométrique

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative destinée à réaliser des dosages ou permettre des suivis quantitatifs de réactions en vue d'étudier, par exemple, des cinétiques de réaction.

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption de la lumière par les espèces chimiques colorées. Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche, la couleur perçue résultant de la superposition des teintes des radiations non absorbées.

### 1. Le spectrophotomètre

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance  $A$  à la longueur d'onde étudiée.



Remarques :

- Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.
- Plus le rapport  $\frac{I}{I_0}$  est petit et plus l'absorbance A est grande.
- Les valeurs d'absorbance couramment délivrées par les spectrophotomètres sont comprises entre 0 et 2,0. Une absorbance égale à 1 signifie que 10% de la lumière sont transmis (pour A = 2,0 moins de 1% de la lumière incidente a traversé la solution).
- L'absorbance est une grandeur additive : elle est la somme des absorbances dues à la cuve, au solvant. Pour que l'absorbance mesurée ne soit que celle de la solution à étudier, il faut réaliser une opération appelée réglage du « zéro » : elle consiste à placer dans la cuve une solution, le « blanc », contenant le solvant. Une touche permet alors de régler la valeur de l'absorbance à 0 (cette opération doit être effectuée à chaque changement de longueur d'onde de la lumière).

2. Caractéristiques de l'absorbance : loi de Beer-Lambert

- L'absorbance A dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation incidente (puisque certaines radiations sont absorbées et d'autres non).
- L'absorbance A est proportionnelle à l'épaisseur  $\ell$  de la solution traversée par le faisceau lumineux.
- L'absorbance A est proportionnelle à la concentration molaire c de l'espèce colorée.

Loi de Beer-Lambert :

L'absorbance A d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce et à l'épaisseur  $\ell$  de solution traversée par le faisceau lumineux :  $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$

A : absorbance de la solution (sans unité).

$\ell$  : épaisseur de la solution traversée par la lumière (en cm).

c : concentration molaire de l'espèce colorée (en mol.L<sup>-1</sup>).

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (ou coefficient d'absorption molaire) qui dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'espèce dissoute et qui traduit, en fait, l'aptitude de cette espèce à absorber la radiation considérée (en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

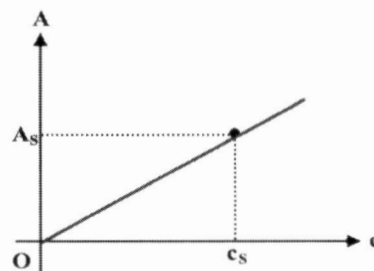
Remarque : la loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si la concentration de l'espèce colorée n'est pas trop forte (si l'absorbance n'est pas trop grande).

### 3. Recherche du maximum d'absorption

- On trace le spectre d'absorption de la solution contenant l'espèce absorbante. Pour cela, après avoir fait le « zéro », on mesure l'absorbance de cette solution pour les longueurs d'onde disponibles sur le spectrophotomètre utilisé.
- On trace la courbe représentative de la fonction  $\lambda \rightarrow A(\lambda)$ .
- On relève la valeur  $\lambda_{\max}$  de la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale.

### 4. Courbe d'étalonnage

- A partir d'une solution mère, on prépare une série de solutions de concentrations croissantes contenant l'espèce à titrer.
- Après s'être placé à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et avoir fait le « zéro », on mesure l'absorbance  $A$  de chaque solution.
- On trace alors la courbe représentative de la fonction  $c \rightarrow A(c)$  : on obtient une droite qui passe par l'origine (conformément à la loi de Beer-Lambert).



#### Remarques :

- on mesure les absorbances par ordre croissant de concentration : on évite ainsi de rincer la cuve,
- les traces de doigt sur la cuve faussent le résultat de la mesure : on tient la cuve par les coins afin d'éviter ce risque .

### 5. Détermination de la concentration d'une solution

- On se place à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et on fait le « zéro ».
- On remplit aux 2/3 une cuve avec la solution contenant l'espèce à titrer.
- On place cette cuve dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance  $A_S$ .
- A l'aide de la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration  $c_S$  de l'espèce titrée (voir schéma ci-dessus)

### 6. Suivi de la cinétique d'une transformation

La réaction doit faire intervenir un seul réactif ou un seul produit coloré en solution.

- On se place à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et on fait le « zéro ».
- A la date  $t = 0$ , on place le mélange réactionnel dans la cuve du spectrophotomètre.
- Au cours du temps, on relève les valeurs de l'absorbance.
- On utilise la courbe d'étalonnage pour déterminer les valeurs des concentrations en fonction du temps.
- Grâce au tableau descriptif de l'évolution du système on déduit la valeur de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps.
- On trace la courbe représentative de la fonction  $t \rightarrow x(t)$ .

Remarque : le spectrophotomètre peut être relié à un ordinateur qui permet d'enregistrer en continu les valeurs de l'absorbance en fonction du temps et de tracer directement la courbe représentative de la fonction  $t \rightarrow x(t)$ .