PHYSIQUE-CHIMIE · TERMINALE / COURS

Dosages par étalonnage et titrages

Astrolab Cours · astrolabcours.fr

01 Le problème

Sur une bouteille de vinaigre, il est écrit « 6 % d'acidité ». Dans un sérum physiologique, « 0,9 % de chlorure de sodium ». Comment un laboratoire vérifie-t-il ces nombres ? Il faut **doser** l'espèce, c'est-à-dire déterminer sa concentration. Deux familles de méthodes : comparer à des solutions connues (l'**étalonnage**), ou faire réagir l'espèce jusqu'au bout (le **titrage**).

01 Le dosage par étalonnage : le nuancier

Pour repeindre un mur de la même couleur, on compare un éclat de peinture à un nuancier. Le dosage par étalonnage, c'est pareil : on prépare des solutions **étalons** de concentrations connues, on mesure une grandeur pour chacune, et on place la solution inconnue sur cette échelle.

La grandeur mesurée doit dépendre simplement de la concentration. Deux lois le permettent.

Loi de Beer-Lambert (espèce colorée, solution diluée) :

$$A = \varepsilon \times \ell \times c = k \times c$$

A absorbance (sans unité), ε coefficient d'absorption molaire, ℓ épaisseur de solution traversée.

Loi de Kohlrausch (espèces ioniques, solution diluée) :

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

σ conductivité en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, λ_i conductivité molaire ionique en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$, $[X_i]$ en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Pour un seul soluté ionique, σ est proportionnelle à sa concentration. Dans les deux cas, la **droite d'étalonnage** passe par l'origine : on lit la concentration inconnue sur la droite, ou on la calcule avec le coefficient directeur.

L'absorbance se mesure au spectrophotomètre, à la longueur d'onde où l'espèce absorbe le plus. La conductivité se mesure au conductimètre.

Le titrage : les invités et les chaises

Imagine une salle où sont debout des invités, en nombre inconnu. Tu apportes des chaises une à une. Tant qu'il reste des invités debout, chaque chaise trouve preneur. Au moment précis où le dernier invité s'assoit, tu peux compter les chaises apportées : tu connais le nombre d'invités.

- Les invités : l'espèce **titrée**, de concentration inconnue, dans le bécher.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/dosages-et-titrages/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

- Les chaises : l'espèce **titrante**, de concentration connue, dans la burette.
- Le moment où tout le monde est assis : l'équivalence.

Réaction support d'un titrage : elle doit être **totale**, **rapide** et **unique**.

Équivalence : les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Le réactif limitant change. Pour la réaction $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow \dots$ (A titré, B titrant) :

$$\frac{n_\mathrm{A}}{a} = \frac{n_{\mathrm{B},E}}{b} \qquad \text{soit} \qquad \frac{c_A\,V_A}{a} = \frac{c_B\,V_E}{b}$$

Repérer l'équivalence

Par changement de couleur. Si une espèce colorée disparaît ou apparaît à l'équivalence, ou avec un **indicateur coloré** dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Par suivi pH-métrique. La courbe $\mathrm{pH} = f(V)$ présente un **saut de pH** à l'équivalence. On trouve V_E par la méthode des **tangentes parallèles**, ou au maximum de la dérivée $\frac{\mathrm{d\,pH}}{\mathrm{d}V}$.

Par suivi conductimétrique. La courbe $\sigma = f(V)$ est faite de deux segments de droite. Ils se coupent à l'équivalence : on parle de **rupture de pente**. Pour que les segments soient droits, on ajoute beaucoup d'eau au départ, afin que la dilution soit négligeable.

Pour un titrage d'acide faible par une base forte, à la **demi-équivalence** ($V = V_E/2$) on a $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$. C'est une façon de mesurer un $\mathrm{p}K_A$.

Comment interpréter les pentes en conductimétrie

On fait l'inventaire des ions avant et après l'équivalence. Exemple : acide chlorhydrique titré par la soude, $\mathrm{H_3O^+} + \mathrm{HO^-} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O}$.

- **Avant** : chaque $\mathrm{HO^-}$ ajouté détruit un $\mathrm{H_3O^+}$ et apporte un $\mathrm{Na^+}$. Or $\lambda(\mathrm{H_3O^+})$ est bien plus grand que $\lambda(\mathrm{Na^+})$: σ **diminue**.
- **Après** : on ajoute des $\mathrm{Na^+}$ et des $\mathrm{HO^-}$ qui ne réagissent plus : σ **augmente**.

Exemple guidé

On dilue un vinaigre 10 fois. On titre $10{,}0\ \mathrm{mL}$ de cette solution par de la soude à $0{,}100\ \mathrm{mol/L}$: l'équivalence est atteinte pour $V_E = 10{,}0\ \mathrm{mL}$. Le vinaigre est-il bien « à 6 % » ?

1. **La réaction** : $\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{HO^-} \rightarrow \mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{H_2O}$, une mole pour une mole.
2. **À l'équivalence** : $c_{\text{dilué}} \times 10{,}0 = 0{,}100 \times 10{,}0$, donc $c_{\text{dilué}} = 0{,}100\ \mathrm{mol/L}$.
3. **Le vinaigre** : il était 10 fois plus concentré, $c = 1{,}00\ \mathrm{mol/L}$.
4. **En masse** : avec $M = 60\ \mathrm{g/mol}$, cela fait $60\ \mathrm{g}$ d'acide par litre, environ 6 g pour 100 g de vinaigre (sa masse volumique est proche de celle de l'eau).

On dilue avant de titrer pour que le volume équivalent reste dans la burette et se lise avec précision.

Retour au problème

Le titrage du vinaigre retrouve bien 6 g d'acide pour 100 g. Pour le sérum physiologique, sans réaction simple à exploiter, on peut mesurer sa conductivité et la comparer à une gamme étalon de solutions de sel.

Les pièges

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/dosages-et-titrages/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

- L'équivalence porte sur les **quantités de matière**, avec les coefficients stœchiométriques.
- À l'équivalence en pH-métrie, le pH n'est **pas forcément 7** (il vaut 7 seulement pour un acide fort titré par une base forte).
- Dans la loi de Kohlrausch, les concentrations sont en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}} : 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} = 1000\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.
- Beer-Lambert et Kohlrausch ne valent que pour des solutions **diluées**.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/dosages-et-titrages/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits