

I. Généralités

I.1. Le principe

Doser : c'est chercher à déterminer la concentration d'une espèce dans un prélèvement.

Titrer une solution : c'est déterminer le nombre de moles de particules (protons, électrons, ligands) qu'elle peut capter ou libérer par litre de solution.

La solution étalon ou titrante : c'est une solution de concentration connue qui sert à titrer la solution de concentration inconnue.

I.2. La réaction de dosage

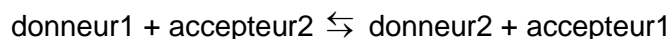
➤ Critères

La réaction chimique entre le composé à titrer et le titrant doit être :

- sans ambiguïté sur sa stœchiométrie, elle est représentée par un bilan simple
- totale, ou quasi totale, sa constante d'équilibre doit être grande devant 1
- rapide, elle doit provoquer un changement brutal.

➤ La réaction

Les réactions servant à un dosage correspondent à des réactions d'échange de particules P entre deux couples accepteur/donneur, c'est de plus la réaction prépondérante qui peut se produire dans le mélange.



On distingue diverses méthodes de dosages selon la nature de P

- P est un proton : titrage acido-basique
- P est un électron : titrage redox
- P est un anion : titrage par précipitation
-

I.3. Les méthodes de dosage

➤ **Potentiométrie** : on suit l'évolution d'une grandeur proportionnelle au potentiel de la solution en fonction du volume de solution titrante versé (exemple : $\text{pH} = f(V)$ encore appelé dosage pH-métrie)

➤ **Conductimétrie** : on suit l'évolution de la conductance de la solution en fonction du volume de solution titrante versé : $G = h(V)$.

➤ **Volumétrie** : On se limite à la détermination du volume équivalent en introduisant dans la solution à titrer un indicateur de fin de réaction, par exemple un indicateur coloré.

Dans les deux premiers cas on se ramène à la mesure d'une d.d.p. entre deux électrodes.

I.4. Le point d'équivalence

En pratique, titrer (= doser) une solution, c'est déterminer expérimentalement le point d'équivalence. Il y a équivalence quand la quantité de particules libérées par le donneur de particules est égale à la quantité de particules captées par l'accepteur.

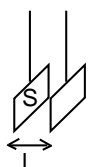
Exemple : Dosage d'un acide par une base étalon:

Il y a équivalence acido-basique quand la quantité de protons libérés par l'acide à doser est égale à la quantité de protons captés par la base titrante.

II. Dosage conductimétrique

II.1. Présentation, définition.

Un électrolyte est une solution permettant le passage du courant par conduction de type ionique (Arrhénius 1887): les porteurs de charge sont les divers anions et cations présents dans le milieu. L'étude expérimentale se fait à l'aide d'un conductimètre. On plonge une cellule conductimétrique dans la solution et on mesure $I = f(U)$



Par définition la résistance de l'échantillon contenu dans la cellule est: $R = \rho \frac{l}{S}$ (ρ résistivité),

sa conductance $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = k\gamma$ (γ conductivité), $k = \frac{S}{l}$ la constante de la cellule.

La mesure de G nous donne γ .

Les ions hydroxyde et hydronium ont des conductivités particulièrement élevées.

ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0	OH ⁻	19,9
Li ⁺	3,86	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	Br ⁻	7,81
NH ₄ ⁺	7,34	I ⁻	7,70
1/2 Ca ²⁺	5,95	NO ₃ ⁻	7,14
1/2 Zn ²⁺	5,28	HCOO ⁻	5,46
1/2 Fe ²⁺	5,35	CH ₃ COO ⁻	4,09
1/3 Al ³⁺	6,30	1/2 SO ₄ ²⁻	8,00
1/3 Fe ³⁺	6,80	1/3 PO ₄ ³⁻	9,28

II.2. Conductivité d'une solution

Soit une solution contenant divers ions A_i de nombre de charge z_i, concentration molaire C_i (mol/m³).

Conductivité de l'ion i : $\gamma_i = \lambda(A_i) C_i$

On peut remarquer que quel que soit l'ion considéré sa conductivité est positive. Tous les ions contribuent au passage du courant dans le même sens.

Ainsi la conductivité totale de la solution est la somme des conductivités : $\gamma = \sum_i \gamma_i = \sum_i \lambda(A_i) C_i$.

Lorsque la solution est diluée : $\gamma = \sum_i \lambda^\circ(A_i) C_i$ ou encore $\gamma = \sum_i |z_i| \lambda^\circ(1/|z_i| A_i) . C_i$

S.m^{-1} $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ mol.m^{-3}

Exemple : Cas de l'eau pure.

Suite à l'autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ les concentrations en ions dans l'eau pure sont :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

On peut donc en déduire la conductivité : $\gamma = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{OH}^-] \lambda^\circ_{\text{OH}^-} = 10^{-4} (35 \cdot 10^{-3} + 19 \cdot 10^{-3})$

Ainsi pour l'eau pure à 25°C $\gamma = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$.

II.3. Ce qu'il faut savoir

La conductivité c'est la capacité d'une solution à conduire le courant.

On a la conductance $G = k\gamma$ où k est la constante de la cellule conductimétrique et γ la conductivité de la solution.

La relation à retenir est :

$$G = k\gamma = k \sum_i \Lambda^\circ_i C_i |z_i|$$

avec

Λ°_i la conductivité molaire équivalente en S.m².mol⁻¹ de l'espèce i

C_i la concentration en mol.m⁻³ de l'espèce i

$|z_i|$ la valeur absolue de la charge de l'espèce

II.4. Méthode

- ① Ecrire la mise en solution des espèces.
- ② Ecrire la réaction de dosage.
- ③ Déterminer le volume à l'équivalence.
- ④ Faire l'inventaire des espèces ioniques dans la solution.
- ⑤ Déterminer la concentration de ces espèces avant l'équivalence grâce à un tableau d'avancement, on n'oubliera pas les ions spectateurs et on négligera les espèces minoritaires.
- ⑥ Déterminer alors la fonction linéaire, généralement $G(V+V_0) = f(V)$. Déduire l'évolution de cette droite.
- ⑦ Reprendre les points ⑤ et ⑥ après l'équivalence.
- ⑧ Les deux droites obtenues en ⑥ et en ⑦ prennent la même valeur lorsque $V = V_e$.

II.5. Exemples

II. 5.1. Dosage d'un acide fort par une base forte

- ① Mise en solution $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

- ② Réaction de dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

- ③ Volume à l'équivalence : $C_0V_0 = CV_e$

- ④ Inventaire des espèces ioniques dans la solution : Na^+ ; Cl^- ; H_3O^+ ; OH^-

➤ $V < V_e$

- ⑤ • Concentrations avant l'équivalence : $[\text{Cl}^-] = \frac{C_0V_0}{V+V_0} 10^3$; $[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V+V_0} 10^3$;

	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$
EI	C_0V_0		CV		Solvant
EF	$C_0V_0 - CV$		ε		Solvant

$$h = \left(\frac{C_0V_0}{V+V_0} - \frac{CV}{V+V_0} \right) 10^3 ; \omega \text{ négligeable.}$$

- ⑥ • La conductance $G = k\gamma = k10^3 \frac{C_0V_0}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Cl}} + \Lambda_h) + k10^3 \frac{CV}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Na}} - \Lambda_h)$
 $\Rightarrow G(V + V_0) = GV_{\text{Total}} = A + B V$ droite de pente négative.

- Pour $V = V_e$ avec $C_0V_0 = CV_e \Rightarrow GV_{\text{Total}} = kC_0V_0 10^3(\Lambda_{\text{Cl}} + \Lambda_h) + k10^3 CV_e (\Lambda_{\text{Na}} - \Lambda_h) = kC_0V_0 10^3(\Lambda_{\text{Cl}} + \Lambda_{\text{Na}})$

➤ $V > V_e$

- ⑤ • Concentrations après l'équivalence : $[\text{Cl}^-] = \frac{C_0V_0}{V+V_0} 10^3$; $[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V+V_0} 10^3$;

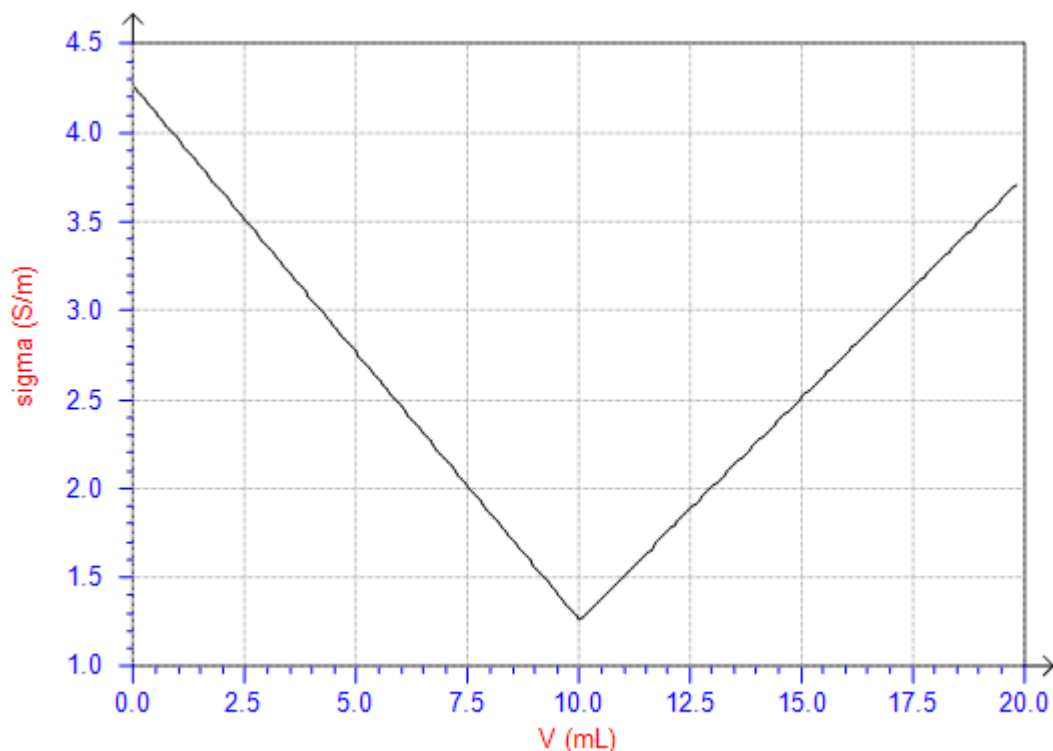
	H_3O^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$
EI	C_0V_0		CV		Solvant
EF	ε		$CV - C_0V_0$		Solvant

$$\omega = \left(\frac{CV}{V+V_0} - \frac{C_0V_0}{V+V_0} \right) k10^3 ; h \text{ négligeable.}$$

- ⑥ • La conductance $G = k\gamma = k10^3 \frac{C_0V_0}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Cl}} - \Lambda_\omega) + k10^3 \frac{CV}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_\omega)$
 $\Rightarrow G(V + V_0) = GV_{\text{Total}} = A' + B' V$ droite de pente positive.

- Pour $V = V_e$ avec $C_0V_0 = CV_e \Rightarrow GV_{\text{Total}} = kC_0V_0 10^3(\Lambda_{\text{Cl}} - \Lambda_\omega) + k CV_e 10^3(\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_\omega)$
 $= C_0V_0 10^3(\Lambda_{\text{Cl}} + \Lambda_{\text{Na}})$

- Les deux droites sont sécantes pour $V = V_e$.



II. 5.2. Dosage d'un acide faible par une base forte

① Mise en solution $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

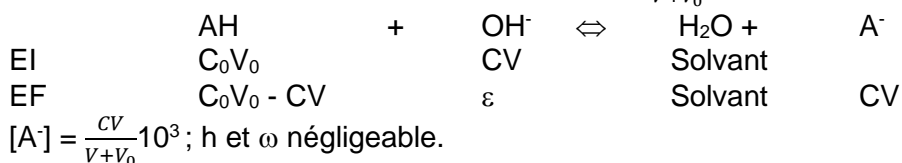
② Réaction de dosage : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$

③ Volume à l'équivalence : $C_0V_0 = CV_e$

④ Inventaire des espèces ioniques dans la solution : Na^+ ; A^- ; H_3O^+ ; OH^-

➤ $V < V_e$

⑤ • Concentrations avant l'équivalence : $[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V+V_0} 10^3$



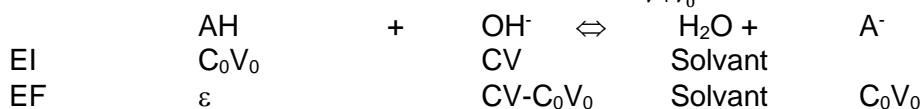
⑥ • La conductance $G = k\gamma = k 10^3 \frac{CV}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{A}^-})$

$$\Rightarrow G(V + V_0) = GV_{\text{Total}} = B V \text{ droite de pente positive}$$

• Pour $V = V_e$ avec $C_0V_0 = CV_e \Rightarrow GV_{\text{Total}} = k 10^3 CV_e (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{A}^-}) = k 10^3 C_0V_0 (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{A}^-})$

➤ $V > V_e$

⑤ • Concentrations après l'équivalence : $[\text{Na}^+] = \frac{CV}{V+V_0} 10^3$;

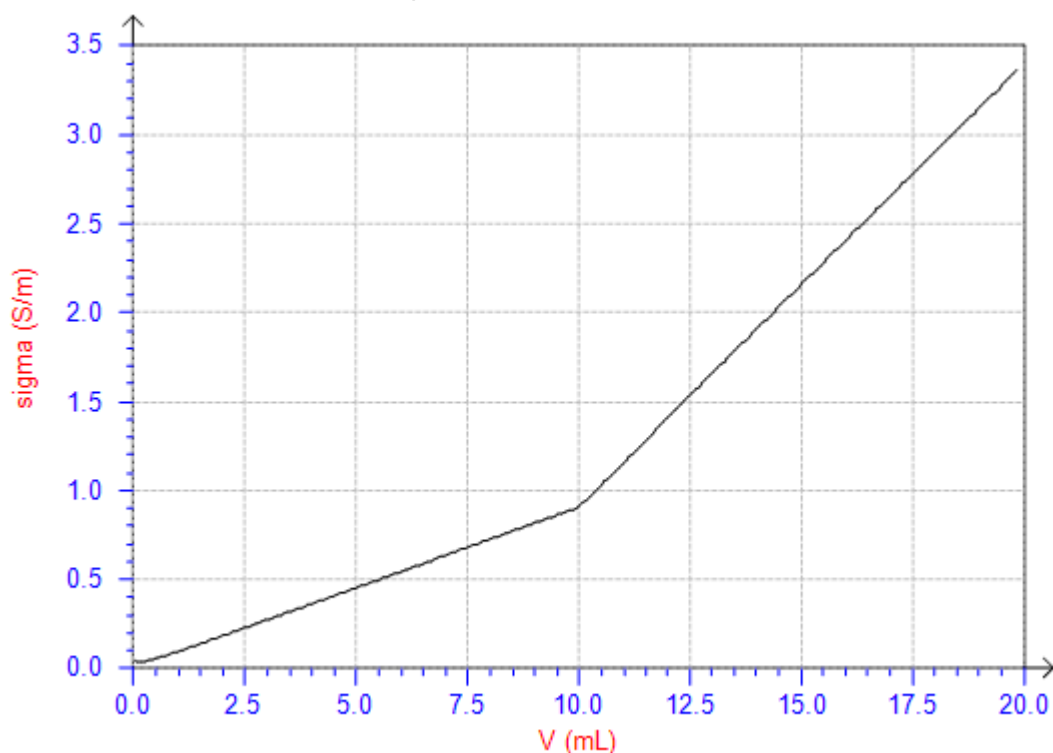


$[\text{A}^-] = \frac{C_0V_0}{V+V_0} 10^3$; $\omega = (\frac{CV}{V+V_0} - \frac{C_0V_0}{V+V_0}) k 10^3$; h négligeable.

⑥ • La conductance $G = k\gamma = k 10^3 \frac{C_0V_0}{V+V_0} (\Lambda_{\text{A}^-} - \Lambda_{\omega}) + k 10^3 \frac{CV}{V+V_0} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\omega})$

$\Rightarrow G(V + V_0) = GV_{\text{Total}} = A' + B' V$ droite de pente positive. Mais beaucoup plus marquée que la première.

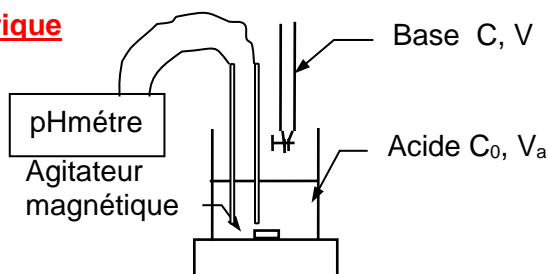
- Pour $V = V_e$ avec $C_0V_0 = CV_e \Rightarrow GV_{\text{Total}} = kC_0V_0 10^3(\Lambda_{A^-} - \Lambda_{\omega}) + kCV_e 10^3(\Lambda_{Na^+} + \Lambda_{\omega})$
 $= kC_0V_0 10^3(\Lambda_{A^-} + \Lambda_{Na^+})$
- Les deux droites sont sécantes pour $V = V_e$.



II.7. La cellule conductimétrique expérimentale

Elle est constituée de deux plaques rectangulaire et parallèle. Leurs faces intérieures sont recouvertes de noir de platine (platine finement divisé, afin d'augmenter la surface de contact avec la solution). Un générateur est relié, par deux fils conducteurs, au dipôle « cellule conductimétrique » qui est alors traversé par un courant i ; dans l'électrolyte se sont les déplacement des ions $+$ et $-$ qui permettent la conduction du courant. On peut alors mesurer la résistance du dipôle ainsi formé, c'est à die la résistance de la solution.

III. Dosage pH-métrique



III.1. Principe d'un pH-mètre

On mesure la ddp entre une électrode de référence et une électrode de verre (si les deux électrodes sont réunies, elles forment une électrode dite combinée). La fem de la pile ainsi réalisée est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elles sont plongées :

$$E = a + b \text{ pH.}$$

L'appareil de lecture (voltmètre de très grande résistance interne) est directement gradué en unités de pH. La relation entre E et pH correspond par exemple à la droite ← du graphe.

PRECAUTIONS D'UTILISATION :

➤ la paroi de l'électrode de verre est très fine (quelques centièmes de mm d'épaisseur) ; il faut prendre grand soin **de ne pas la heurter**.

On introduira donc l'électrode dans la solution après avoir réglé l'agitateur magnétique.

➤ la ddp qui se crée de part et d'autre de la paroi de verre est due à un équilibre de diffusion des protons à travers cette paroi, or les ions Na^+ peuvent aussi diffuser à travers le verre si leur concentration est forte. Le fonctionnement des électrodes serait donc **détérioré en milieu fortement alcalin (pH > 10)**.

C'est pourquoi les dosages acido-basiques sont faits usuellement avec la base dans la burette et l'acide dans le bécher.

III.2. Etalonnage d'un pH-mètre

➤ Brancher l'appareil sur le secteur.

➤ Mettre l'appareil sous tension en plaçant le commutateur (0, pH, mV) sur « pH ».

➤ Standardisation

Rincer l'électrode à l'eau distillée, l'essuyer délicatement avec un papier filtre et la placer dans la solution tampon de pH = 7.

Avec le bouton « standardisation » régler l'affichage à la valeur de la solution tampon.

Cette opération revient à obtenir $E = f(\text{pH})$ fonction affine représentée par la droite ②.

On a alors $E = 0$ pour $\text{pH} = 7$.

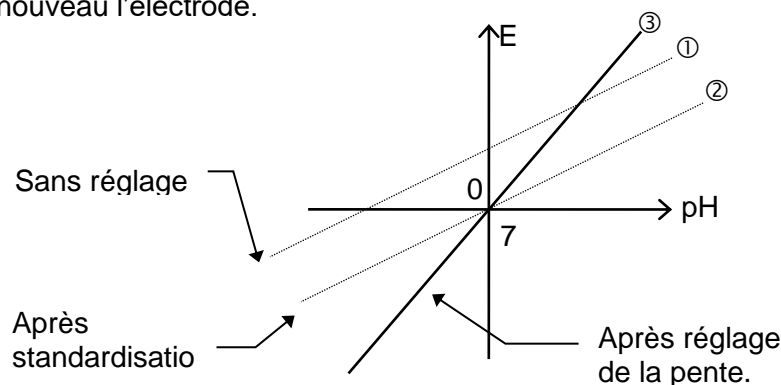
➤ Réglage de la pente

Rincer l'électrode à l'eau distillée, l'essuyer délicatement avec un papier filtre et la placer dans la deuxième solution tampon selon le domaine des mesures envisagées (en général solution tampon de pH = 4 ou pH = 9).

Avec le bouton « réglage de la pente » ou « température » régler l'affichage à la valeur de la deuxième solution tampon.

Cette opération revient à obtenir $E = f(\text{pH})$ fonction affine représentée par la droite ③.

Rincer à nouveau l'électrode.

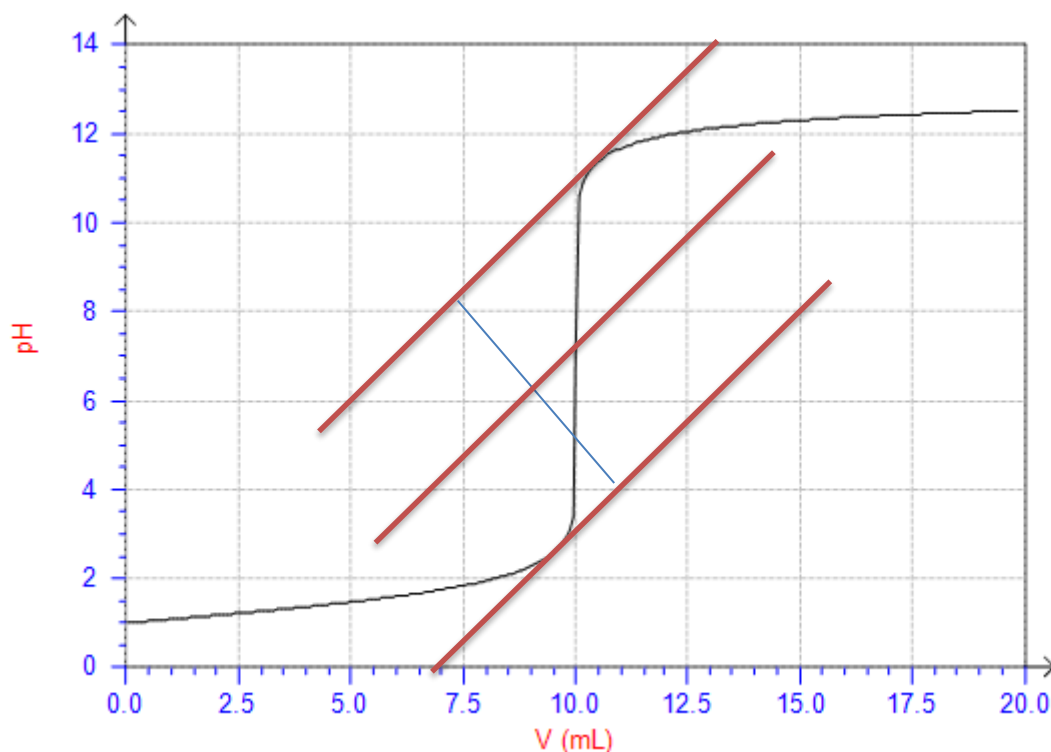


III.3. Dosage d'un acide fort par une base forte

➤ Démarche : écrire la réaction de dosage et indiquer les concentrations avant et après l'équivalence.

- $\underline{V = 0}$: $\text{pH} = \text{pC}_0$
- $\underline{V < V_e}$: $\text{pH} = -\log \frac{C_0 V_a - C_b V}{V_a + V} = \text{pC}_b - \log \frac{V_e - V}{V_a + V} \quad (h \gg \omega)$
- $\underline{V = V_e}$: $\text{pH} = 7 \quad (h = \omega)$
- $\underline{V > V_e}$: $\text{pOH} = -\log \frac{C_b V - C_b V_e}{V_a + V} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_e - \text{pC}_b + \log \frac{V - V_e}{V_a + V} \quad (h \ll \omega)$

➤ Détermination du volume à l'équivalence : par la méthode des tangentes.



III.4. Dosage d'un acide faible par une base forte

L'étude qui est envisagée ci-après est faite dans le cas où l'acide est initialement faiblement hydrolysé, c'est à dire que le pH est à $V = 0$ tel qu'on se trouve dans le domaine de prédominance de l'acide.

➤ pH = f(V)

- $V = 0$: c'est le pH d'un acide faible, faiblement hydrolysé $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \text{pC}_a)$
- $V < V_e$: la réaction :

	HA	+	OH ⁻	\rightleftharpoons	A ⁻	+	H ₂ O	$K = \frac{K_A}{K_e}$
EI	$C_a V_a$		$C_b V$		-		Solvant	
EF	$C_a V_a - C_b V$		ε		$C_b V$		Solvant	
	$C_b (V_e - V)$		ε		$C_b V$		Solvant	

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = \text{pK}_A + \log \frac{V}{V_e - V}$$

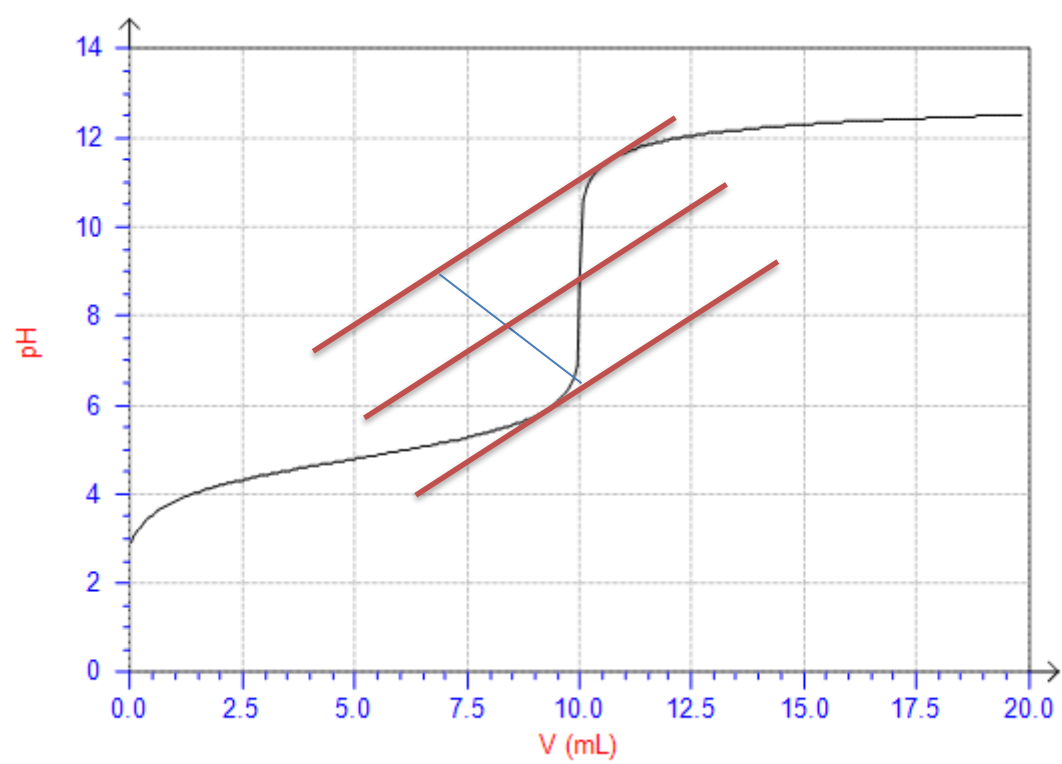
C'est la relation d'Henderson. Cette relation n'est valable que si h et ω sont négligeables devant les autres concentrations.

- $V = V_e / 2$: $\text{pH} = \text{pK}_A$
- $V = V_e$: Tout ce passe comme si on avait une solution de base faible telle que $[A^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_e}$
- $V > V_e$ On a un excès de OH⁻ $\text{pOH} = -\log \frac{C_b V - C_b V_e}{V_a + V} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_e - \text{pC}_b + \log \frac{V - V_e}{V + V_a}$ ($h \ll \omega$)

➤ Détermination du volume à l'équivalence par la méthode des tangentes

➤ Détermination du pK_A

- **pH = f(V)** : à la demi-équivalence on lit $\text{pH} = \text{pK}_A$.



<u>I. Généralités</u>	<u>1</u>
I.1. Le principe	1
I.2. La réaction de dosage	1
I.3. Les méthodes de dosage.....	1
I.4. Le point d'équivalence	1
<u>II. Dosage conductimétrique</u>	<u>2</u>
II.1. Présentation, définition.	2
II.2. Conductivité d'une solution	2
II.3. Ce qu'il faut savoir	2
II.4. Méthode	3
II.5. Exemples.....	3
II. 5.1. Dosage d'un acide fort par une base forte	3
II. 5.2. Dosage d'un acide faible par une base forte	4
II.7. La cellule conductimétrique expérimentale	5
<u>III. Dosage pH-métrique</u>	<u>5</u>
III.1. Principe d'un pH-mètre	5
III.2. Etalonnage d'un pH-mètre	6
III.3. Dosage d'un acide fort par une base forte	6
III.4. Dosage d'un acide faible par une base forte.....	7