

LC 11 : Dosage par titrage (L)

Creux Amélie, Guichardant Clarisse

1 octobre 2013

Pré-requis :

acide/base, oxydoréduction, définition du pH, conductivité, équilibre en solution

Biblio :

[*Micromega*] : Physique-Chimie Tle S : Micromega

[*TPBordas*] : TP Physique-Chimie, Bordas

[*JFLM1*] : JFLM 1

[*JFLM2*] : JFLM 2

Table des matières

1	Principe général [Micromega]	2
1.1	Définitions	2
1.2	Mise en oeuvre pratique	2
1.3	Equivalence	3
2	Titrage direct par suivi conductimétrique [TP Bordas] (TP 59 p195)	4
2.1	Principe et réaction mise en jeu	4
2.2	Interprétation	5
2.3	Détermination des ions chlorure	6
3	Titrage indirect par suivi pH-métrique et colorimétrique	7
3.1	Principe du dosage indirect	7
3.2	Détermination d'une concentration par suivi pH-métrique [JFLM 2] (p157)	7
3.2.1	Protocole et réactions mises en jeu	7
3.2.2	Interprétation	8
3.2.3	Masse de principe actif	9
3.3	Détermination d'une quantité par colorimétrie [JFLM 1] (p73)	9
3.3.1	Protocole et réactions mises en jeu	9
3.3.2	Détermination du degré chlorométrique	10

Introduction

Doser, qu'est ce c'est ?

C'est déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique dans une solution donnée. Il y a plusieurs techniques de dosage :

- dosage par étalonnage : ces dosage mettent en jeu les propriétés physiques de l'espèce à doser. Ces dosages ne seront pas vus dans cette leçon, ils ont été l'objet d'une autre leçon.
- dosage par titrage : ces dosages utilisent la transformation d'une espèce chimique modélisée par des réactions : acide/base, oxydoreduction, précipitation...

Pourquoi titrer ?

- Dans beaucoup d'industries de fabrication ou de transformation, la connaissance de la concentration d'un produit est nécessaire pour assurer le bon déroulement des procédés de fabrication ou encore pour contrôler la qualité d'un produit fini.
- Cela permet aussi de contrôler la qualité d'une eau. D'une rivière par exemple, pour évaluer les polluants (nitrates, pesticides, engrais, plomb...). Cela permet aussi de contrôler la qualité de l'eau du robinet, sa dureté qui est la concentration des ions calcium et magnésium.
- Cela permet aussi de contrôler les indications d'un emballage donné par le fabricant (par exemple par les consommateurs).

Le principe général du dosage par titrage et plusieurs techniques de titrage vont être présentés en s'appuyant sur des exemples concrets.

1 Principe général [Micromega]

1.1 Définitions

Comme cela a déjà été précisé, un titrage est une méthode de détermination d'une quantité de matière ou d'une concentration inconnue mettant en jeu une réaction chimique.

Il nécessite donc une espèce chimique titrée A de concentration inconnue et d'une espèce chimique titrante B de concentration connue.

La réaction du titrage doit être quantitative :

- totale : $K \geq 10^3$: cela permet de faciliter la détermination de la quantité de matière.
- rapide : pour des raisons de confort pratique.
- unique : pour être certain de déterminer la bonne concentration.

Contrairement à un dosage par étalonnage, le dosage par titrage est une technique destructif. En effet, on fait réagir l'espèce chimique pour déterminer sa concentration.

1.2 Mise en oeuvre pratique

Pour faire un titrage, on fait donc réagir un volume connu précisément de la solution contenant l'espèce chimique à titrer avec une autre espèce chimique (titrante) d'une solution de concentration connue.

La réaction chimique mise en jeu doit présenter un caractère physique variant au cours du titrage qui soit facilement mesurable ou observable.

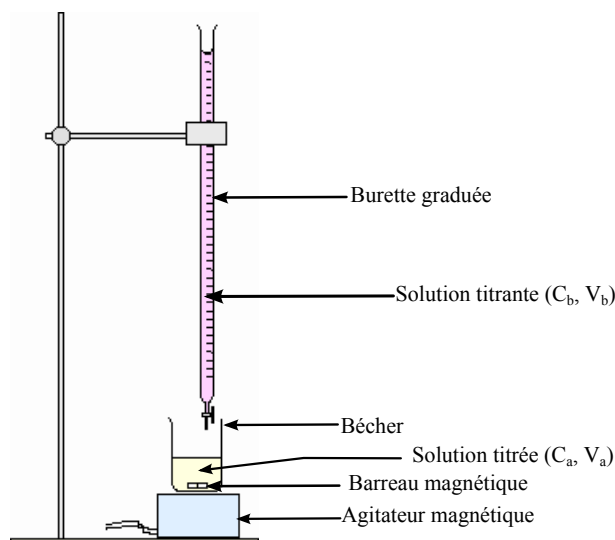


FIGURE 1 – Mise en oeuvre pratique d'un dosage par titrage

Décrire la figure 1.

On peut mesurer :

- la conductance G ou la conductivité : titrage conductimétrique.
- le pH : dosage pH-métrique, brusque variation de pH.
- la couleur de la solution : dosage colorimétrique.

1.3 Equivalence

Lors de ce dosage, il faut trouver le volume à l'équivalence : c'est le volume de solution titrante qu'il faut ajouter à la solution titrée pour que le réactif titrant et le réactif titré soient dans les proportions stoechiométriques. Dans ce cas, les deux réactifs sont alors totalement consommés. On met donc en évidence le changement de réactif limitant.

Par exemple si on a la réaction :



On a donc $x_e = \frac{C_a V_a}{a} = \frac{C_b V_b}{b}$.

En connaissant le volume à l'équivalence de l'espèce titrante B, on peut retrouver la concentration de l'espèce titrée.

	A	B	C	D
au départ	$C_a V_a$	$C_b V_b$		
pendant réaction	$C_a V_a - ax$	$C_b V_b - bx$	cx	dx
équivalence	$C_a V_a - ax_e = 0$	$C_b V_b - bx_e = 0$	cx_e	dx_e

Transition : Le principe général du dosage par titrage vient d'être présenté. Il existe différents dosages et différentes façons de repérer l'équivalence. Les parties suivantes vont présenter les différents dosages possibles en s'appuyant sur des expériences concrètes.

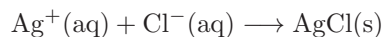
2 Titrage direct par suivi conductimétrique [TP Bordas] (TP 59 p195)

Définition : Lorsque la réaction de dosage met en jeu l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration, on parle de dosage direct. Il n'y a donc qu'une seule réaction chimique.

L'exemple de la **détermination de la concentration des ions chlorure dans une eau minérale** va être présenté. C'est un dosage direct mettant en jeu une réaction de précipitation qui sera suivie par conductimétrie.

2.1 Principe et réaction mise en jeu

En présence d'ions argent, les ions chlorure créent un précipité blanc de chlorure d'argent selon la réaction :



En utilisant une solution de nitrate d'argent comme solution titrante, on peut donc doser les ions chlorure en mesurant la conductivité de la solution. La figure 2 montre le dispositif expérimental de ce dosage. Les ions chlorure et argent vont disparaître et les ions nitrate vont apparaître ce qui va faire évoluer la conductivité.

Protocole : Dans un bécher, introduire 100ml d'eau minérale (fiOLE jaugée $\pm 0,1\text{ml}$). Etalonner la cellule conductimétrique (pas obliger on veut juste l'évolution). Dans la burette, mettre une solution de nitrate d'argent de concentration 10^{-2}mol.l^{-1} (burette 25ml pm 0,03ml). Mesurer la conductivité de la solution en fonction du volume versé.

Remarque : Eau titrée : casino (53mg.L^{-1} d'ion chlorure). Si l'eau est trop concentrée en ion chlorure le volume équivalent est très grand, donc pas pratique. De plus si l'eau est trop riche en ions sulfate, il y a création de sulfate d'argent dans l'eau qui peut perturber le signal après l'équivalence.

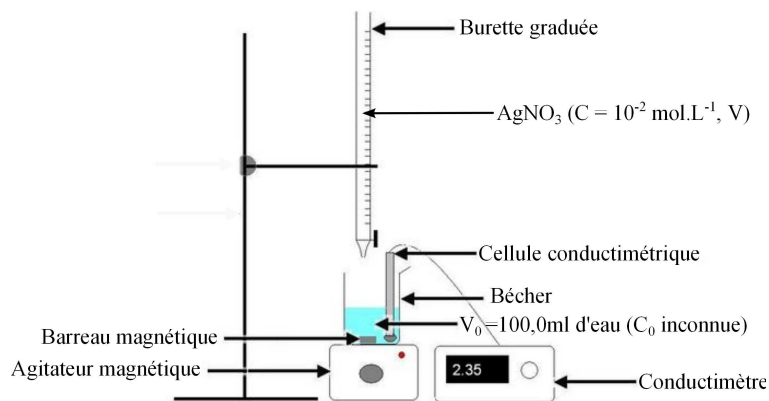
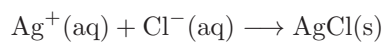


FIGURE 2 – Titrage des ions chlorure d'une eau minérale

2.2 Interprétation

On a donc la réaction suivante lors du dosage :



	Ag^+	Cl^-	AgCl
au départ	CV	$C_0 V_0$	
pendant réaction	$CV - x$	$C_0 V_0 - x$	x

A L'équivalence, on a donc $CV_e = C_0 V_0$.

Evolution de la conductivité : On peut trouver théoriquement l'évolution de la conductivité de la solution. Il faut faire un récapitulatif des ions présents.

	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
1) au départ	-	$C_0 V_0$	-
2) avant équivalence	-	$C_0 V_0 - CV$	CV
3) équivalence	-	-	CV_e
4) après équivalence	$CV - CV_e$	-	CV

On sait que la conductivité d'une solution est $\sigma = \sum \lambda_i C_i$. On a donc (en

négligeant la dilution) :

$$\sigma_1 = \lambda_{Cl^-} C_0$$

$$\sigma_2 = \lambda_{Cl^-} C_0 + (\lambda_{NO_3^-} + \lambda_{Cl^-}) \frac{CV}{V_0}$$

$$\sigma_3 = \lambda_{NO_3^-} \frac{CV_e}{V_0}$$

$$\sigma_4 = (\lambda_{NO_3^-} + \lambda_{Ag^+}) \frac{CV}{V_0} - \lambda_{Ag^+} C_0$$

On a

$$\lambda_{NO_3^-} = 71,4 \cdot 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-} = 76,3 \cdot 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$$

$$\lambda_{NO_3^-} = 61,9 \cdot 10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$$

Au début, $\sigma_2 \leq \sigma_1$ la conductivité décroît. Puis $\sigma_3 \leq \sigma_2$ et $\sigma_3 \leq \sigma_4$ on a un minimum puis la conductivité ré-augmente. Ce minimum correspond à l'équivalence.

2.3 Détermination des ions chlorure

A l'équivalence : $C_0 = \frac{CV_e}{V_0} =$

Concentration massiques des ions chlorure : $C_m = M_{Cl} C_0 =$

Incertitudes : Sur la lecture du volume sur la burette, sur la fiole jaugée, sur la lecture de $V - e$ sur la courbe, sur les concentrations...

Comparaison : Sur la bouteille c'est écrit 53 mg.l^{-1} . On obtient une concentration plus grande, Pourquoi?

Remarque : A la lumière, le précipité noirci. En effet les ions argent sont excités et forment alors de l'argent solide noir et du di-chlore. C'est le principe de la photo.

Transition : On vient de contrôler la qualité d'une eau minérale par titrage direct, il existe d'autres titrages dit indirects pouvant être suivis par conductimétrie mais aussi en mesurant une autre caractéristique physique. Ces titrages vont être présentés.

3 Titrage indirect par suivi pH-métrique et colorimétrique

3.1 Principe du dosage indirect

Dans ce cas, la réaction du titrage met en jeu deux transformations chimiques. On va faire réagir l'espèce à doser A avec un excès d'une espèce B.



- soit l'excès de B est titré directement par une autre espèce
- soit le produit C de cette réaction est titré

On utilise ce type de titrage quand il est difficile de repérer l'équivalence par titrage direct de A ou encore quand la réaction de A avec B est trop lente.

3.2 Détermination d'une concentration par suivi pH-métrique [JFLM 2] (p157)

Pour mettre en évidence ce titrage indirect par suivi pH-métrique on va utiliser l'exemple de **la détermination de la quantité d'acide acetylsalicylique dans un comprimé d'aspirine.**

En effet, le principe actif de l'aspirine provient de cet acide, quand on prend un aspirine de 500mg c'est qu'il y a 500mg d'acide acetylsalicylique dans le comprimé.

3.2.1 Protocole et réactions mises en jeu

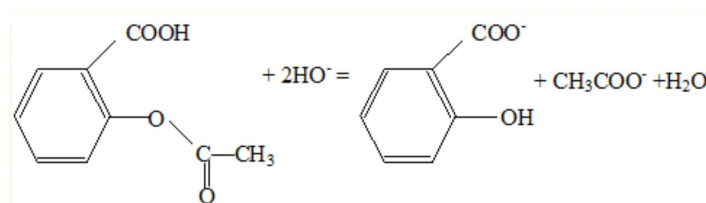


FIGURE 3 – Première réaction du dosage de l'aspirine.

La réaction de l'aspirine avec la soude est une réaction totale mais lente. On introduit un excès de HO^- pour faire cette réaction. La quantité d'ions hydroxyde introduite doit être bien connue pour pouvoir doser l'excès de ses ions par de l'acide chlorhydrique. Le schéma du montage est présenté sur la figure 4.

On a donc une deuxième réaction qui va nous permettre de déterminer la quantité d'ion hydroxyde en excès :



L'équivalence peut être repérée grâce à un pH-mètre ou à un indicateur coloré.

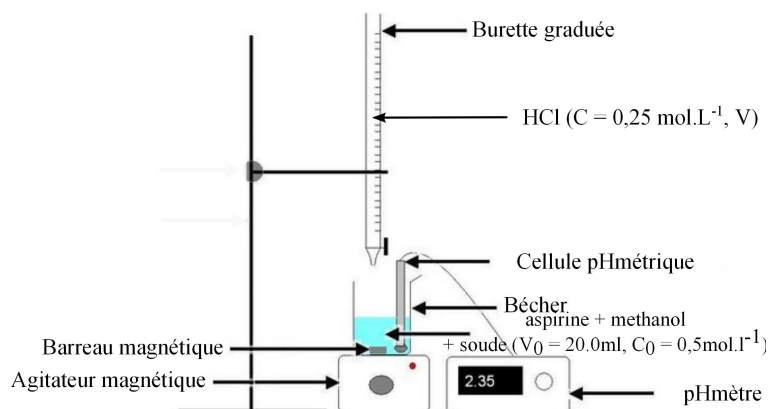
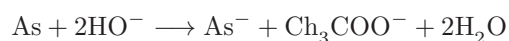


FIGURE 4 – Détermination de la quantité d'acide acetylsalicylique.

Protocole : Ecraser un comprimé d'aspirine, l'introduire dans un bécher et rincer le mortier et la coupelle avec 25ml de méthanol (il facilite l'hydrolyse en solubilisant l'acide et la base). Ajouter 20,0ml de soude de concentration $0,25\text{mol.l}^{-1}$ à la pipette jaugée (pm0,1ml) et quelques gouttes de phenolphthaleïne. Laisser agiter 10 minutes puis titrer avec de l'acide chlorhydrique à $0,25\text{mol.l}^{-1}$.

3.2.2 Interprétation

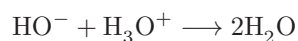
Première réaction mettant en jeu l'espèce à titrer



	As	HO^-	As^-	CH_3COO^-
au départ	n_a	$C_0 V_0$	-	-
pendant réaction	$n_a - x$	$C_0 V_0 - 2x$	x	x

On a consommation totale de l'acide, donc $n_a = x$.
On a donc la quantité d'ion hydroxyde en excès : $n_0^{\text{excs}} = C_0 V_0 - 2n_a$.

Deuxième réaction : réaction de dosage



A l'équivalence, $n_0^{\text{excs}} = C V_e$. Cette équivalence est repérée par un saut de pH, par la méthode des tangentes ou encore par la méthode de la dérivée.

	HO^-	H_3O^+
au départ	n_0^{exc}	CV
pendant réaction	$n_0^{exc} - x$	CV - x

Evolution du pH : Au départ dans la solution on a des bases en présences, donc le pH sera basique (élevé). Puis on ajoute de l'acide et on fait le fait réagir avec une base, le pH diminue donc.

A l'équivalence c'est la réaction d'auto-protolyse de l'eau qui va donner la valeur du pH. Il devrait donc être autour de 7 mais comme il y a encore As^- et CH_3COO^- , deux bases qui font que le pH à l'équivalence est supérieur à 7 d'où le choix de la phenolphthaleïne.

3.2.3 Masse de principe actif

D'après ce qui a été dit précédemment, on a $C_0V_0 - 2n_a = CV_e$.
Donc $n_a = \frac{C_0V_0 - CV_e}{2} =$

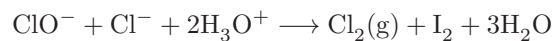
$$m_{As} = n_{As}M_{As} = 180,2 * n_{As} =$$

Incertitudes : Comme avant sur les volumes principalement.

Transition : On a pu déterminer la quantité de principe actif de l'aspirine et ainsi contrôler l'indication sur la boîte. Cette expérience mettait en jeu une réaction acide-base et était suivi par colorimétrie grâce à un indicateur coloré qui change de couleur en fonction du pH de la solution. Il existe des indicateurs de réaction colorés qui ne sont pas des couples acide base. La réaction suivante va mettre en jeu un indicateur coloré créant un complexe coloré avec une espèce de la solution.

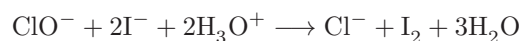
3.3 Détermination d'une quantité par colorimétrie [JFLM 1] (p73)

On va essayer de déterminer le degré chlorimétrique d'une eau de javel, c'est à dire la quantité de di-chlore gazeux que peut libérer un litre d'eau de javel. Le dosage réalisé sera un dosage indirect, dosant le produit d'une première réaction qui change de couleur selon sa forme oxydant ou réducteur. L'eau de javel contient des ions hypochlorite et des ions chlorure en milieu basique.



3.3.1 Protocole et réactions mises en jeu

Première réaction



Deuxième réaction : réaction de dosage, les ions iodures sont ajoutés en excès il y a donc réaction totale et on dose I_2 formé avec du thiosulfate de sodium.

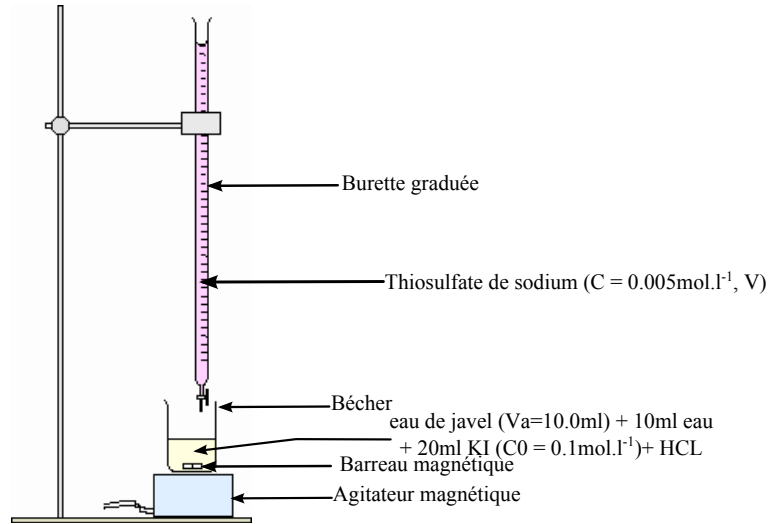
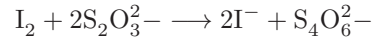


FIGURE 5 – Dosage de l'eau de javel.

Protocole : Dans un erlen meyer, on introduit 10,0ml d'eau de javel dilué à 1% ($\pm 0,02ml$), 10ml d'eau et un excès d'iodure de potassium KI (20ml, $0.2mol.L^{-1}$). On ajoute une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique à $6mol.l^{-1}$ pour avoir un pH acide (vérifier avec papier pH). EN effet en milieu basique le diiode devient de l'iodate IO_3^- qui est incolore. Puis on dose avec thiosulfate de sodium à $0.1mol.l^{-1}$. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajouter un peu de thiodène qui permet de mieux repérer l'équivalence bleu incolore.

3.3.2 Détermination du degré chlorométrique

réaction 1

	ClO^-	$2I^-$	Cl^-	I_2
au départ	n_a	excès	-	-
réaction totale	-	excès	n_a	n_a

réaction 2

A l'équivalence, $n_a = \frac{CV_e}{2}$.

On a donc $[ClO^-] = 100 \frac{n_a}{V_0} = 100 \frac{CV_e}{2V_0} =$

On peut calculer le volume molaire de di-chlore avec $V = \frac{nRT}{P}$.

	I_2	$2S_2O_3^{2-}$	$2I^-$	$S_4O_6^{2-}$
au départ	n_a	CV	-	-
réaction totale	$n_a - x$	CV - 2x	2x	x

Conclusion

On vient de mettre en évidence différentes façons de faire des dosages directs et indirects : par conductimétrie, colorimétrie et pHmétrie. Les dosages peuvent mettre en jeu différents types de réactions : acide-base, oxydo-réduction, précipitation

Nous avons pu contrôler la qualité de certains produits d'usage quotidien, une des applications principales du dosage par titrage.

On peut comparer les différentes techniques pour déterminer le volume à l'équivalence :

- colorimétrie : mise en oeuvre simple, nécessite de connaître la valeur du pH à l'équivalence ou formation d'un complexe coloré. Le repérage de l'équivalence est rapide mais de précision faible.
- pH-métrie avec les tangentes : plus long à mettre en oeuvre mais relativement simple. Nécessite l'utilisation d'un pH-mètre, et de faire un graphe avec une grande précision.
- pH-métrie avec la dérivée : méthode plus complexe, utilisation pH-mètre, tableur. Donne un repérage facile avec une très bonne précision.
- Conductimétrie : dans ce cas la conductivité des ions doivent permettre un changement brusque de la conductivité de la solution. Bonne précision.