

Dosages

Réaliser un dosage, c'est déterminer avec la plus grande précision possible, la concentration (ou la quantité de matière) d'une espèce chimique présente dans une solution.

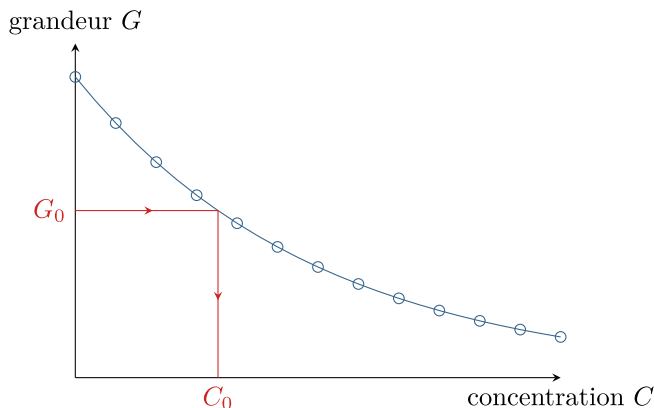
On distingue deux grands types de dosage : les dosages par étalonnage, largement étudiés au lycée, et les dosages par titrage, introduits au lycée également et dont l'étude est complétée en MPSI.

1 Dosages par étalonnage

1.1 Principe

Le dosage par étalonnage est une méthode non destructive qui consiste à utiliser une grandeur physique mesurable (absorbance A , conductivité σ , etc.) dépendant de la concentration C_0 de l'espèce que l'on souhaite doser.

- Préparer N solutions étalon dans lesquelles la concentration en espèce dosée est *connue* et varie entre C_1 et C_N ;
- Pour chaque solution $i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, mesurer la valeur G_i d'une grandeur physique G simple à relier à la concentration en espèce dosée ;
- Toutes ces valeurs permettent de construire une courbe d'étalonnage représentant G_i en fonction de C_i
- Mesurer la valeur G_0 de la solution à doser, et par interpolation de la courbe d'étalonnage en déduire la valeur C_0 .



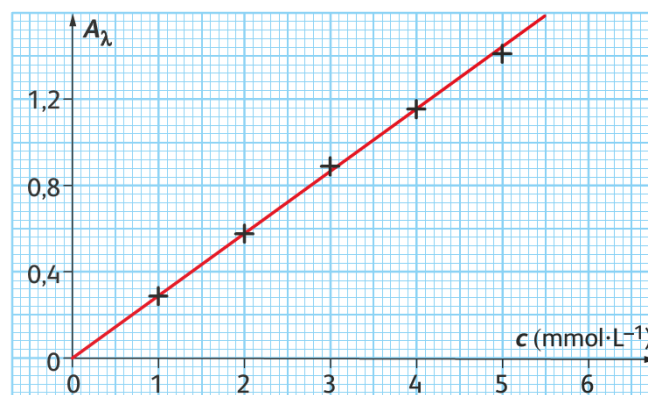
Pour que la méthode soit fonctionnelle, il faut que la concentration C_0 de la solution dosée se trouve à l'intérieur de l'intervalle $[C_1, C_N]$. Il est nécessaire de connaître son ordre de grandeur pour concevoir un protocole efficace. Par ailleurs, la grandeur physique G à mesurer doit être facilement reliée à la concentration de l'espèce chimique dosée.

Un dosage par étalonnage est une technique *non destructive* puis qu'elle n'altère pas l'échantillon dosé

1.2 Exemple

On a réalisé la droite d'étalonnage ci-contre en mesurant l'absorbance A_λ de solutions étalons de concentration c .

- Déterminer la concentration c_0 d'une solution d'absorbance $A_0 = 0,2$
.....
.....
.....
- Déterminer le coefficient directeur k de la droite d'étalonnage.
.....
.....
.....



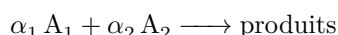
2 Titrages directs

2.1 Principe

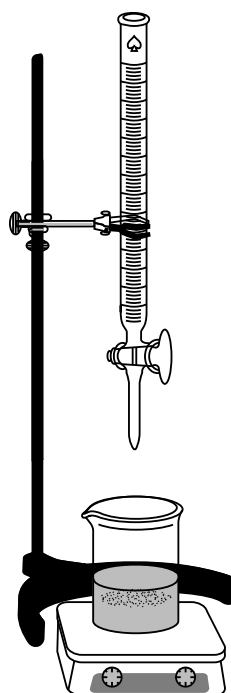
Un titrage direct est un dosage reposant sur une transformation chimique **UNIQUE**, **RAPIDE** et **TOTALE**.

Concrètement un titrage permet de déterminer la quantité de matière n_1 inconnue du réactif titré A_1 à partir de la mesure de la quantité de matière n_2 d'un autre réactif A_2 **ajouté en quantité contrôlée**.

On note l'équation bilan de cette réaction de la manière suivante :



Habituellement, on verse un volume V de solution titrante (i.e. contenant l'espèce A_2 à une concentration c **connue**) à l'aide d'une burette graduée, dans un volume V_0 de solution titrée (i.e. contenant l'espèce A_1 à une concentration c_1 **inconnue**).



Burette : A_2
Concentration c , volume versé v

Bécher : A_1
Concentration c_1 , volume v_0

A l'équivalence, les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

2.2 Un exemple

solution de $K^+ + MnO_4^-$

- ▷ concentration C connue
- ▷ volume versé V connu

solution de $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ (avec tampon de pH)

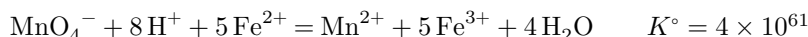
- ▷ concentration C_0 **cherchée**
- ▷ volume prélevé V_0 connu

Tout au long du paragraphe, nous étudierons l'exemple du titrage d'une solution aqueuse de sel de Mohr ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) par une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$). Pour simplifier, on suppose que le milieu est tamponné à pH nul.

Donnée : couples redox.

- ▷ MnO_4^-/Mn^{2+} : $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$;
- ▷ Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$.

Réaction de titrage : nous montrerons dans le cours d'oxydoréduction que la réaction de titrage est



Réaction totale ?

Bilan de matière : Le bilan de matière au cours du titrage se fait en supposant un volume V versé **depuis le début du titrage**. Comme il y a **dilution (changement de volume) au cours du titrage**, on utilise **forcément les quantités de matière**. L'état final est déterminé en toute généralité en fonction de l'avancement maximal ξ_{\max} (la transformation est totale)

	MnO_4^-	H^+	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	H_2O
état initial (mol)						solvant
état final quelconque						solvant

Etat final avant l'équivalence : Le volume versé V est inférieur à V_{eq}

	MnO_4^-	H^+	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	H_2O
état final $V < V_{\text{eq}}$ limitant :						solvant

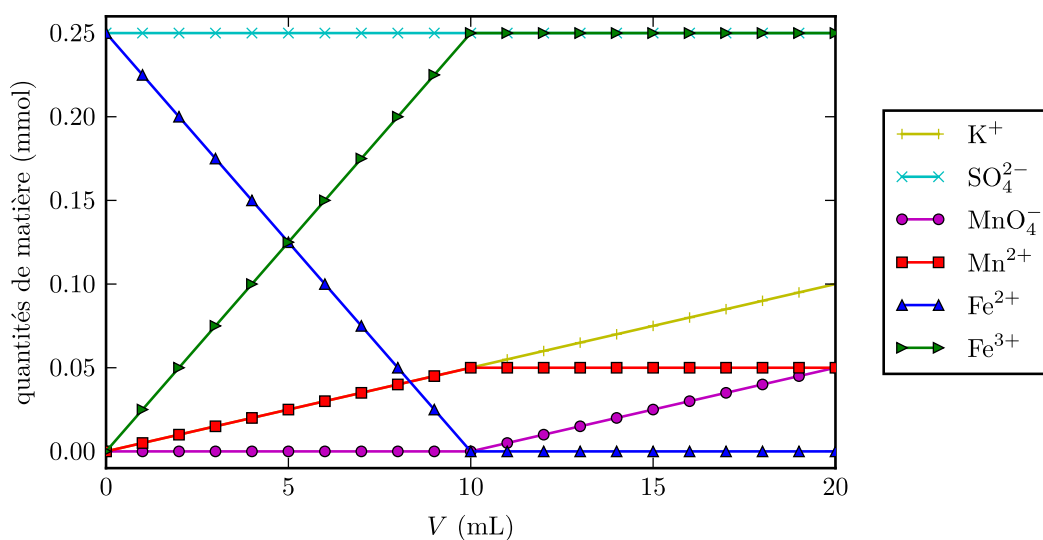
Etat final à l'équivalence : Le volume versé V est égal à V_{eq}

	MnO_4^-	H^+	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	H_2O
état final $V = V_{\text{eq}}$ limitant :						solvant

Etat final après l'équivalence : Le volume versé V est supérieur à V_{eq}

	MnO_4^-	H^+	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	H_2O
état final $V > V_{\text{eq}}$ limitant :						solvant

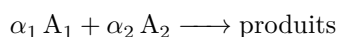
Courbe bilan :



quantités de matière en fonction du volume versé pour $C = C_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_0 = 10 \text{ mL}$.

2.3 Relation à l'équivalence et bilan de matière

On considère un titrage de l'espèce A_1 par l'espèce A_2 de réaction d'équation :



	A ₁	A ₂	produits
État initial (mol)	$n_1 = c_1 V_1$	$n_2 = c_2 V_2$...
Etat final ($V_2 < V_{eq}$) A ₂ limitant	$c_1 V_1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} c_2 V_2$	0	...
Etat final ($V_2 = V_{eq}$) proportions stœchiométriques	0	0	...
Etat final ($V_2 > V_{eq}$) A ₁ limitant	0	$c_2 (V_2 - V_{eq})$...

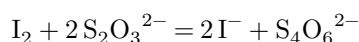
Ainsi la quantité initiale de réactif à doser A₁ et la quantité de réactif A₂ introduite à l'équivalence sont dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n^{\text{initial}}(A_1)}{\alpha_1} = \frac{n^{\text{ajoutée à l'équivalence}}(A_2)}{\alpha_2}$$

ATTENTION

Les nombres stœchiométriques interviennent dans la relation à l'équivalence. Il ne faut surtout pas parachuter des formules magiques type $c_a V_a = c_b V_b$ qui ont toutes les chances d'être fausses dès lors que des nombres stœchiométriques apparaissent.

Exercice : On dose le diiode I₂ présent à la concentration C₀ dans un volume V₀ = 20 mL de solution d'antiseptique par une solution de thiosulfate de sodium S₂O₃²⁻ de concentration C₁ = 1 × 10⁻³ mol.L⁻¹. La réaction support de titrage est :



On mesure un volume équivalent V_{eq} = 15 mL. Exprimer puis calculer C₀.

.....

2.4 Suivi du titrage et repérage de l'équivalence

Par définition même, l'équivalence est une situation théorique, impossible à atteindre dans un vrai bécher. Cependant elle correspond à une modification assez brutale du comportement du système, on peut la repérer expérimentalement en observant :

- l'apparition, la disparition ou une modification de couleur du milieu
- une évolution « brutale » (rupture de pente, forte variation,...) d'une grandeur physique mesurable X tracée en fonction du volume versé v de solution titrante. En pratique, X est souvent la conductivité σ, le pH ou encore le potentiel E.

Tout l'enjeu d'un titrage est d'estimer le volume équivalent le plus précisément possible à partir d'observations expérimentales.

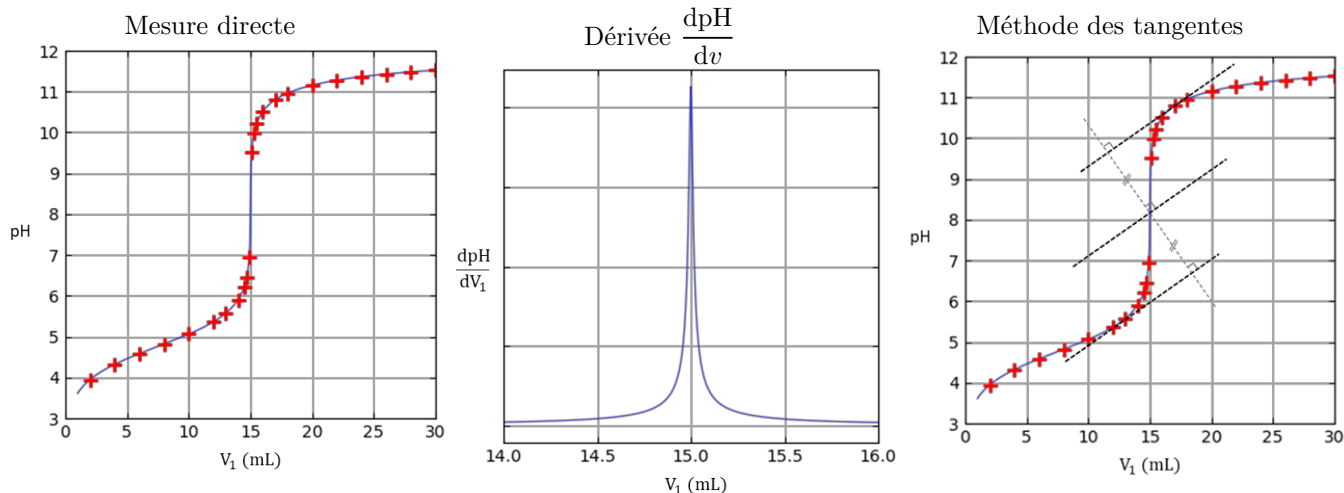
2.5 Titrage pH-métrique

Avec des mesures de pH, l'équivalence d'un titrage se repère par une variation brusque (saut) du pH provoqué par le changement de réactif limitant.

Pour déterminer la valeur du volume équivalent, 3 méthodes existent :

1. **mesure directe** si le saut est très raide.

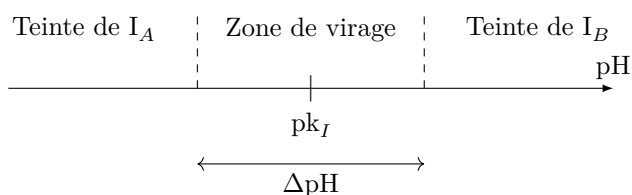
- calcul de la dérivée numérique $\frac{dpH}{dv}$ de la courbe expérimentales avec un logiciel pour situer le point d'inflexion de la courbe.
- méthode des tangentes si on est sans ordinateur (méthode peu fiable sauf pour dosage acide fort / base forte ...)



2.6 Titrage colorimétrique

- Un indicateur coloré *acido-basique* I correspond à un couple acide-base *faible* ($pK_I \in [0, 14]$), dont au moins l'une des formes (acide I_A ou basique I_B) est colorée.
- Zone de virage (ou teinte sensible) = domaine de pH où la coloration change le plus.

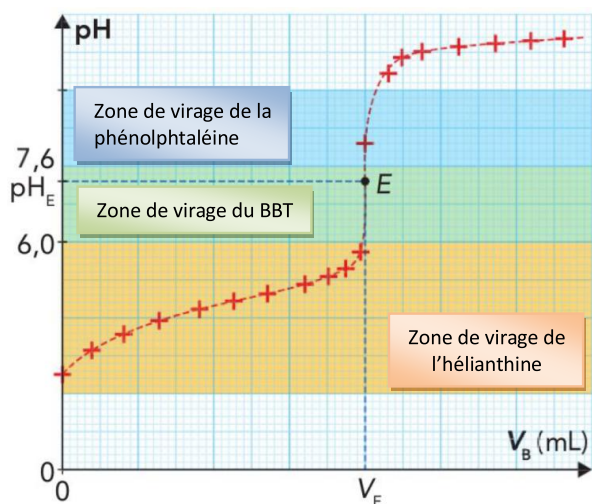
Il existe aussi des indicateurs colorés d'oxydoréduction qui correspondent à des couples Ox/Red dont au moins



Indicateurs colorés acido-basiques usuels :

Nom	pK_a	zone de virage	couleurs acide/base
Héliantine	3,7	3,1 - 4,4	rouge/jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	6,8	6,0 - 7,6	jaune/bleu
Phénolphthaleïne	9,0	8,2 - 10,0	incolore/rouge

Exemple : titrage de la vitamine C



Quel est l'indicateur coloré le plus adapté à ce titrage ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Choix d'un indicateur coloré pour un titrage : un indicateur coloré adapté à un titrage acido-basique doit permettre de repérer *visuellement* l'équivalence. Pour cela *sa zone de virage doit être comprise dans le saut de pH autour de l'équivalence*. Il faut donc choisir l'indicateur dont le pK_a est le plus proche du pH à l'équivalence.

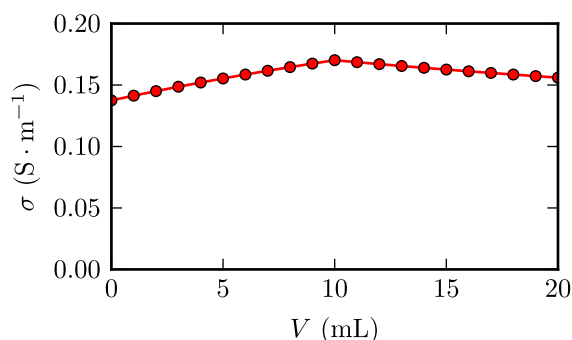
Précision du titrage : *l'indicateur coloré est titré aussi !* Il faut donc en mettre le moins possible pour minimiser l'erreur *systématique par excès* induite. Mais il faut quand même en mettre assez pour voir les couleurs. C'est pourquoi les indicateurs colorés utilisés au laboratoire ont un *fort pouvoir colorant*.

2.7 Titration conductimétrique

Avec des mesures de conductivités, l'équivalence d'un titrage se repère par une rupture de pente.

Exercice : déterminer le volume équivalent sur la courbe ci-contre.

.....

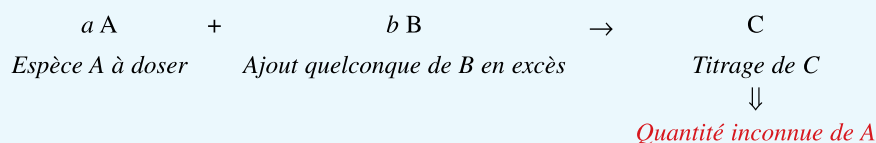


3 Titrages en deux étapes

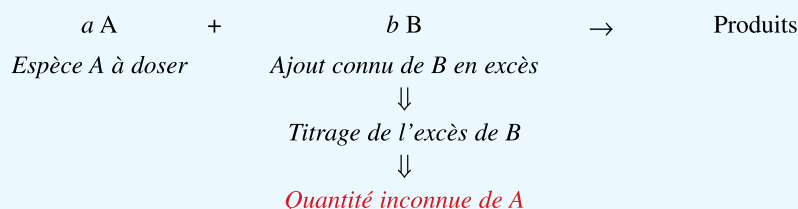
Si l'équivalence est difficilement repérable, on utilise une **seconde réaction** qui elle possède une équivalence facilement repérable.

Définition

Dosage par titrage indirect :



Dosage par titrage en retour :



Exercice 1 (Titrage indirect) : on fait réagir un volume V d'une solution d'eau de Javel (couple $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$) de concentration C inconnue avec un excès d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$). L'ion iodure I^- est le réducteur du couple I_2 / I^- . On dose ensuite le diiode I_2 formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) de concentration C_0 connue. Le thiosulfate est le réducteur du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

1. Écrire les équations des deux réactions supports de titrage
2. Exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

.....

Exercice 2 (Titrage en retour) : on fait réagir un volume V d'une solution de glucose (réducteur noté symboliquement RCHO du couple $\text{RCOO}^-/\text{RCHO}$) de concentration C inconnue avec une quantité de matière connue n_0 de diiode, supposé en excès. On dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) de concentration C_0 connue. Le thiosulfate est le réducteur du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. Écrire les équations des deux réactions supports de titrage
2. Exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

.....
.....
.....
.....
.....