

Fiche Méthode V

Éléments théoriques concernant les dosages

Les dosages constituent une part importante des TP de chimie ainsi que des sujets écrits. Il vous faut donc maîtriser leur traitement au niveau théorique comme pratique.

L'objet de ce document est donc de vous accompagner dans la révision des notions abordées au lycée comme dans la découverte de nouvelles techniques.

Les dosages sont omniprésents dans la vie quotidienne : contrôle de qualité d'un aliment, analyse d'une prise de sang, contrôle anti-dopage, mesure de la toxicité d'un effluent industriel.

DÉFINITION

Dosage : Un dosage est le processus de mesure de la quantité de matière ou de la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon donné.

Les deux types de dosages que nous étudierons sont les **dosages par étalonnage** et les **dosages par titrage**. Il est important de retenir qu'il est souvent nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration recherchée pour élaborer un protocole de dosage.

On notera dans la suite du document C_0 la concentration inconnue de la solution dosée.

A Dosages par étalonnage

MÉTHODE - DOSAGE PAR ÉTALONNAGE

- Préparer N solutions étalon dont les concentrations en espèce dosée sont connues. On les note C_1, \dots, C_N et elles vérifient $C_1 < C_0 < C_N$;
- Pour chaque solution n ($n \in \llbracket 1, N \rrbracket$), mesurer la valeur G_n d'une grandeur physique G simple à relier à la concentration en espèce dosée ;
- Tracer la courbe représentant l'évolution de G en fonction de C . On procèdera pour cela à l'ajustement des points acquis précédemment : on appelle cette courbe, **courbe d'étalonnage** ;
- Mesurer la valeur G_0 de la solution dosée et, en utilisant la courbe d'étalonnage, en déduire la valeur C_0 recherchée.

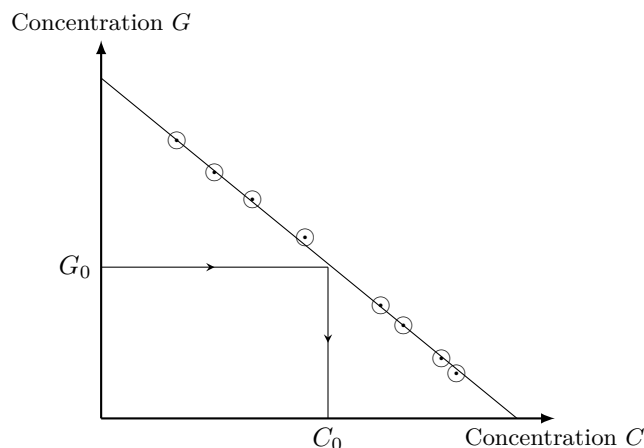


FIGURE 1 : **Exploitation d'une courbe d'étalonnage.** Chaque point est un point de mesure correspondant à une solution étalon. La droite tracée est la courbe d'étalonnage qui passe au plus près des points qui semblent bien alignés. La mesure de G_0 permet ainsi d'obtenir la valeur de C_0 .

Remarques :

- On remarque bien que la connaissance de C_0 est nécessaire ici pour établir l'échelle d'étalons de C_1 à C_N ;
- Avant d'exploiter la courbe d'étalonnage pour la dernière étape, il faut vérifier que l'ajustement est bien valable. Pour cela, on utilise les méthodes habituelles utilisant une régression linéaire.

• Le dosage par étalonnage est **non-destructif**. L'échantillon est intact à l'issue du dosage !
 Tout l'enjeu est d'identifier la grandeur à mesurer. Nous développons ici deux grandeurs intéressantes.

1 Dosage spectrophotométrique

PERTINENCE D'UN DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

On peut choisir d'utiliser la spectrophotométrie si :

- l'espèce dosée est **colorée** ;
- les espèces ne doivent pas être trop concentrées (10^{-3} à 10^{-2} mol · L⁻¹ maximum) pour que la loi de Beer-Lambert reste valable ;
- l'absorbance de la solution ne doit pas être trop élevée pour ne pas faire saturer le spectrophotomètre

Remarque : C'est cette méthode qui sera utilisée lors du TP 21 où on dose les ions permanganate dans une solution de Dakin commerciale.

2 Dosage conductimétrique

PERTINENCE D'UN DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

On peut choisir d'utiliser la conductimétrie si :

- l'espèce dosée est **un ion** ;
- les espèces ne doivent pas être trop concentrées (10^{-3} à 10^{-2} mol · L⁻¹ maximum) pour que la loi de Kohlrausch reste valable ;

Remarque : Il faut se rappeler, comme toujours lorsqu'on étudie la conductimétrie, qu'un ion n'est jamais seul en solution. Il ne faut pas oublier les autres dans les calculs.

B Dosages par titrage

DÉFINITION

Titration : Dosage reposant sur une ou plusieurs transformations chimiques. On distingue :

Titration directe : Dosage reposant sur une seule transformation chimique.

Titration indirecte : Dosage reposant sur plusieurs transformations chimiques.

Pour qu'une transformation chimique soit utilisée dans le cadre d'un dosage, il est nécessaire qu'elle soit **rapide, totale et unique**. Dans le cas où on ne pourrait trouver de telle première réaction, on procède par titrage indirect.

Remarque : Les titrages vus au lycée sont souvent directs, et nous travaillerons des titrages indirects cette année.

1 Titrages directs

PRINCIPE D'UN DOSAGE DIRECT

On réalise une réaction entre une espèce dosée (**espèce titrée**) et une espèce (**espèce titrante**) que l'on choisit pour sa réactivité avec l'espèce dosée et dont la concentration est connue. Cette réaction est appelée **réaction support du titrage**.

L'objectif est d'exploiter un changement de propriétés du système dû à un changement de réactif limitant. En pratique, on mesure donc ici la **quantité de matière** en espèce titrée dans le système étudié.

Un dosage a lieu en deux temps :

- 1/ On choisit l'espèce titrante afin que la réaction de support du dosage soit **UNIQUE, TOTALE et UNIQUE**.
- 2/ On repère l'équivalence : un paramètre mesurable change brusquement au changement de réactif limitant.

DÉFINITION

Équivalence : Situation pour laquelle les deux réactifs sont apportés en proportions stœchiométriques. Ils sont donc tous les deux limitants.

Avant d'étudier théoriquement ce qui se passe lors d'un dosage, revenons sur les différentes méthodes d'obtention du volume équivalent d'un dosage.

MÉTHODE - DÉTERMINER UN VOLUME ÉQUIVALENT

Dosage colorimétrique : Noter le volume pour lequel il y a changement de couleur.

Dosage pH-métrique ou potentiométrique :

- Méthode des tangentes : Tracer 2 tangentes parallèles avant et après le saut. Le point du saut à équidistance des tangentes donne $V_{\text{éq}}$.
- Méthode de la dérivée : Tracer $\frac{dpH}{dV}$ (ou $\frac{dE}{dV}$) en fonction du volume versé V

Dosage conductimétrique : Mesure de la conductivité de la solution.

$V_{\text{éq}}$ est le volume à partir duquel la pente de la conductivité en fonction de V change.

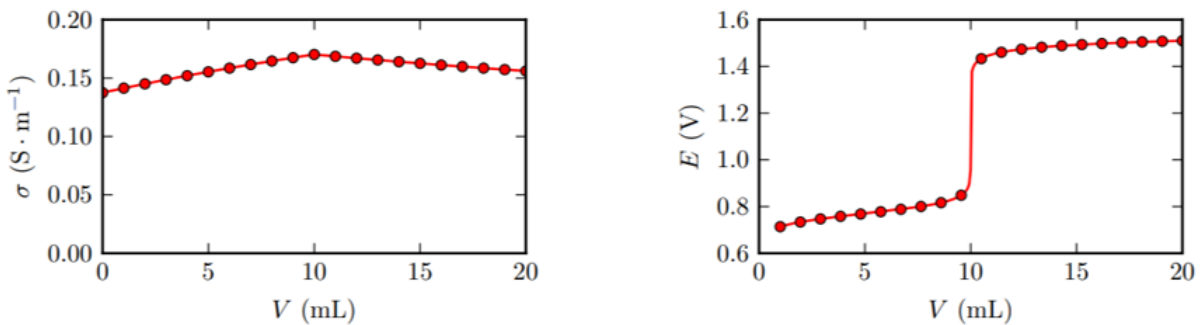


FIGURE 2 : **Suivi de la réaction de titrage.** Conductivité (gauche) et potentiel rédox (droite) de la solution contenue dans le bécher tracés en fonction du volume de solution titrante versé V .

Remarque : La méthode de la dérivée est souvent utilisée lorsque suffisamment de points ont pu être pris au niveau du saut. C'est généralement le cas lorsque le saut n'est pas très net et que la méthode des tangentes n'est pas aisée.

MÉTHODE - EXPLOITER LA VALEUR DE $V_{\text{éq}}$ POUR DÉTERMINER LA CONCENTRATION INCONNUE

On dresse un tableau d'avancement spécial pour les dosages. Ce tableau d'avancement est toujours exprimé en **quantités de matière** :

	titrant αA	+	titré βB	= ...
État initial	$n_{iA} = c_A \times V_{\text{versé}}$		$n_{iB} = C_0 \times V_0$	
EF avant équivalence	$c_A \times V_{\text{versé}} - \alpha \xi = 0$ <small>limitant</small>		$C_0 \times V_0 - \beta \xi$	
EF à l'équivalence	$c_A \times V_{\text{versé}} - \alpha \xi = 0$		$C_0 \times V_0 - \beta \xi = 0$	
EF après équivalence	$c_A \times V_{\text{versé}} - \alpha \xi$		$C_0 \times V_0 - \beta \xi = 0$ <small>limitant</small>	

La deuxième ligne permet d'écrire :

$$c_A V_{\text{éq}} = \alpha \xi_{\text{équiv}} \quad \text{et} \quad C_0 V_0 = \alpha \xi_{\text{équiv}}$$

Ainsi :

$$\xi_{\text{équiv}} = \frac{c_A V_{\text{éq}}}{\alpha} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C_0 = \frac{\beta c_A V_{\text{éq}}}{\alpha V_0}}$$

Remarque :

- On prendra soin de ne surtout pas confondre **équilibre** d'une réaction et **équivalence** d'un titrage.
- La formule finale n'est pas à retenir mais à retrouver dès lors qu'un dosage est mené.

- On remarque que la solution titrée peut tout à fait être diluée sans aucune précision particulière, car on obtient la valeur de la quantité de matière en espèce dosée. Le volume prélevé V_0 n'est pas important.

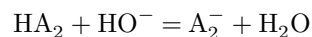
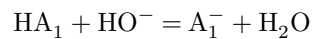
2 Titrages simultanés ou successifs

Lorsque plusieurs espèces du milieu peuvent réagir avec le réactif titrant, plusieurs réactions de titrage sont en compétition.

Titrages successifs

Dans le cas où le deuxième titrage commence uniquement lorsque le premier titrage est terminé, on parle de titrages successifs. On peut considérer cela à partir du moment où plus de 99% d'une première espèce a été dosée et moins de 1% d'une deuxième espèce a été dosée.

Ce cas est fréquemment rencontré dans le dosage d'un mélange d'acides par une base forte. Les deux réactions totales possibles sont :



On peut montrer par le calcul que ces titrages sont successifs à condition que les pK_a des couples en jeu soient différents d'au moins 4.

Les dosages mettant en jeu des polyacides faibles titrés par une base forte sont les meilleurs exemples de dosages successifs.

Titrages simultanés

Dans le cas où la condition de succession n'est pas vérifiée, on parle de titrages simultanés. Il faut donc être précautionneux lors de l'analyse du titrage.

Le cas le plus fréquent de titrages simultanés est rencontré lors de l'utilisation d'un indicateur coloré. En effet, l'espèce dosée réagit ainsi que l'indicateur.

On choisit alors de placer leurs équivalences respectives assez proches pour que le virage de l'indicateur donne une information sur l'équivalence de l'espèce dosée, les réactions sont donc simultanées.

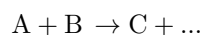
Toutefois, dans la mesure où l'indicateur coloré est introduit en faible quantité, on peut aisément affirmer que l'impact de la réaction entre la base et l'indicateur coloré est très faible sur la réaction avec l'espèce dosée.

3 Titrages indirects

Lorsqu'un titrage direct n'est pas envisageable (souvent car la réaction est trop lente), on procède à une réaction totale entre l'espèce dosée et une espèce intermédiaire suite à laquelle on procède à un titrage direct en utilisant une réaction rapide.

Titrage indirect

Le réactif dosé A réagit de façon totale avec un réactif intermédiaire B en excès inconnu. Le produit de la réaction C est ensuite titré directement par un réactif titrant D.



Titrage en retour / par excès

La différence est que l'excès de B introduit est connu, et c'est la quantité restante de B qui est titrée directement par D :

