



Réaliser un dosage consiste à déterminer avec précision la concentration d'une espèce chimique en solution.

Qu'est-ce qu'un dosage par étalonnage ou par titrage direct ?  
Qu'appelle-t-on l'équivalence et comment la repérer pour exploiter un titrage direct ?

La réponse est dans la suite de ce document.....



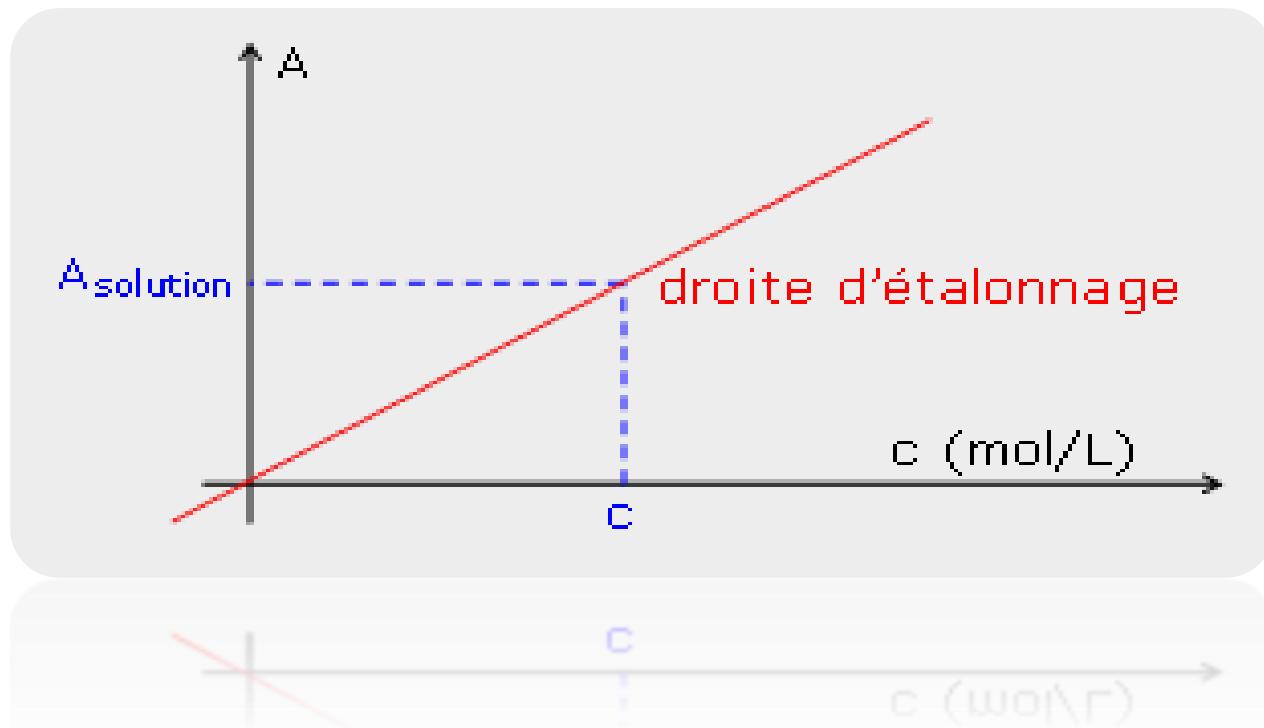
# dosage par étalonnage

Réaliser un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en utilisant une grandeur physique **mesurable facilement** et dont la valeur **dépend de la concentration**.

Une première étape consiste à établir la relation entre la grandeur physique "X" et la concentration "C" en traçant  $X=f(C)$  en préparant plusieurs solutions de concentrations différentes et en mesurant pour chaque solution la valeur de la grandeur X

On prendra l'exemple d'un dosage par **spectrophotométrie**, la grandeur X sera l'absorbance et la loi de variation de  $X=f(C)$  sera la loi de beer-lambert  $A=kC$  → droite passant par l'origine

*Ce type de dosage est utilisée quand  
La solution à doser est colorée donc absorbe dans le visible.*





# Dosage conductimétrique

**Objectifs :** Le dosage conductimétrique consiste à déterminer la concentration d'une solution inconnue en utilisant une réaction chimique durant laquelle on étudie l'évolution de la **conductance G** de la solution pour différents états d'avancement.

Comment la conductance évolue-t-elle au cours du dosage ?  
Peut-on prévoir l'évolution de la conductance au cours du dosage ?

Quelles grandeurs une courbe de dosage nous permet-elle de déterminer ?

La réponse est dans la suite.....



La **conductance G** d'une solution varie en fonction de

- la nature des espèces chimiques qui la composent
- de leurs concentrations
- Des conditions de température et de pression.

Faire un **dosage conductimétrique** consiste à étudier **l'évolution de la conductance** d'une solution lorsqu'une **réaction chimique** faisant intervenir des ions s'y produit.



$$G = \frac{I}{U} \quad (\text{S}) \text{ siemens}$$

$$G = \frac{\sigma S}{L}$$

$$G = \frac{1}{R}$$

*$\sigma$  est la conductivité en  $S.m^{-1}$*

NB

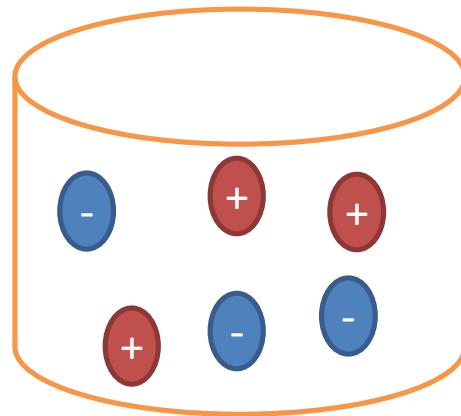
Elle ne dépend que de la nature de l'espèce (ion)  
Le facteur S/L lui dépend de l'architecture de la sonde

Pour avoir une idée claire sur la conductivité d'une solution nous allons considérer une solution avec plusieurs ions



$$\sigma_{sol} = \sigma_+ + \sigma_-$$

*la conductivité de la solution est la somme  
de celle des ions + et celle des ions -*



$$\sigma_{sol} = \lambda_{A+} [A^+] + \lambda_{A-} [A^-]$$

$$[A^+] = [A^-]$$

$$\sigma_{sol} = C(\lambda_{A+} + \lambda_{A-})$$

$$\sigma_+ = \lambda_{A+} [A^+]$$

$$\sigma_- = \lambda_{A-} [A^-]$$



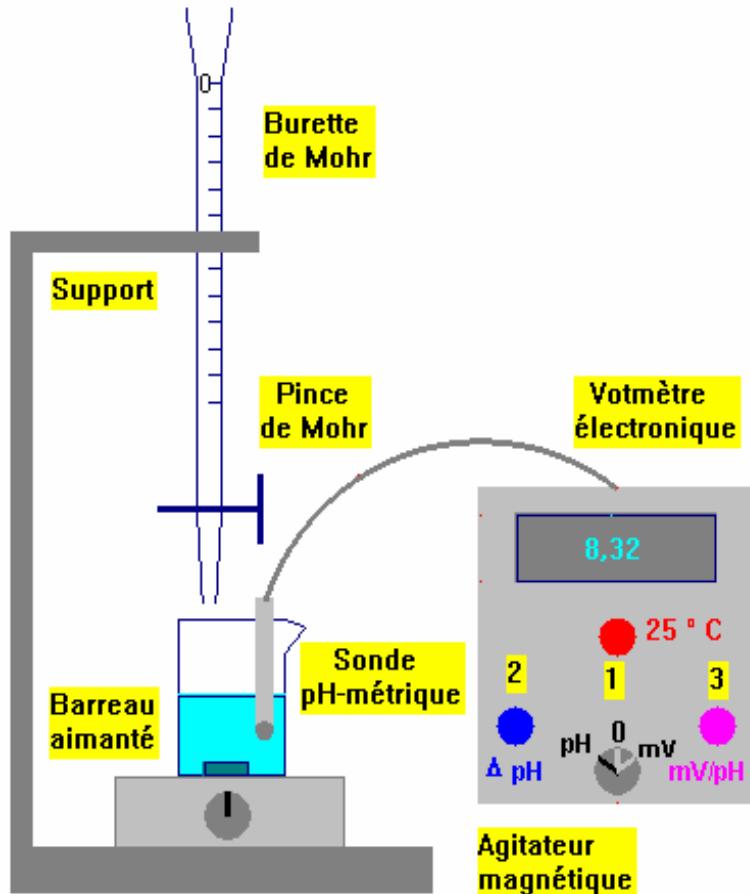
La conductivité est proportionnelle à la concentration des ions  
La conductance est proportionnelle à la conductivité  
La conductance est donc proportionnelle à la concentration

$$G = \frac{\sigma S}{L} \quad \sigma = C \times \sum \lambda_i$$

On prépare un certain nombre de solution de concentration différentes pour tracer  $G=f(c)$

La courbe ainsi obtenue est une droite d' étalonage

# Dosage PH métrique



- La solution titrante est mise dans la burette.
- on prélève un volume de la solution à titrer et on le met dans le bécher
- le principe consiste à tracer la courbe  $V(\text{versé})=f(\text{PH})$
- le PH varie à cause de la réaction de neutralisation acide – base
- on détecte le volume d'équivalence par une variation brutale du PH
- à l'aide de l'équation de neutralisation, on détermine la concentration de la solution dans le bécher



# Application 1

## 1. Données

masses molaires atomiques :

atome	H	C	O	Na
M(g.mol <sup>-1</sup> )	1,00	12,00	16,0	23,1

Masse volumique du vinaigre étudié:  $\rho=1,02\text{g.mL}^{-1}$ .

Couple acide/base	(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O)	(CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )	(H <sub>2</sub> O/HO <sup>-</sup> )
pK <sub>A</sub>	0,0	4,8	14

Constante d'autoprotolyse de l'eau à 25°C  $K_E=1,0 \cdot 10^{-14}$   $\Rightarrow pK_e=14$

Degré du vinaigre étudié : 7°.



# Application 1

## 2. Objectif

Le but de l'exercice est d'effectuer le dosage d'un vinaigre. Pour cela on dosera l'acide éthanoïque du vinaigre par une solution d'hydroxyde de sodium ( soude) de concentration  $C=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .Avant de réaliser ce dosage, on a procédé à une dilution au dixième du vinaigre.On appelle  $S_1$  la solution diluée obtenue.

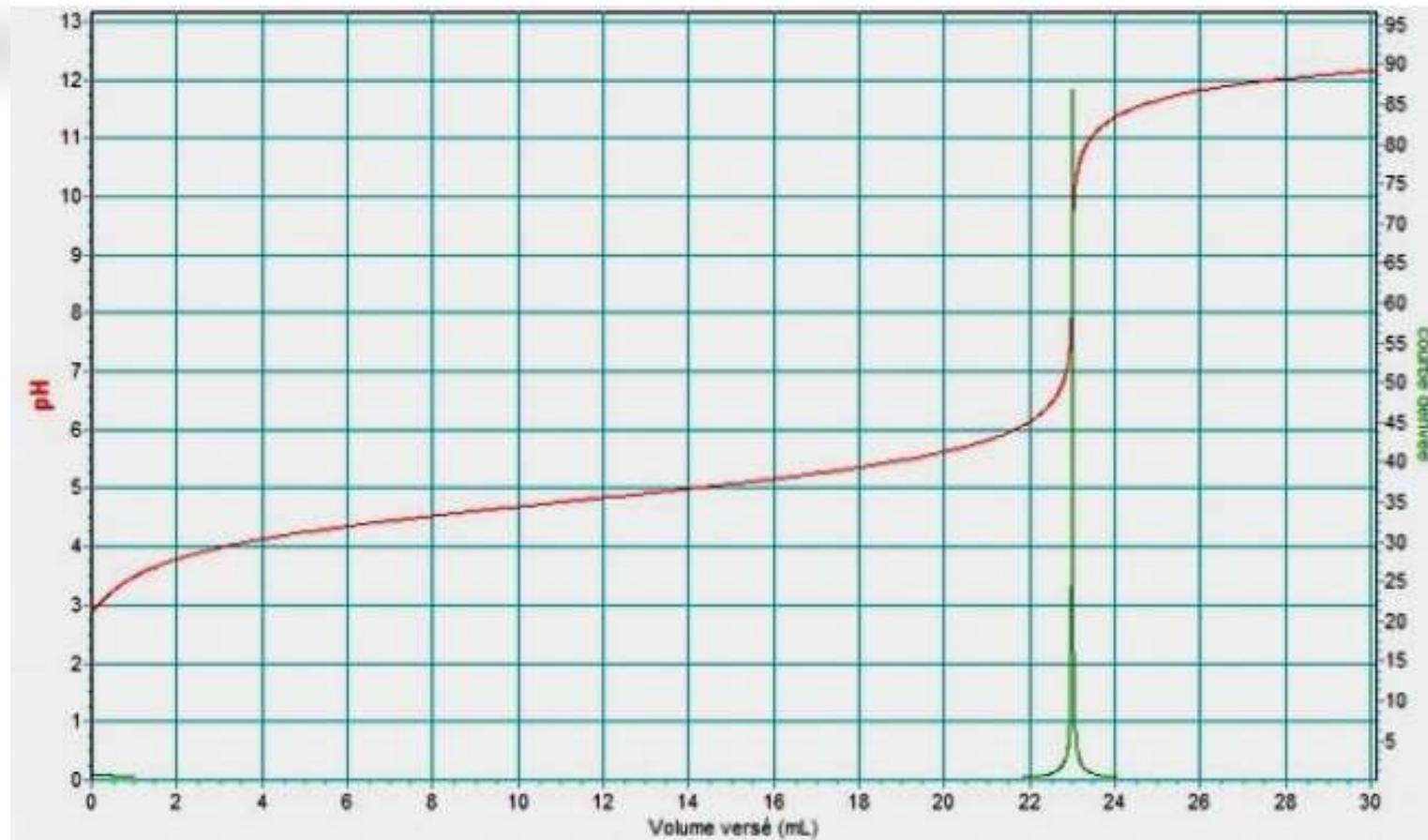
### 2.1 Dosage de l'acide éthanoïque du vinaigre

-Le volume de solution  $S_1$  à doser est  $V_1=20,0\text{mL}$ .

-Les mesures réalisées , traitées par informatique, ont permis de tracer les courbes représentées ci-dessous. (La courbe rouge indique la valeur du pH en fonction du volume V d'hydroxyde de sodium versé et la courbe verte indique la dérivée  $d\text{pH}/dV$  en fonction de V )



# Application 1





# Application 1

Questions:

- a) Faire un schéma annoté du montage permettant de suivre l'évolution du pH en fonction du volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé(2pts)
- b) Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique support de ce dosage (1pt).  
-Calculer sa constante d'équilibre K.(3pts). Conclusion ?
- c) Quelles conditions doit vérifier cette réaction pour permettre un dosage quantitatif? (2pts).
- d) Définir l'équivalence de ce dosage .Établir le tableau descriptif de la réaction dans cet état d'équivalence (3pts).
- e) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E. En déduire la réaction dans cet état d'équivalence. (2pts)
- f) Quel est l'intérêt de la dilution au dixième (1pt)
- g) Pourquoi la courbe représentant  $\text{d}p\text{H}/\text{d}V$  en fonction de V permet-elle de déterminer le volume équivalent  $V_E$ (1pt)
- h) Parmi les indicateurs colorés suivants , déterminer , en justifiant votre choix, celui qui convient le mieux pour repérer l'équivalence du dosage (1pt) .



# Application 1

Indicateur coloré de pH	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2-6,2
Rouge de Crésol	7,2-8,6
Jaune d'Alizarine	10,1-12,1

## 2.2 exploitation du dosage:

- Calculer la concentration  $C_0$  en acide éthanoïque du vinaigre initial.(1pt)
- Le degré d'acidité du vinaigre correspond à la masse exprimée en gramme d'acide éthanoïque pur contenu dans 100g de vinaigre. Calculer le degré d'acidité de ce vinaigre.(3pts).

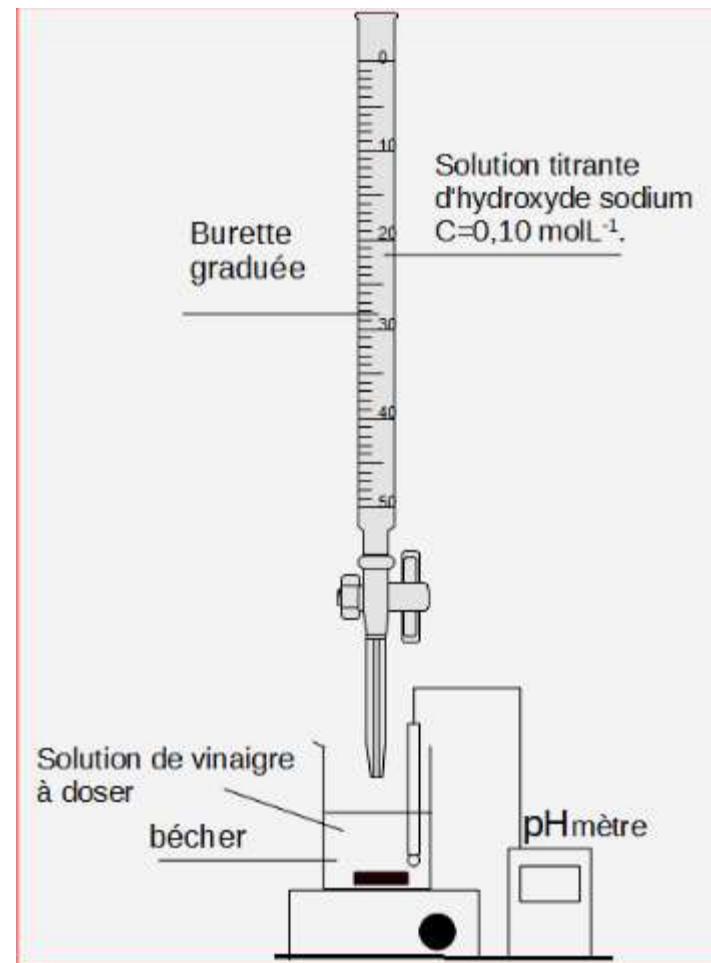
Comparer cette valeur avec la valeur donnée en début d'exercice par un calcul d'écart relatif.(1pt).

Solution



# Application 1

a) schéma du montage :



# Application 1

b) L'équation -bilan de la réaction de l'acide acétique et des ions HO<sup>-</sup> est :



La constante de cette réaction s'écrit :

$$K_R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{aq})}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-]_{(\text{aq})}}$$

Calculons cette constante :

$$K_R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(\text{aq})}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{(\text{aq})} \cdot [\text{HO}^-]_{(\text{aq})}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}} = K_A \cdot \frac{1}{K_E} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-14}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 1,6 \cdot 10^9 > 10^4$$

A red bracket groups the first two terms in the numerator, and a blue bracket groups the first two terms in the denominator. A red "K<sub>A</sub>" is written above the first term in the numerator. A blue "K<sub>E</sub>" is written below the second term in the denominator.

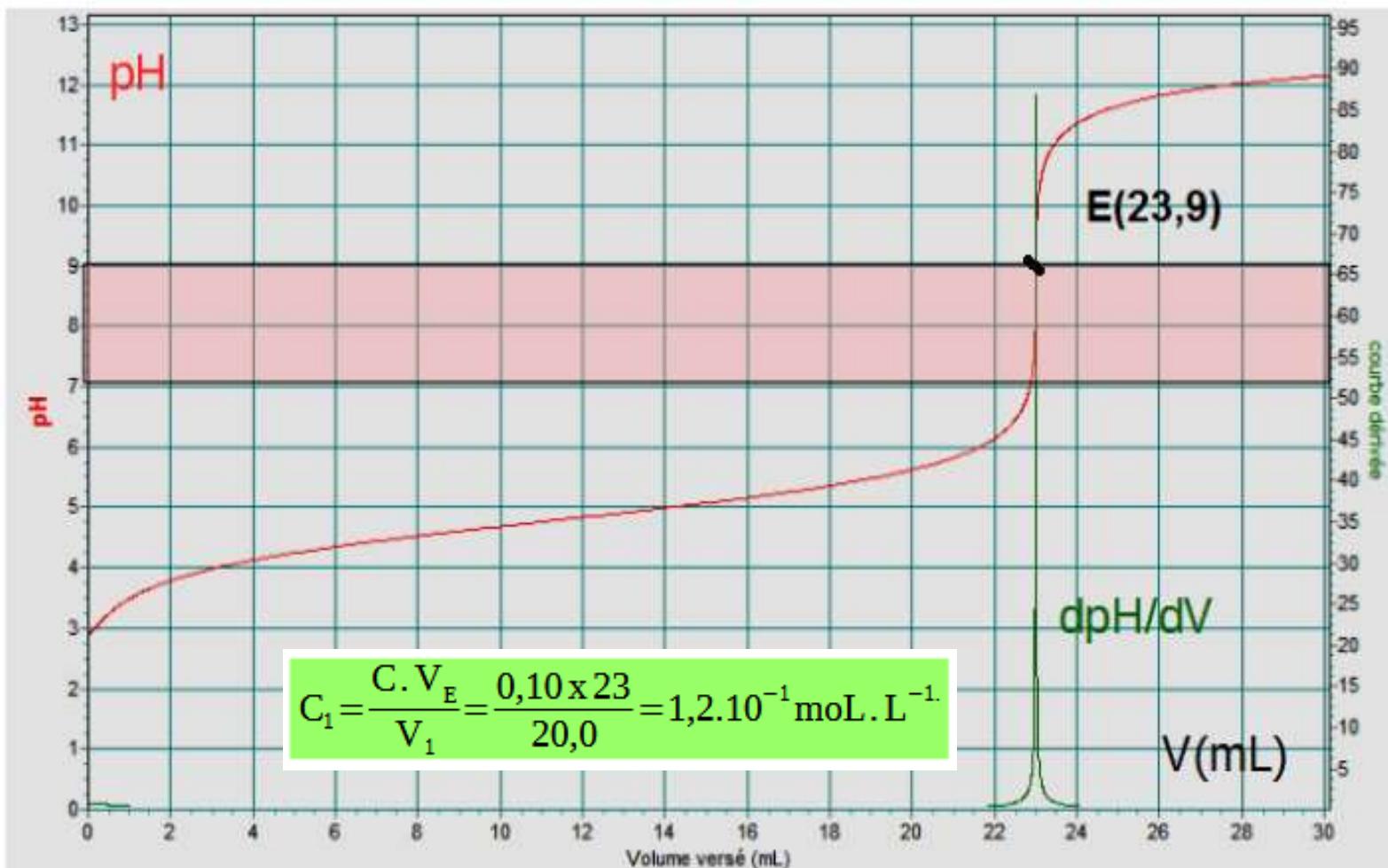
Conclusion : la réaction est quasi totale

c) Pour permettre un dosage satisfaisant, la réaction doit être quasi-totale, rapide, unique. Ce qui est le cas ici.

# Application 1

d) A l'équivalence de la réaction la quantité (mol) de soude versée est égale à la quantité (mol) d'acide éthanoïque introduite au départ dans le bêcher, soit:

e) Les coordonnées du point équivalent sont : E(23,9).





# Application 1

f) Deux raisons explique le choix de la dilution du vinaigre commercial :

La définition du pH prise en compte est plus adaptée aux solutions diluées.

Elle évite l'utilisation d'une grande quantité de soude et ainsi le versement de plusieurs contenus de burette si l'on conserve la concentration de soude égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

g) La courbe  $\text{pH}=f(V)$  présente un point d'inflexion avec une pente maximum lorsque le volume à l'équivalence  $V=V_E$  est atteint. Sa dérivée  $d\text{pH}/dV$  passe alors par un maximum. Il est alors commode de se servir de cette deuxième courbe pour le localiser.

h) C'est le rouge de Crésol qui convient le mieux car sa zone de virage s'approche au mieux de  $\text{pH}_E=9$ .

2.

a) La solution commerciale de vinaigre a donc une concentration  $C_0=10.C_1=1,2\text{mol.L}^{-1}$ .



# Application 1

b) Calcul du degré du vinaigre :

Le degré est la masse d'acide pur contenu dans  $m_s=100\text{g}$  de solution .Or 100g représente un volume

$$V = \frac{m_s}{\rho} = \frac{100(\text{g})}{1020(\text{gL}^{-1})} = 0,098\text{L} = 98\text{mL}$$

La masse d'acide pur dans 1L est  $m= C_0(\text{mol.L}^{-1}).M(\text{g.mol}^{-1})=1,2.60=72\text{g.L}^{-1}$ . (soit :7,2g pour 100mL). Soit pour 98mL :  $7,2 \times 98 / 100 = 7,05\text{g}$

c) Sachant que l'indication de l'étiquette du produit commercial est 7, l'erreur relative sur le degré

affiché est :  $\frac{7,05 - 7}{7} = 7,5 \cdot 10^{-3}$  soit un peu moins de 1 % ce qui est très correct.



# Application 2

Le Lugol est un antiseptique couramment utilisé. Les indications portées sur un flacon de solution commerciale sont données dans le tableau ci-dessous.

Lugol (solution $S_0$ )
Composition : iodine solution (eau iodée)

On se propose dans cet exercice de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre afin d'utiliser cet appareil pour déterminer le titre de la solution  $S_0$  de Lugol.

## 1. Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

On dispose de six solutions aqueuses de diiode de concentrations molaires apportées différentes. La mesure de l'absorbance  $A$  de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible réglé à la longueur d'onde  $\lambda = 500 \text{ nm}$ .

Le spectrophotomètre utilisé admet une gamme de mesures pour l'absorbance de  $A_0 = 0$  à  $A_{\max} = 2,00$ .

Parmi les espèces chimiques présentes le diiode est la seule espèce qui absorbe à 500 nm. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'étalonnage de la Figure 1 de L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.



# Application 2

1.1. Justifier, à partir de la courbe d'étalonnage, que les grandeurs portées sur le graphe sont liées par une relation de la forme  $A = k[I_2]$ .

1.2. On note  $[I_2]_{\max}$  la concentration molaire apportée en diiode au-delà de laquelle l'absorbance d'une solution de diiode n'est pas mesurable par le spectrophotomètre utilisé ici.

Déterminer graphiquement la valeur de  $[I_2]_{\max}$  en faisant clairement apparaître la méthode utilisée sur la Figure 1 de **L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

## 2. Titre du Lugol

Pour déterminer le titre en diiode du Lugol, il est ici nécessaire de diluer dix fois la solution commerciale  $S_0$ . La solution obtenue est notée  $S_0'$ .

Le matériel mis à disposition est le suivant :

- bechers 50 mL, 100 mL, 250 mL ;
- pipettes jaugées 5,0 mL, 10,0 mL, 20,0 mL ;
- éprouvettes graduées 10 mL, 20 mL, 100 mL ;
- fioles jaugées 100,0 mL, 250,0 mL, 500,0 mL.



# Application 2

2.1. Choisir, sans justification, le matériel nécessaire pour préparer  $S_0'$ .

2.2. Sans modifier les réglages du spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de la solution  $S_0'$ :

$$A_{S_0'} = 1,00.$$

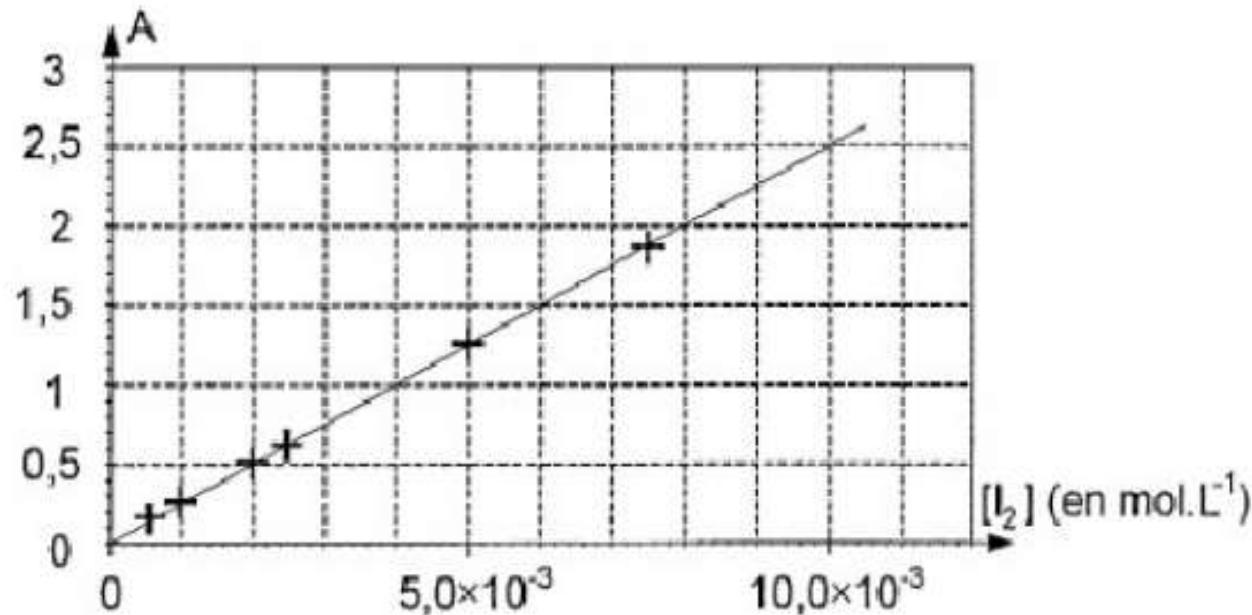
2.2.1. Déterminer graphiquement sur la Figure 1 de L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE la concentration molaire apportée en diiode de la solution  $S_0'$ . On fera clairement apparaître la méthode graphique utilisée.

2.2.2. En déduire la concentration molaire apportée  $c_L$  en diiode du Lugol (solution commerciale  $S_0$ )

2.2.3. Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer le Lugol (solution commerciale  $S_0$ ) ?



# Application 2



Solution

# Application 2

## 1. Courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

1.1. La courbe représentative de  $A = f([I_2])$ , figure 1, est une **droite qui passe par l'origine**. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en diiode, on peut écrire :  $A = k[I_2]$  ( $k$  coefficient de proportionnalité).

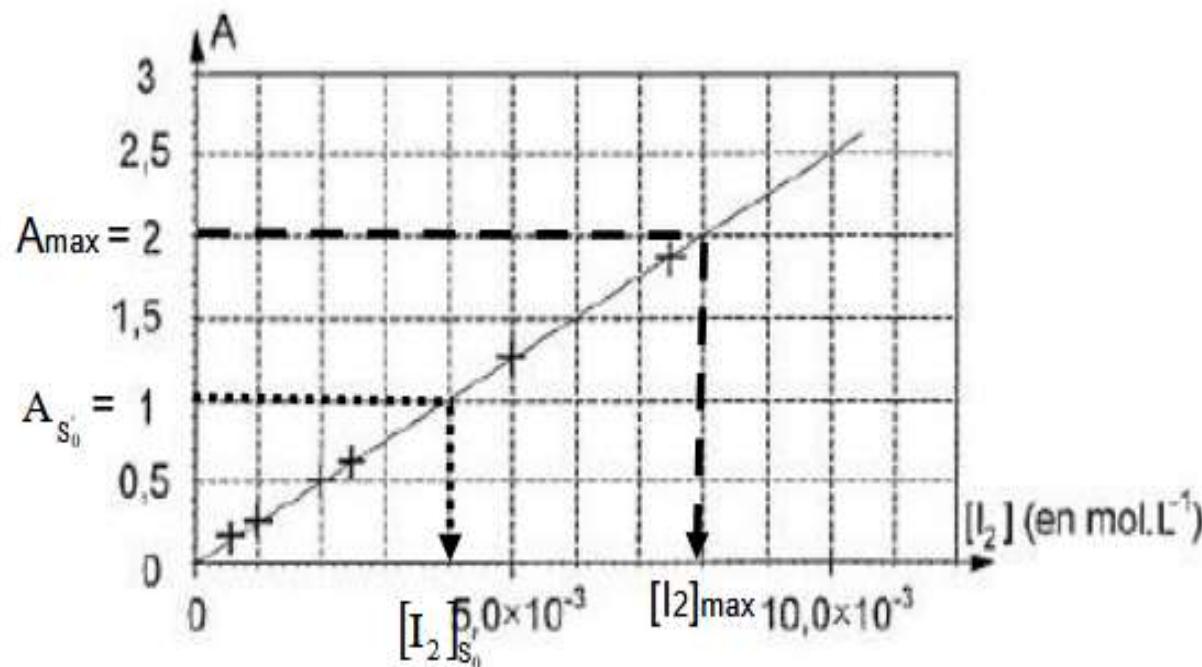
1.2.  $A_{\max} = 2,00$

L'abscisse du point d'ordonnée correspondante nous donne la valeur de  $[I_2]_{\max}$

Figure 1

$$[I_2]_{\max} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

[RETOUR AU SUJET](#)





# Application 2

## 2. Titre du Lugol

2.1. La solution est diluée dix fois, il nous faut donc une **pipette jaugée de 10,0 mL** et une **fiole jaugée de 100,0 mL**.

2.2.1. On prend l'abscisse du point d'ordonnée  $A_{S_0} = 1,00$ , soit  $[I_2]_{S_0} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2.2.  $c_L = 10 \times [I_2]_{S_0}$  (solution  $S_0$  diluée dix fois)       $c_L = 10 \times 4,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2.3. Si on ne diluait pas la solution commerciale, l'absorbance serait non mesurable car  $c_L > [I_2]_{\max}$ .



# Application 3

## Protocole de préparation de la gamme étalon



- Dans une fiole jaugée de 1,00 L, introduire 100 mg de vanilline pure.
- Dissoudre complètement la vanilline et compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On obtient une solution mère notée  $F_0$ .
- Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, introduire 1,00 mL de  $F_0$  et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium. On note  $F_1$  la solution fille obtenue.
- Préparer de même des solutions filles  $F_2$  à  $F_6$  en prélevant respectivement des volumes égaux à 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 et 6,0 mL de  $F_0$ .
- Mesurer l'absorbance A des six solutions pour une longueur d'onde de 348 nm. À cette longueur d'onde, seule la vanilline absorbe.



# Application 3

## Protocole de préparation de l'échantillon de sucre vanillé

- Dans une fiole jaugée de 500 mL, introduire 1,0 g de sucre vanillé.
- Dissoudre complètement le sucre et compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Mesurer l'absorbance de la solution de sucre vanillé pour une longueur d'onde de 348 nm.

## Résultats expérimentaux

Solutions filles	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	sucre vanillé
Concentration (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	X	13	20	26	33	39	X
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020	0,241



# Application 3

Donnée : Masse molaire moléculaire de la vanilline  $M = 152,0 \text{ g.mol}^{-1}$

- 2.1. Montrer que la concentration de la solution mère  $F_0$  est de  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  puis en déduire la concentration de la solution fille  $F_1$ .
- 2.2. Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que la masse de vanilline présente dans 1,00 g de sucre vanillé est d'environ 0,7 mg.  
*Toute démarche du candidat, même non aboutie, sera prise en compte.*
- 2.3. Sachant qu'un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline, vérifier si la mention sur l'étiquette est acceptable.

Solution



# Application 3

2.1. Par définition de la concentration molaire en soluté apporté :  $c_0 = \frac{n(\text{HVan})_0}{V_{\text{fiole } 0}} = \frac{m(\text{HVan})_0}{M(\text{HVan}) \times V_{\text{fiole } 0}}$

$$c_0 = \frac{100 \times 10^{-3}}{152,0 \times 1,00} = 6,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce résultat est cohérent avec la valeur de  $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  donnée.

La solution fille F<sub>1</sub> a été préparée par dilution.

Solution mère :

$$V_0 = 1,00 \text{ mL}$$

$$C_0 = 6,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Solution fille :

$$V_1 = 100,0 \text{ mL}$$

$$C_1 = ?$$

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve,  $n_0 = n_1$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot V_1$$

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_1}$$

$$C_1 = \frac{6,58 \times 10^{-4} \times 1,00}{100,0} = 6,58 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$



# Application 3

2.2. Quand elle est vérifiée, la loi de Beer-Lambert implique une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'espèce qui absorbe :  $A = k.C$ .

Vu que le sujet ne demande pas tracer la courbe  $A = f(C)$ , et qu'il n'y a ni papier millimétré fourni, ni annexe à rendre, nous allons vérifier qu'il y a bien proportionnalité entre A et C :

Solution filles	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F_6$
Concentrations C (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	<b>6,6</b>	13	20	26	33	39
Absorbance A	0,175	0,342	0,510	0,670	0,851	1,020
$k = \frac{A}{C}$ (en $\text{L.}\mu\text{mol}^{-1}$ )	<b>0,027</b>	<b>0,026</b>	<b>0,026</b>	<b>0,026</b>	<b>0,026</b>	<b>0,026</b>

# Application 3

Le rapport  $k = \frac{A}{C}$  étant sensiblement constant, on peut considérer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Ainsi, par proportionnalité :  $C_{SV} = \frac{A_{SV}}{k}$  (SV pour solution de Sucre Vanillé)

$$C_{SV} = \frac{0,241}{0,026} = 9,3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$$

On cherche  $m(HVan) = n(HVan) \times M(HVan)$

[Retour au sujet](#)

$$= C_{SV} \times V_{fiole \text{ SV}} \times M(HVan)$$

$$m(HVan) = 9,3 \times 10^{-6} \times 500 \times 10^{-3} \times 152,0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ g} = 0,70 \text{ mg} \text{ comme indiqué.}$$

**2.3.** Un gramme de gousse de vanille peut contenir de 5 à 25 mg de vanilline (énoncé).

Les « 4 % en masse de gousse de vanille » indiqués sur le sachet correspondent donc à une masse de

vanilline comprise dans l'intervalle

$$\frac{4}{100} \times 5 \leq m \leq \frac{4}{100} \times 25 \text{ mg}$$

$$0,2 \leq m \leq 1 \text{ mg}$$

[Retour au sujet](#)

La valeur trouvée à la question précédente (0,7 mg) est incluse dans cet intervalle : l'indication est donc correcte.