

Chapitre TRF 07

Dosages en solution

Sommaire

- I. Dosages par étalonnage**
 - I.1. Contexte d'utilisation
 - I.2. Courbe étalon
 - I.3. Détermination d'une concentration
 - II. Titrages**
 - II.1. Réaction de titrage
 - II.2. Techniques de suivi
 - II.3. Détermination de l'équivalence
 - II.4. Relation à l'équivalence
-

Doser, c'est déterminer une quantité de matière dans un échantillon donné. En chimie des solutions, cela revient à déterminer la concentration d'une espèce dans une solution. On peut distinguer deux grandes familles de dosages : les dosages par étalonnage et les titrages.

I. Dosages par étalonnage

I.1. Contexte d'utilisation

Il s'agit de déterminer une concentration par une méthode non destructive, basée sur la mesure d'une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de la solution. Pour cela on doit disposer d'une solution dont on connaît précisément la concentration en espèce à doser. Cette stratégie est utilisée pour déterminer la concentration en solution :

- d'une espèce colorée par spectrophotométrie en se basant sur la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \ell C$;
- d'une espèce chirale par polarimétrie en se basant sur la loi de Biot $\alpha = [\alpha]_{\lambda, T} \ell C$;
- éventuellement d'une paire d'ions en se basant sur la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$.

I.2. Courbe étalon

On réalise à partir de la solution dont on connaît la concentration en espèce A un ensemble de solutions par dilution, appelée gamme étalon. On mesure la valeur de la grandeur physique (absorbance, conductivité, ...) pour chacune de ces solutions. On effectue alors un traitement statistique pour obtenir la relation (en pratique affine, voire linéaire) entre la valeur de la grandeur et la concentration de la solution. La représentation graphique de cette relation est communément appelée " droite d'étalonnage ".

Application 1 Comment préparer 50 mL de solution de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir d'une solution de concentration $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Afin que la méthode soit pertinente, la gamme étalon doit contenir suffisamment de solutions (en pratique 4 ou 5). Les valeurs de concentration sont choisies de manière à être facilement réalisables par dilution, et à encadrer la valeur de la concentration à déterminer (dont on connaît généralement un ordre de grandeur). Si on ne connaît pas d'ordre de grandeur de la concentration à déterminer, on mesure la grandeur physique de la solution à doser d'une part, et de la solution mère de concentration connue d'autre part, pour estimer cet ordre de grandeur par proportionnalité.

Application 2 Si la solution à analyser présente une absorbance de l'ordre de 0,3 et que la solution de concentration $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en composé à doser présente une absorbance de l'ordre de 1,2 à la même longueur d'onde, quel est la valeur approximative de la concentration de la solution inconnue ?

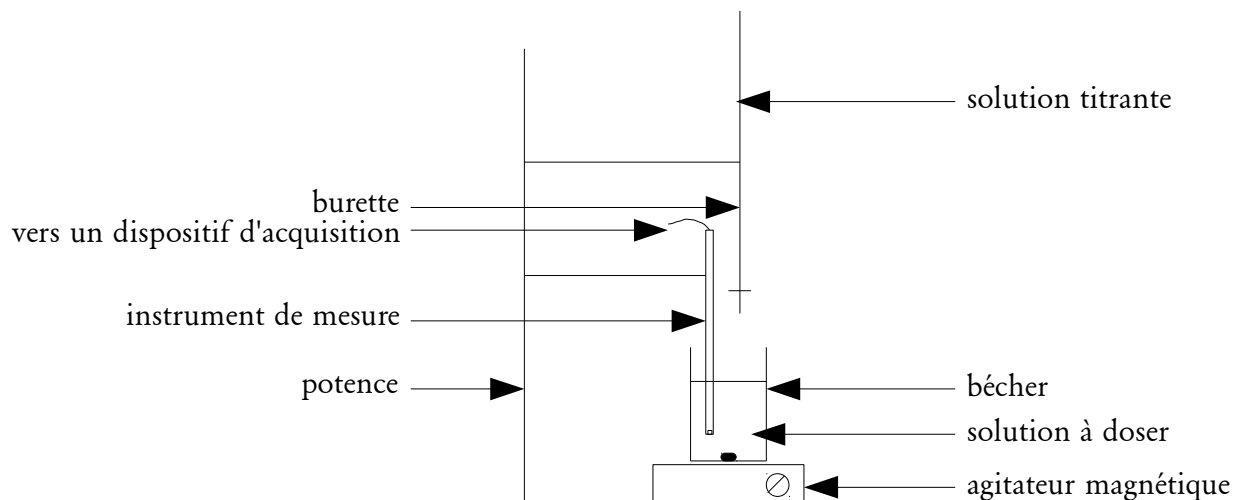
I.3. Détermination d'une concentration

Une fois l'équation de la droite d'étalonnage obtenue (par régression linéaire par exemple), il est possible de connaître la concentration d'une solution en lisant sa valeur de la grandeur physique, et en utilisant l'équation de la droite pour en déduire la concentration. On vérifie graphiquement que la valeur obtenue est cohérente. Cette méthode est plus précise que la lecture graphique directe, qui nécessite un pointage souvent approximatif.

II. Titrages

II.1. Réaction de titrage

Les dosages par titrages mettent en jeu une réaction qui détruit le composé dont on souhaite déterminer la concentration. Un des réactifs mis en jeu est introduit progressivement à l'aide d'une burette, le schéma classique du montage est le suivant.



La réaction doit être :

- rapide : à chaque ajout de réactif à l'aide de la burette, la réaction doit être instantanée, l'équilibre thermodynamique est atteint très rapidement.
- totale : lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la composition est telle que le réactif limitant est quasi-intégralement consommé. Il n'est nécessaire de résoudre une condition d'équilibre $Q_{r, \text{éq}} = K^\circ$ pour connaître la composition du système.
- unique : les phénomènes qui se déroulent dans le bécher doivent être précisément décrits, ce qui en pratique signifie qu'une seule réaction, éventuellement deux, se déroule dans le bécher lors de l'ajout du réactif à la burette.

Dans certains cas plusieurs équations de réaction sont envisageables (titrage d'un mélange, titrage d'un diacide, ...). Une fois les deux équations de réaction (le raisonnement se généralise pour trois ou plus) écrites, deux situations sont possibles :

- les deux équations de réaction ont des constantes d'équilibres proches. Dans ce cas elles se déroulent simultanément, il n'est pas possible de déterminer les concentrations des deux espèces séparément (sauf si elles ne sont pas indépendantes, cas d'un diacide).
- les deux équations de réaction ont des constantes d'équilibres assez différentes. Dans ce cas tout se produit comme si on réalisait successivement les deux titrages. Il faut simplement être vigilant sur l'exploitation du deuxième volume équivalent : le volume pertinent est $V_{\text{équiv},2} - V_{\text{équiv},1}$ et non directement $V_{\text{équiv},1}$.

Le critère couramment admis pour savoir si les réactions sont simultanées ou successives consiste à calculer le rapport des constantes d'équilibres. S'il est supérieur à 10^4 elles sont successives, sinon simultanées.

**Attention !**

Pour effectuer cette comparaison, il faut se ramener au même coefficient stœchiométrique pour le réactif introduit à la burette.

Application 3 On s'intéresse au titrage par la soude d'une solution d'acide sulfurique contenant des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et des ions ammonium. Prévoir le nombre d'équivalences, et les équations de réaction associées à chaque phase du titrage.

Données : $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19,3$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

II.2. Techniques de suivi

Un suivi de l'avancement de la réaction est mis en place. Diverses techniques sont envisageables, sans lien bijectif avec la nature de la réaction mise en jeu (une réaction acido-basique n'est pas nécessairement suivie par pH-métrie, une réaction de précipitation n'est pas nécessairement suivie par conductimétrie, ...).

- Suivi colorimétrique : Une des espèces intervenant dans l'équation de réaction est colorée, ou un indicateur coloré a été introduit. Un indicateur coloré est un couple d'espèces de couleurs différentes, dont les proportions dépendent de l'environnement dans lequel il est introduit : pH pour les indicateurs acido-basiques, présence ou non de diode pour l'empois d'amidon / thiodène / iodex, ...
- Suivi pH-métrique : La réaction provoque un changement de pH. Ceci se produit dans le cas des réactions acido-basiques, mais aussi par exemple lors de la formation d'un précipité d'hydroxyde métallique comme $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. Le pH de la solution est mesuré en continu à l'aide d'un pH-mètre, appareil qui nécessite un étalonnage préalable. L'appareil mesure la tension électrique entre une électrode dite électrode de verre, et une électrode de référence (de potentiel fixé connu). Cette tension électrique, ou différence de potentiel ΔE , est une fonction affine du pH : $\Delta E = a\text{pH} + b$. L'étalonnage consiste à mesurer la tension électrique pour deux solutions tampons dont le pH est connu (le plus souvent $\text{pH} = 7,0$ et $\text{pH} = 4,0$ ou $\text{pH} = 10,0$ selon le pH de la solution à étudier), pour déterminer les valeurs des paramètres a et b .
- Suivi potentiométrique : C'est la généralisation de la technique de pH-métrie. On mesure la tension électrique entre deux électrodes : une électrode de référence dont le potentiel est connu, comme en pH-métrie, et une électrode dont le potentiel dépend de la composition de la solution (en pH-métrie il s'agit de l'électrode de verre dont le potentiel dépend du pH de la solution). La mesure de la différence de potentiel, ou tension électrique, entre ces deux électrodes, renseigne donc sur l'évolution de la composition de la solution. Cette technique est notamment utilisée quand l'ion Ag^+ intervient dans l'équation de réaction (technique d'argentimétrie, on introduit une électrode d'argent, son potentiel est prévu par la relation de Nernst appliquée au couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$). Elle est aussi souvent utilisée pour les réactions d'oxydoréduction en solution, avec une électrode de platine, inerte chimiquement.
- Suivi conductimétrique : La réaction de titrage provoque une variation de concentration d'espèces ioniques, donc de conductivité de la solution. La conductivité σ quantifie le pouvoir de la solution à faire circuler le courant électrique grâce aux ions présents. Elle est liée à la conductance G (paramètre mesuré expérimentalement, inverse de la résistance de la solution entre deux plaques de platine), à l'aide d'une relation de la forme $\sigma = k_{\text{cell}}G$

où k_{cell} est la constante de cellule, qui traduit les propriétés de la cellule utilisée pour effectuer la mesure. Elle est déterminée expérimentalement en mesurant la conductance d'une solution dont la conductivité est connue dans les tables (en pratique une solution de chlorure de potassium).

Application 4 Quelles techniques de suivi peuvent être utilisées pour le titrage de l'acide chlorhydrique par la soude ?

II.3. Détermination de l'équivalence

Toutes les techniques visent à déterminer expérimentalement la même grandeur : le volume versé à l'équivalence (voir paragraphe suivant). Selon la technique utilisée la méthode de détermination n'est pas la même.

- Suivi colorimétrique : l'équivalence correspond au changement de couleur. Attention dans le cas de l'utilisation d'un indicateur coloré cela suppose que celui-ci soit choisi correctement. Pour un indicateur acido-basique, on utilise le concept de zone de virage, qui indique la gamme de pH sur laquelle se déroule le changement de teinte. Celle-ci doit encadrer le pH à l'équivalence pour que le suivi colorimétrique soit pertinent.
- Suivi pH-métrique et potentiométrique : l'équivalence correspond au saut de pH ou de différence de potentiel. Le volume correspondant au saut peut être déterminé par la méthode des tangentes dans le cas d'une courbe présentant un centre de symétrie (au minimum local), ou par la méthode de la dérivée (nécessite suffisamment de points). Les points doivent être rapprochés à proximité de l'équivalence pour ces deux méthodes. Dans le cas de la formation ou de la disparition d'un précipité apparaît sur la courbe un point anguleux.
- Suivi conductimétrique : on recherche la rupture de pente sur le graphique représentant la conductivité du milieu. Le volume correspondant est déterminé par exploitation des équations des droites de régression linéaire avant et après cette rupture de pente, les points expérimentaux n'ont pas besoin d'être rapprochés autour de ce volume. Lorsque le phénomène de dilution n'est pas négligeable au cours du titrage, on utilise la conductivité corrigée $\sigma_{\text{corr}} = \frac{V_0+V}{V_0}\sigma$ avec V_0 le volume initialement présent dans le bécher et V le volume versé à la burette.

Application 5 Représenter l'allure des courbes obtenues pour l'application précédente. Données : $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,008 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 34,965 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,631 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

II.4. Relation à l'équivalence

Une fois la valeur du volume correspondant à la situation appelée " équivalence " déterminé, il est possible de calculer la valeur de la concentration de la solution étudiée. Soit A la réactif dont on souhaite déterminer la concentration C_A dans une solution dont on a prélevé un volume connu précis (à la pipette jaugée) V_A . La réaction de titrage met en jeu un deuxième réactif, B, dont la solution de concentration C_B connue est initialement présente dans une burette graduée. Le titrage consiste à verser progressivement la solution contenant B dans le bécher contenant la solution dont on souhaite connaître la concentration en A, on note V_B le volume versé de solution contenant B. La réaction de titrage a une équation de la forme $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$.

A chaque goutte de solution contenant B versée dans le bécher, le système contenu dans le bécher évolue vers un nouvel état d'équilibre, d'où une variation de grandeurs comme évoqué précédemment (pH, conductivité, ...). Lorsque la quantité de matière versée d'espèce B permet exactement de faire réagir la totalité d'espèce A initialement présente dans le bécher, on appelle cette situation expérimentale "équivalence". Le volume V_B est alors noté $V_{B,\text{équiv}}$, c'est ce volume qui est déterminé par les méthodes énoncées précédemment. On a donc à l'équivalence :

$$\begin{aligned} n_{\text{A initialement présent dans le bécher}} - \alpha \xi_{\text{équiv}} &= 0 \\ n_{\text{B versé à l'équivalence}} - \beta \xi_{\text{équiv}} &= 0 \end{aligned}$$

On dit alors parfois que "les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques". Cette relation est le plus souvent écrite sous la forme (relation à l'équivalence) :

$$\frac{n_{\text{A initialement présent dans le bécher}}}{\alpha} = \frac{n_{\text{B versé à l'équivalence}}}{\beta}$$

ou encore :

$$\frac{C_A \times V_A}{\alpha} = \frac{C_B \times V_{B,\text{équiv}}}{\beta}$$



Attention !

Retenir cette dernière relation sans y mettre de sens n'a que très peu d'intérêt ! C'est le concept d'équivalence qui est central, la relation doit en découler. Cela vous évitera des questions du type "est-ce que cela change quelque chose si j'ajoute initialement de l'eau distillée dans le bécher ?" ou sa variante "est-ce que V_A est le volume avant ou après ajout d'eau distillée / dilution initiale ?". Cela permet aussi de ne pas se tromper sur la prise en compte des coefficients stœchiométriques, source très classique d'erreur.

Application 6 Ecrire les relations permettant de connaître les concentrations initiales en ions H_3O^+ , Cu^{2+} et NH_4^+ dans la solution étudiée précédemment.

Application 7 On effectue le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant un polyacide en concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par la soude de concentration $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Prévoir les valeurs des volumes aux équivalences.

1. Polyacide = Acide citrique

Données :

$$pK_a(\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-) = 3,13; \quad pK_a(\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}) = 4,76; \quad pK_a(\text{HCit}^{2-}/\text{Cit}^{3-}) = 6,40.$$

2. Polyacide = Acide phosphorique

Données :

$$pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,15; \quad pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,20; \\ pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,30.$$

3. Polyacide = Nicotianamine

Données :

$$pK_a(\text{AH}_6^{3+}/\text{AH}_5^{2+}) < 0; \quad pK_a(\text{AH}_5^{2+}/\text{AH}_4^+) = 2,35; \quad pK_a(\text{AH}_4^+/\text{AH}_3) = 3,27; \\ pK_a(\text{AH}_3/\text{AH}_2^-) = 7,73; \quad pK_a(\text{AH}_2^-/\text{AH}^{2-}) = 9,64; \quad pK_a(\text{AH}^{2-}/\text{A}^{3-}) = 10,05$$

Pas de TD pour ce chapitre, l'entraînement s'effectuera à travers les séances de TP.

Corrections

Application 1 Par conservation de la quantité de matière au cours de la dilution, le volume V à prélever de solution mère est :

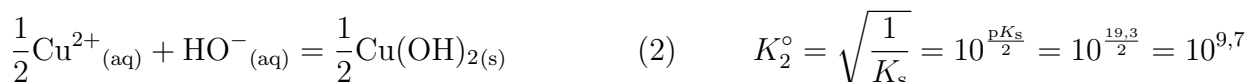
$$V = \frac{50 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-2}} = 2 \times 10^{-3} \text{ L} = 2 \text{ mL}$$

On prélève 2,0 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée. On les introduit dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'à mi-hauteur. On agite. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On agite.

Application 2 D'après la loi de Beer-Lambert l'absorbance est proportionnelle à la concentration. Le rapport $\frac{A}{C}$ est donc le même dans les deux cas. On en déduit :

$$\frac{0,3}{C} = \frac{1,2}{1,00 \times 10^{-1}} \text{ soit } C = \frac{0,3 \times 1,00 \times 10^{-1}}{1,2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Application 3 Le milieu contient $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ provenant de l'acide sulfurique, ainsi que $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$. La soude contient $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, *a priori* spectateurs. Les équations des réactions susceptibles de se dérouler sont :



On remarque que $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = \frac{10^{14,0}}{10^{9,7}} = 10^{4,3} > 10^4$ et $\frac{K_2^\circ}{K_3^\circ} = \frac{10^{9,7}}{10^{4,8}} = 10^{4,9} > 10^4$ donc les trois réactions sont successives, on observera 3 équivalences.

Entre 0 et $V_{\text{équiv},1}$ se déroule la réaction (1).

Entre $V_{\text{équiv},1}$ et $V_{\text{équiv},2}$ se déroule la réaction (2), on observe la formation d'un solide.

Entre $V_{\text{équiv},2}$ et $V_{\text{équiv},3}$ se déroule la réaction (3).

Au-delà de $V_{\text{équiv},3}$ la soude ajoutée ne réagit pas.

Application 4 L'équation de la réaction de titrage est $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

- Toutes les espèces sont incolores donc pour effectuer un suivi colorimétrique il est nécessaire d'introduire un indicateur coloré (le bleu de bromothymol par exemple).
- La réaction s'accompagne d'une variation de pH dans le bécher donc un suivi pH-métrique est possible.
- La réaction s'accompagne d'une variation de la concentration des ions donc un suivi conductimétrique est possible.

Application 5

- Le pH dans le bécher est initialement acide. Il devient brutalement basique à l'équivalence, il y a donc un saut de pH croissant.
- Avant l'équivalence chaque ion HO^- introduit, accompagné d'un ion Na^+ , réagit avec un ion H_3O^+ pour former de l'eau non chargée. Du point de la conductivité, on remplace donc un ion H_3O^+ par un ion Na^+ qui conduit moins le courant électrique, donc la conductivité diminue.
Après l'équivalence tous les ions HO^- et Na^+ introduits persistent dans le milieu donc la conductivité augmente fortement.

Voir le tableau pour les allures de courbes.

Application 6 On note V_0 le volume de solution à doser prélevé et C la concentration de la soude dans la burette.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{C \times V_{\text{equiv},1}}{V_0}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{1}{2} \frac{C \times (V_{\text{equiv},2} - V_{\text{equiv},1})}{V_0}$$

$$[\text{NH}_4^+]_0 = \frac{C \times (V_{\text{equiv},3} - V_{\text{equiv},2})}{V_0}$$

Application 7

1. Les constantes d'équilibre des réactions mises en jeu lors du titrage valent $K_1^\circ = 10^{10,87}$, $K_2^\circ = 10^{9,24}$ et $K_3^\circ = 10^{7,60}$. Elles se déroulent donc toutes les 3 simultanément, il y a une seule équivalence. La réaction globale de titrage a pour équation : $\text{H}_3\text{Cit} + 3\text{HO}^- = \text{Cit}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$. Une seule équivalence est observée, pour $V_{\text{equiv}} = 3 \frac{C_0 V_0}{C} = 3 \times \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,0 \text{ mL}$.
2. Les constantes d'équilibre des réactions mises en jeu lors du titrage valent $K_1^\circ = 10^{11,85}$, $K_2^\circ = 10^{6,8}$ et $K_3^\circ = 10^{1,70}$. Elles se déroulent donc toutes successivement, il y a trois équivalences, néanmoins la troisième sera peu visible car la réaction n'est pas totale. Les volumes associés sont : $V_{\text{equiv},1} = \frac{C_0 V_0}{C} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,0 \text{ mL}$; $V_{\text{equiv},2} = 4,0 \text{ mL}$ car $V_{\text{equiv},2} - V_{\text{equiv},1} = \frac{C_0 V_0}{C} = 2,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{equiv},3} = 6,0 \text{ mL}$ car $V_{\text{equiv},3} - V_{\text{equiv},2} = \frac{C_0 V_0}{C} = 2,0 \text{ mL}$.
3. Les constantes d'équilibre des réactions mises en jeu lors du titrage valent $K_1^\circ = 10^{14,00}$, $K_2^\circ = 10^{11,65}$, $K_3^\circ = 10^{10,73}$, $K_4^\circ = 10^{6,27}$, $K_5^\circ = 10^{4,36}$ et $K_6^\circ = 10^{3,95}$. Les trois premières se déroulent simultanément, puis les trois suivantes. Il y a deux équivalences. Entre 0 et $V_{\text{equiv},1}$ se déroule globalement $\text{AH}_6^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{AH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. On en déduit le volume équivalent $V_{\text{equiv},1} = 3 \frac{C_0 V_0}{C} = 3 \times \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-3}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,0 \text{ mL}$. Entre $V_{\text{equiv},1}$ et $V_{\text{equiv},2}$ se déroule globalement $\text{AH}_3 + 3\text{HO}^- = \text{A}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$. Le volume équivalent s'obtient par $V_{\text{equiv},2} - V_{\text{equiv},1} = 3 \frac{C_0 V_0}{C}$ soit $V_{\text{equiv},2} = 12,0 \text{ mL}$.