

I DOSAGES PAR ETALONNAGE

1,1 Principe

Lors d'un dosage par étalonnage, on compare la grandeur physique de la solution inconnue, avec celles de solutions étalons dont les concentrations sont du même ordre de grandeur que celle à déterminer.

On en déduit ensuite la concentration de l'espèce à doser.

Les courbes d'étalonnages peuvent être réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre pour les solutions colorées, ou par un conductimètre pour des solutions ioniques conductrices

1,2 Spectrophotométrie : loi de Beer Lambert

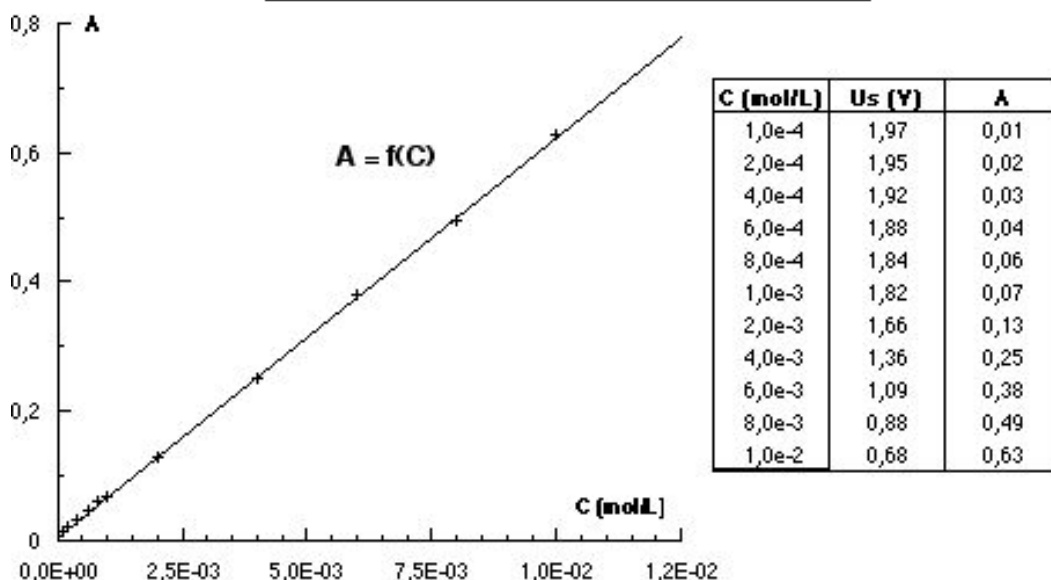
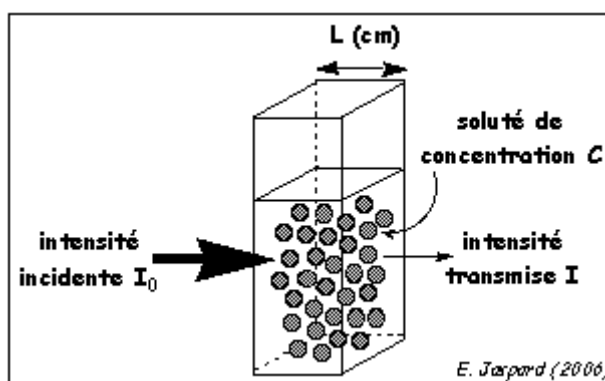
(Rappel)

L'absorbance A d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration molaire de l'espèce chimique responsable de sa couleur.

$A = k \cdot C$ (k dépend de l'épaisseur de la cuve et de la longueur d'onde utilisée)

C en mol.L⁻¹

(voir première S ou TP sur la spectro dans le visible)



1,3 Conductimétrie : loi de Kohlrausch

La conductimétrie permet l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes (solutions conductrices de courant).

Les conductimètres affichent la conductivité σ des solutions:

La conductivité d'une solution est fonction des concentrations des espèces chargées la constituant (loi de Kohlrausch):

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

$[X_i]$ désigne la concentration d'un espèce ionique présente dans la solution en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

λ_i désigne la conductivité molaire de chaque ion présent, exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

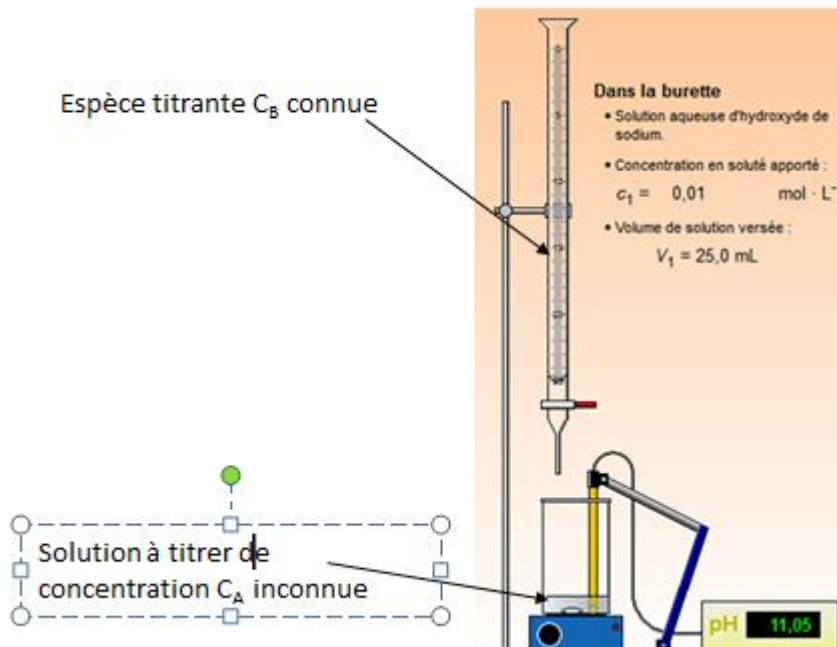
σ : Conductivité de la solution en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

σ dépend de la nature des ions, de leurs concentrations et de la température.

<p>• Ions en solution : $\text{K}^+ + \Gamma^-$</p> <p>• Concentration en soluté apporté (de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):</p> <p>$c_1 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p>	<p>• Ions en solution : $\text{K}^+ + \Gamma^-$</p> <p>• Concentration en soluté apporté (de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):</p> <p>$c_1 = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p>	<p>• Ions en solution : $\text{K}^+ + \Gamma^-$</p> <p>• Concentration en soluté apporté (de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):</p> <p>$c_1 = 0,003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p>
<p>Mesure</p> <p>Conductivité 14,7</p> <p>Conductance G</p> <ul style="list-style-type: none"> S mS μS <p>Conductivité σ</p> <ul style="list-style-type: none"> $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ $\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 	<p>Mesure</p> <p>Conductivité 29,1</p> <p>Conductance G</p> <ul style="list-style-type: none"> S mS μS <p>Conductivité σ</p> <ul style="list-style-type: none"> $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ $\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 	<p>Mesure</p> <p>Conductivité 43,5</p> <p>Conductance G</p> <ul style="list-style-type: none"> S mS μS <p>Conductivité σ</p> <ul style="list-style-type: none"> $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ $\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
<p>la conductivité est proportionnelle à la concentration en ions de cette solution</p>		

2) TITRAGE DIRECT

2,1 Définitions



- Titrer l'espèce A en solution de concentration inconnue c_A , consiste à la faire réagir avec une espèce titrante B de concentration c_B connue, en vue de trouver la concentration c_A .

- On effectue des ajouts successifs de la solution titrante, de concentration connue, dans une prise d'essai de la solution à titrer.

Dans un titrage acido-basique, la réaction de titrage est une réaction acido-basique (échange de proton)



- On repère l'**équivalence**, par une variation brusque de pH, ou une cassure de la courbe de conductimétrie, ou par un changement de couleur.
- Quand celle-ci est atteinte **les quantités de réactifs ont été introduites dans les conditions stœchiométriques**

Dans le cas d'une réaction acidobasique,

$$n_A = n_{BE} \text{ (car les coefficients stœchiométriques sont de 1)}$$

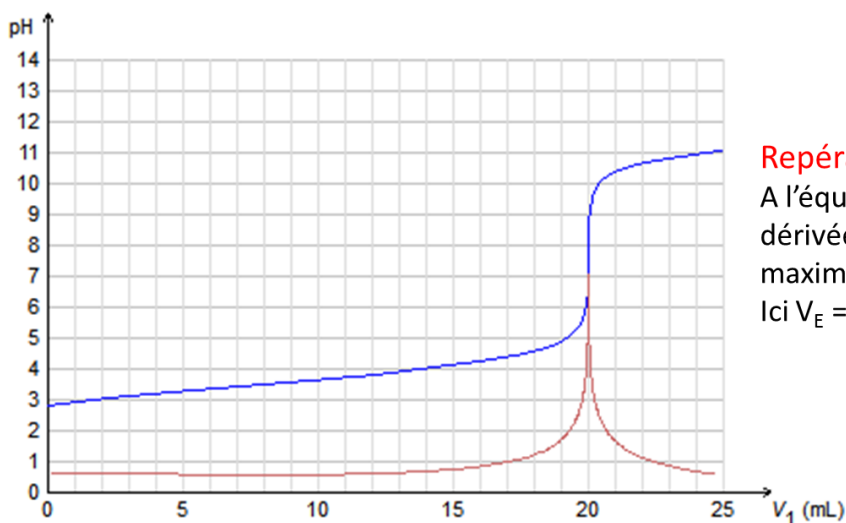
$$\text{On en tire } c_A \times v_A = c_B \times v_{BE}$$

- V_{BE} est le volume de solution titrante versée à l'équivalence
- La transformation associée à la réaction de titrage doit être **rapide, totale et spécifique de l'espèce à titrer.**

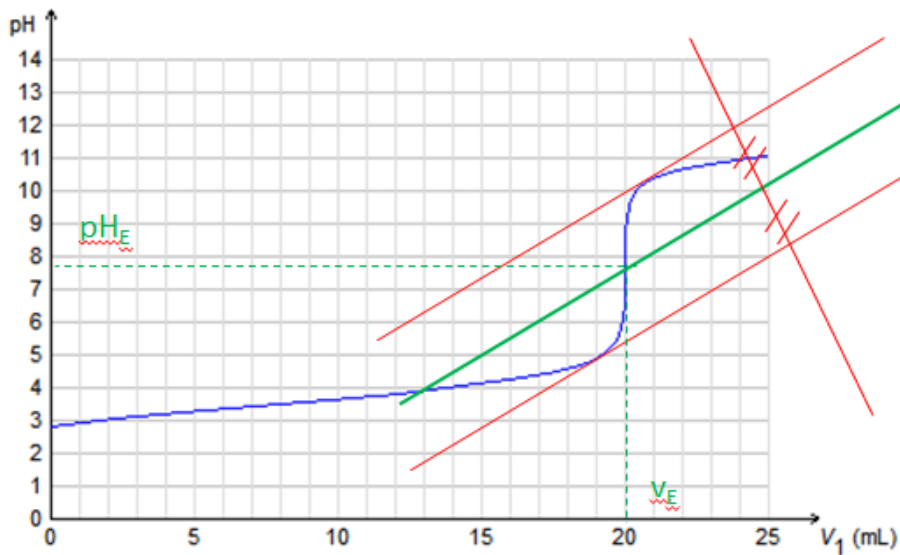
Lors d'un titrage pH-métrique, l'observable est le pH de la solution.

Sur la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$, on observe un saut de pH aux alentours du point d'équivalence

2.2 Titrages pH -métriques



Repérage de l'équivalence :
 A l'équivalence, la fonction dérivée $d(\text{pH})/dV$ présente un maximum.
 Ici $V_E = 20$ mL



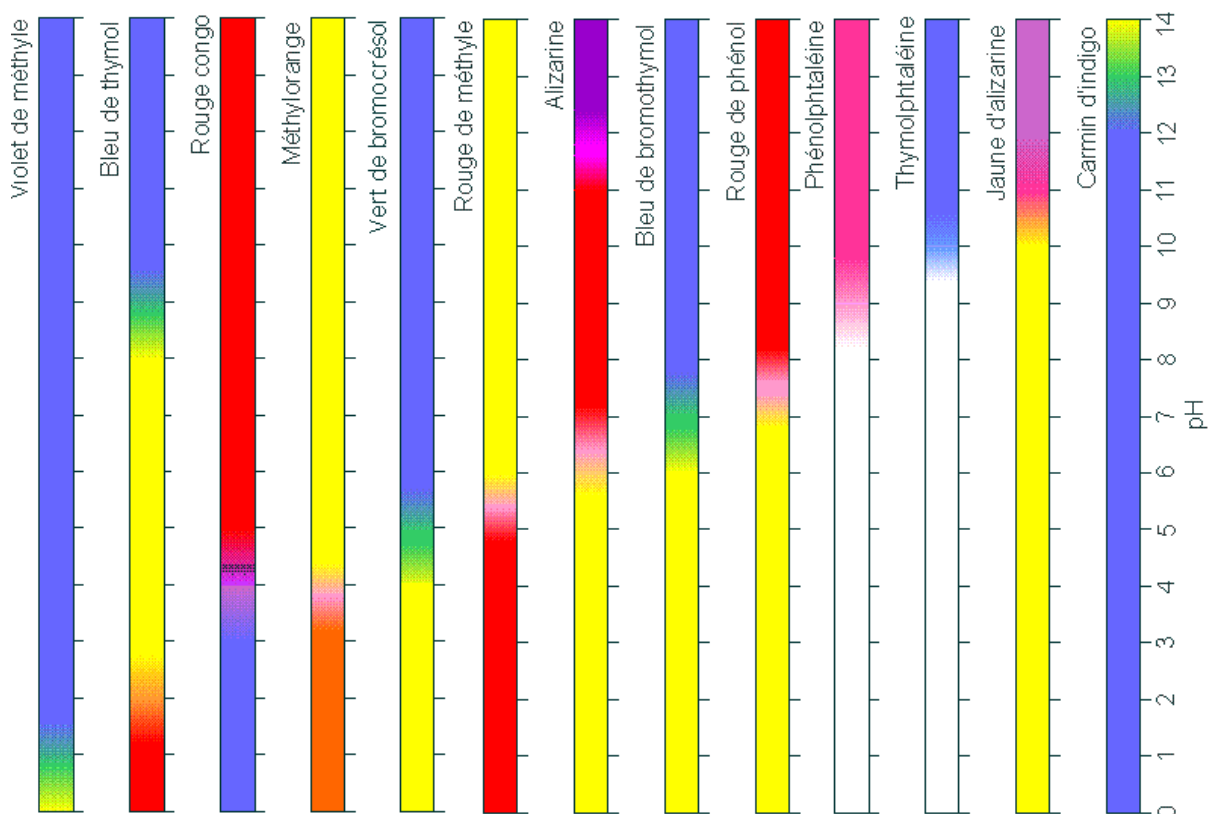
La courbe présente un axe de symétrie au niveau du point d'équivalence, on peut donc trouver celui-ci grâce à la méthode des 3 tangentes

2.3. Titrages colorimétriques

Lors d'un titrage colorimétrique, l'observable est la couleur de la solution. Le changement de couleur est provoqué par le virage d'un indicateur coloré.

Un indicateur coloré est bien choisi si la zone de virage contient le pH à l'équivalence .

L'ajout d'une seule goutte de réactif titrant doit correspondre au virage de l'indicateur coloré



2.4 Titrages conductimétriques

On suit l'évolution de la concentration en ions dans la solution à l'aide d'un conductimètre.

Exemple : titrage de la soude par acide chlorhydrique

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{HO}^-) = 20 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Na}^+) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avant l'équivalence baisse de concentration de HO^- et hausse de concentration de Cl^- , concentration en Na^+ constante, donc

A l'équivalence, il n'y a plus d'ions HO^- , ni d'ion H_3O^+ , c'est le point le plus bas de la courbe

Après l'équivalence, on continue à verser des ions H_3O^+ et des ions Cl^- , les ions H_3O^+ très bons conducteurs ne sont plus neutralisés par HO^- , la conductivité augmente fortement.

