



Les dosages sont cruciaux et omniprésents dans la vie quotidienne : contrôle de qualité en agroalimentaire, analyse d'une prise de sang pour un bilan de santé, test de toxicité d'un effluent industriel, contrôle anti-dopage, etc.

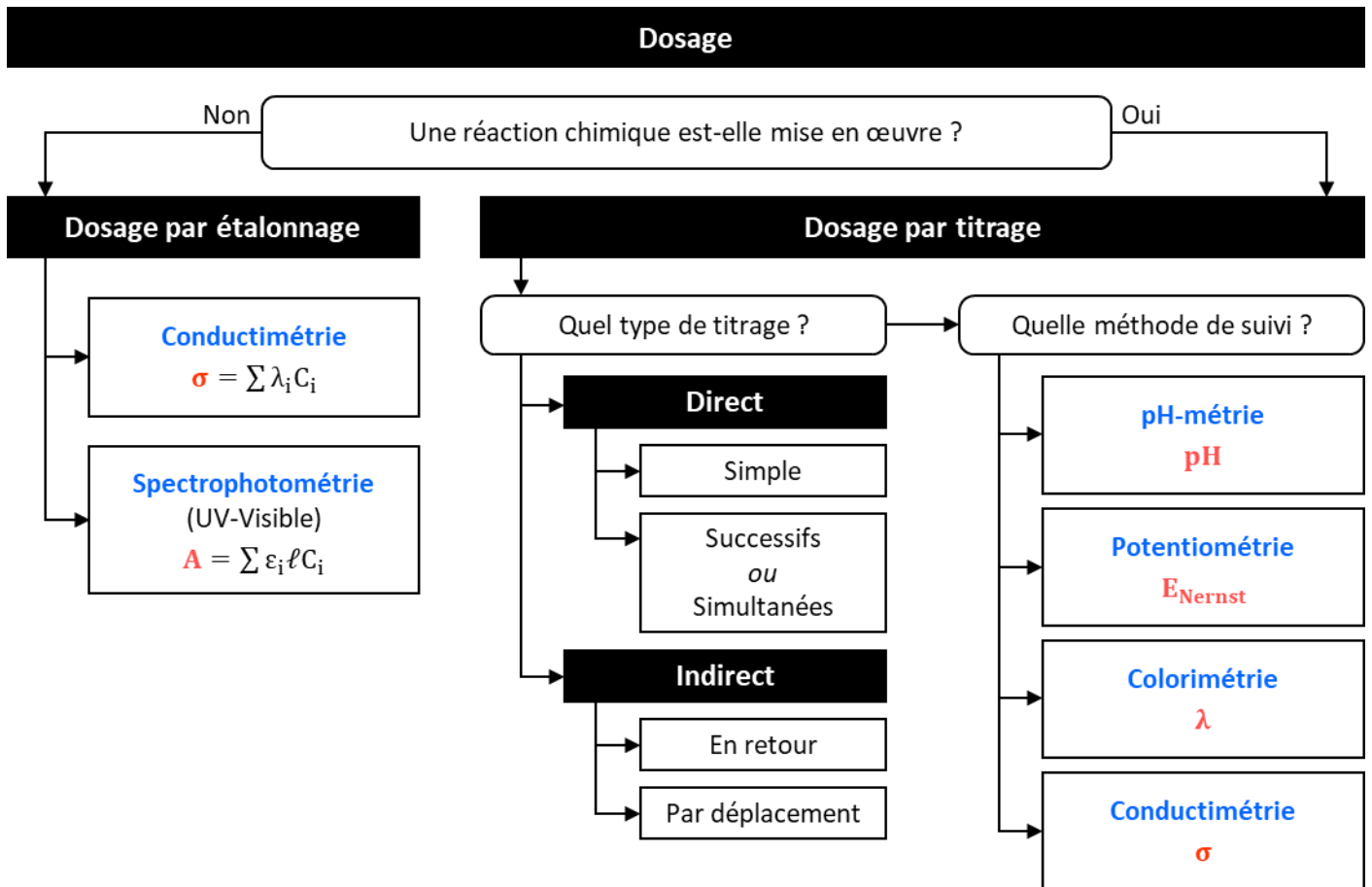
I - Les différentes méthodes de dosage

Définition

Un dosage consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration inconnue d'une espèce en solution.

On distingue deux grandes catégories de dosage :

- les **dosages par étalonnage**, qui sont des méthodes non destructives ;
- les **dosages par titrage**, qui sont destructifs puisqu'ils mettent en jeu une réaction qui consomme l'espèce à doser.

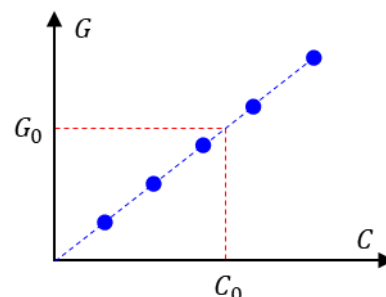


Dans ce chapitre, nous indiquerons par un 0 la grandeur inconnue que l'on cherche à déterminer (n_0 pour la quantité de matière ou C_0 pour la concentration, par exemple).

II - Dosages par étalonnage

Définition :

Un dosage par étalonnage consiste à comparer la valeur d'une grandeur physique G_0 caractéristique de la solution, à la même grandeur G mesurée pour une série de solutions étalon (de concentration connue).



Méthodes d'analyse :

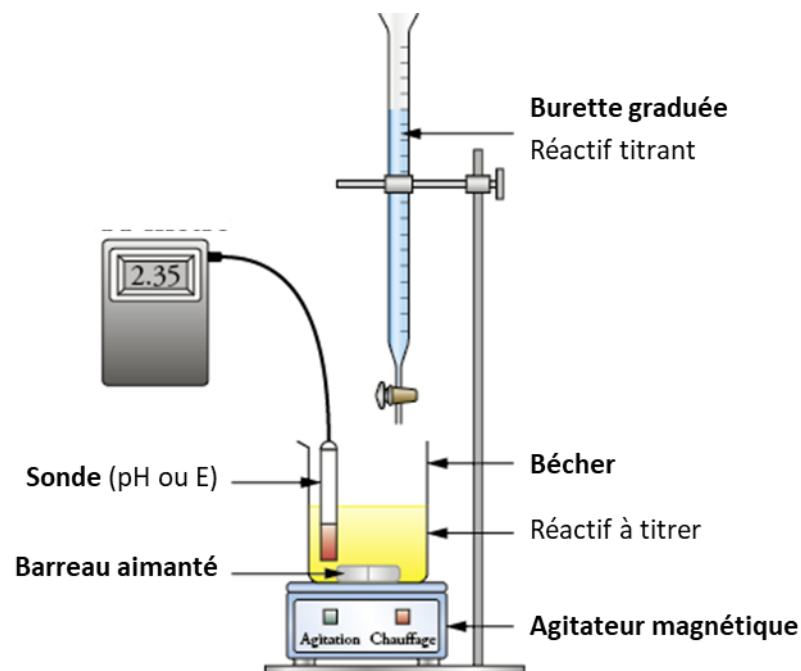
- Spectrophotométrie (cf. annexe n°1)
- Conductimétrie (cf. annexe n°2)

III - Dosages par titrages

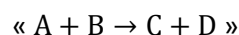
III.1 - Titrage direct simple

Définition :

Un titrage est un dosage reposant sur une ou plusieurs transformations chimiques.



Un titrage permet de déterminer la quantité de matière n_0 inconnue du réactif A à partir de la mesure directe de la quantité de matière n d'un autre réactif B ajouté en quantité contrôlée. La transformation ayant lieu lors d'un titrage direct est appelée **la réaction support**, ou simplement **la réaction de titrage**.



On appelle **réactif titré** celui dont la quantité de matière est inconnue (A) et **réactif titrant** celui dont la quantité de matière est connue (B).

La réaction de titrage doit être :

Unique : les réactifs titrant et titré doivent réagir selon une seule et unique réaction.

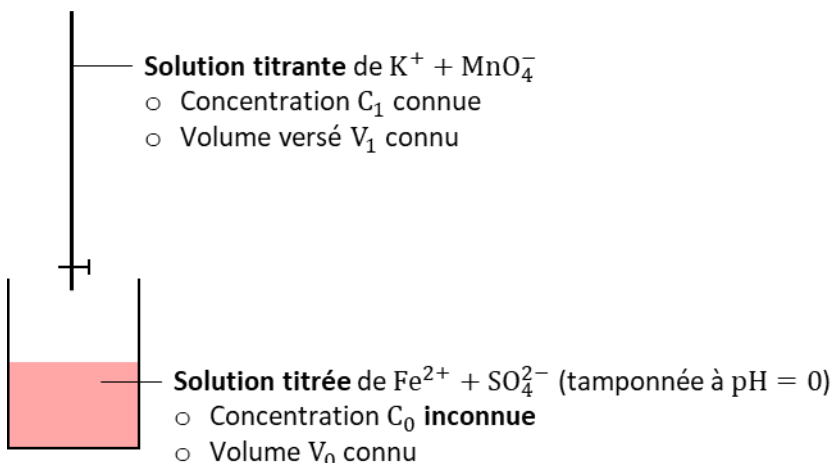
Totale : le réactif limitant doit disparaître (quasi) totalement.

Rapide : il ne faut pas attendre 10 secondes entre chaque goutte.

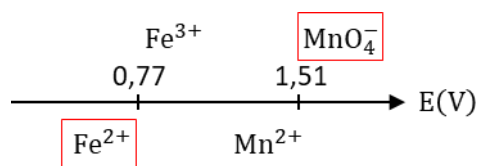
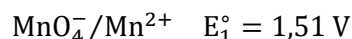
III.2 - Bilan de matière au cours du titrage

Exemple :

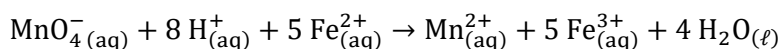
Titration d'une solution aqueuse de sel de Mohr ($\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$). Pour simplifier, on suppose que le milieu est tamponné à pH nul ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Données : couples redox



La réaction de titrage est :



Le volume de la solution variant au cours du titrage, on complète toujours le tableau d'avancement avec les **quantités de matières** (et un avancement molaire ξ). Une réaction de titrage étant totale, l'état final est atteint lors de la **disparition du réactif limitant**.

Définition :

L'équivalence du titrage est la situation où les deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

	MnO_4^-	+	8H^+	+	5Fe^{2+}	→	Mn^{2+}	+	5Fe^{3+}	+	$4 \text{H}_2\text{O}$
État initial	$n_1 = C_1 V_1$		<i>1 mol (fixé)</i>		$n_0 = C_0 V_0$		0		0		Excès
État final	$n_1 - \xi_f$		/		$n_0 - 5 \xi_f$		ξ_f		$5 \xi_f$		/
EF si : $V_1 < V_E$ $\xi_{max} =$	0		/		$n_0 - 5 n_1$ (> 0)		n_1		$5 n_1$		/
EF si : $V_1 = V_E$ $\xi_{max} =$	0		/		0		$n_1 = n_0 / 5$		$5 n_1 = n_0$		/
EF si : $V_1 > V_E$ $\xi_{max} =$	$n_1 - n_0 / 5$ (> 0)		/		0		$n_0 / 5$		n_0		/

L'équivalence est « la » situation intéressante car elle permet d'accéder à une relation simple entre les quantités de matière apportées des deux réactifs.

À l'équivalence :

$$C_1 V_E - \xi_f = C_0 V_0 - 5 \xi_f = 0 \Rightarrow C_1 V_E = \frac{C_0 V_0}{5}$$

Formule générale :

$$\frac{C_1 V_E}{\nu_1} = \frac{C_0 V_0}{\nu_0}$$

III.3 - Suivi du titrage

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

Méthodes de suivi :

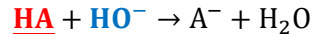
- Conductimétrie (cf. annexe n°2)
- pH-métrie (cf. annexe n°3)
- Potentiométrie (cf. annexe n°4)
- Colorimétrie (cf. annexe n°5)

III.4 - Les différents types de titrage

Un titrage direct simple tel que l'exemple vu précédemment n'est pas toujours possible en pratique. On peut donc avoir recours à différents types de titrage. Dans les exemples ci-dessous, on note : le **réactif de concentration inconnue** (souligné), le **réactif titré** (rouge) et le **réactif titrant** (bleu).

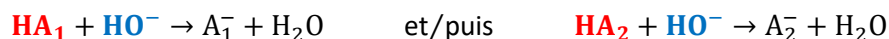
Titration directe simple

Le réactif de concentration inconnue est directement titré par le réactif titrant.



Titrages directs en compétition

Le réactif titrant B est susceptible de réagir avec plusieurs espèces du milieu. C'est par exemple le cas lors du dosage d'un mélange d'acide (notés HA₁ et HA₂) ou d'un polyacide par une base forte.

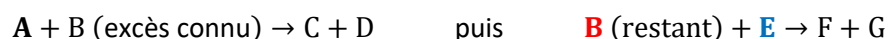


Qualitativement, les titrages de HA₁ et HA₂ sont dits **successifs** si le premier est terminé lorsque le second commence, sinon ils sont dits **simultanés**.

Deux titrages sont successifs si $K(\text{titrage 1}) \gg \gg K(\text{titrage 2})$. Il faut au moins un facteur 10^4 .

Titration en retour

Le réactif de concentration inconnue A réagit en premier lieu avec B en excès connu, on titre ensuite l'excès restant de B par un nouveau réactif E.



Titration indirecte par déplacement

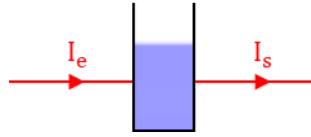
Le réactif de concentration inconnue A réagit en premier lieu avec B en excès inconnu, ensuite le produit C formé par cette réaction est titré par un nouveau réactif E.



Annexe n°1 : la spectrophotométrie

Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur une cuve contenant la solution étudiée. Son intensité I_e en entrée de la cuve et I_s en sortie de cuve sont mesurées, ce qui permet de définir l'**absorbance** A (grandeur sans unité) de la solution présente dans la cuve par :

$$A = \log\left(\frac{I_e}{I_s}\right) > 0$$



Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution est reliée aux concentrations des différentes espèces qu'elle contient par la relation :

$$A = \sum_{i \in \text{espèces colorées}} \varepsilon_i(\lambda) \ell C_i$$

Avec :

- ℓ (en : cm) la longueur de la cuve ;
- C_i (en : mol · L⁻¹) la concentration de l'espèce i ;
- $\varepsilon_i(\lambda)$ (en : L · mol⁻¹ · cm⁻¹) le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ .

Conditions de validité de la loi :

- les espèces colorées ne doivent pas être trop concentrées ($C_i < 10^{-1}$ à 10^{-2} mol · L⁻¹) ;
- la solution doit être limpide, sans solide en suspension comme un précipité ;
- l'absorbance ne doit pas être trop grande ($A < 1,5$).

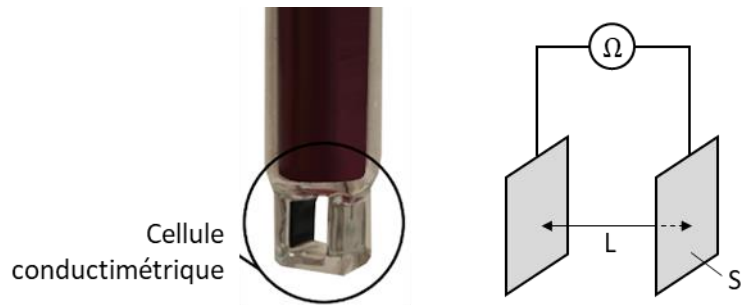
Annexe n°2 : la conductimétrie

La **conductimétrie** est une méthode d'analyse quantitative des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices de courant en raison de la présence d'ions en solution.

Un **conductimètre** consiste en deux plaques conductrices de surface S et séparées par une longueur L , que l'on plonge en solution.

La **conductance** (G) de la solution est reliée à sa **conductivité** (σ) par la relation :

$$G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{L}$$



Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum_{i \in \text{ions}} \lambda_i^0 C_i$$

Avec :

- σ (en : $S \cdot m^{-1}$) la conductivité de la solution ;
- λ_i (en : $S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$) la conductivité molaire ionique de l'espèce ;
- C_i (en : $mol \cdot m^{-3}$) la concentration de l'espèce i .

Condition de validité de la loi :

- les espèces ioniques ne doivent pas être trop concentrées ($C_i < 10^{-1}$ à $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$).

Remarque :

Bien penser à prendre en compte **tous** les ions en solution (et uniquement les ions !), et pas seulement ceux qui interviennent dans le dosage !

Méthode d'analyse d'un titrage conductimétrique

(1) Déterminer la concentration C_i de chaque espèce ionique en fonction du volume versé V , avant et après l'équivalence.

(2) Déterminer la conductivité :

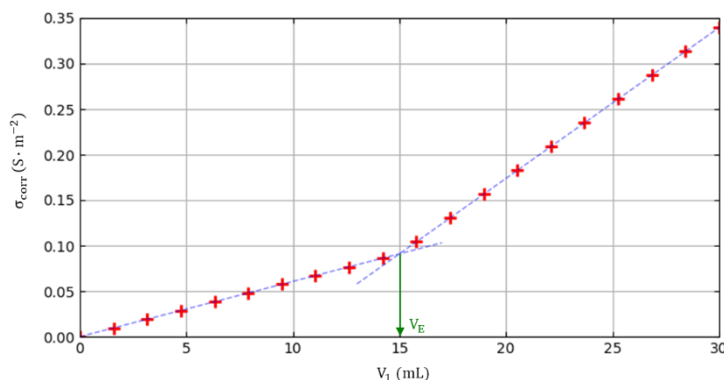
$$\sigma(V) = \sum_{i \in \text{ions}} \lambda_i^0 C_i$$

On obtient des quasi-droites, avec une rupture de « pente » à l'équivalence.

(3) Déterminer la conductivité corrigée :

$$\sigma_{corr}(V) = \sigma \frac{V + V_0}{V_0} = a \cdot V + b$$

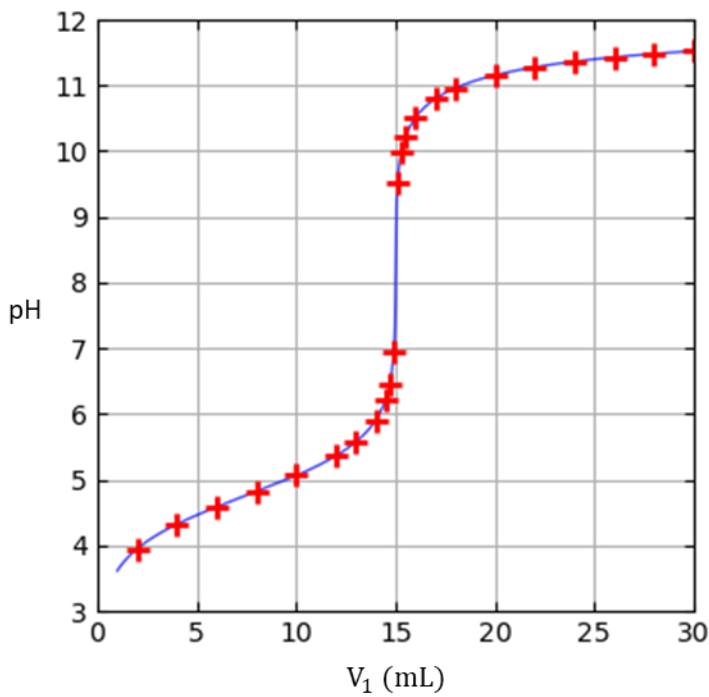
On obtient rigoureusement des droites, avec une rupture de pente à l'équivalence.



Annexe n°3 : la pH-métrie

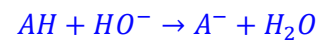
Montage expérimental

Courbe expérimentale



Le pH varie très rapidement autour de l'équivalence. On observe un « saut de pH ».

Soit la réaction de titrage :



Avant l'équivalence, on a :

$$n_{AH} = n_0 - \xi_f \quad \text{et} \quad n_{A^-} = \xi_f$$

à la demi-équivalence, $\xi_f = n_0/2$. Ainsi :

$$n_{AH} = n_{A^-} = \frac{n_0}{2}$$

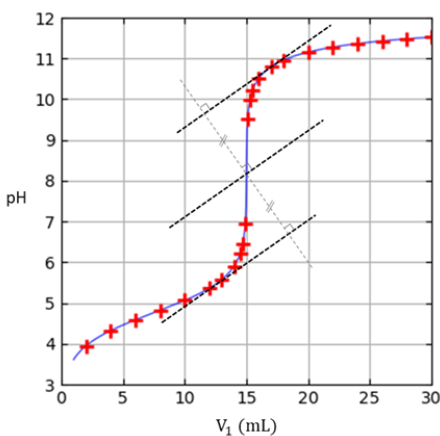
Formule d'Henderson :

$$\boxed{pH = pK_a}$$

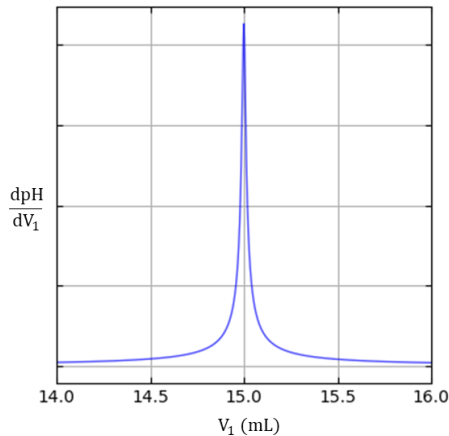
Remarque : vrai pour les acides faibles uniquement !

Détermination de l'équivalence

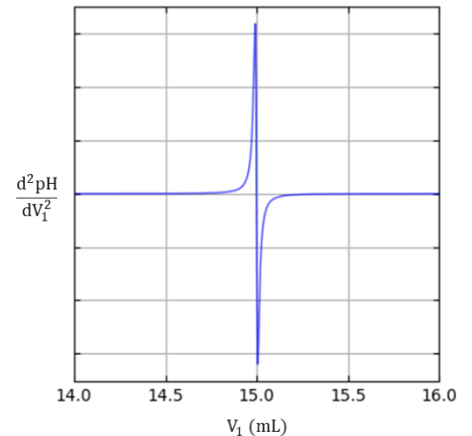
Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée



Méthode de la dérivée seconde



Annexe n°4 : la potentiométrie

Montage expérimental

Différence de potentiel mesurée :

$$\Delta V = E - E_{\text{ref}} \Rightarrow E = \Delta V + E_{\text{ref}} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{H}^+}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

Courbe expérimentale & Détermination de l'équivalence

Même allure que les courbes de dosage pH-métrique, on observe un « saut de potentiel ». Mais elles sont rarement symétriques autour de l'équivalence (car les coefficients stœchiométriques sont rarement 1:1). On utilisera la méthode de la dérivée (première ou seconde).

Liste des électrodes de référence

- Electrode standard à hydrogène (ESH) → $E_{\text{ESH}} = 0 \text{ V}$
- Electrode au calomel saturé (ECS) → $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$
- Electrode au chlorure d'argent (ECA) → $E_{\text{ECA}} = 0,199 \text{ V}$
- Electrode au sulfate mercurieux (ESM) → $E_{\text{ESM}} = 0,692 \text{ V}$

Retour sur la pH-métrie

Un dosage pH-métrique n'est rien d'autre qu'un dosage potentiométrique avec une électrode de travail sensible uniquement à la concentration en ions H^+ .

Pour réaliser une mesure de pH il faut utiliser deux électrodes :

- une **électrode de verre** : c'est l'électrode de travail, dont le potentiel dépend uniquement des ions H^+ ;
- une électrode de référence (au choix).

Annexe n°5 : la colorimétrie

Définition :

On appelle **indicateur coloré** un couple acido-basique ou redox de deux espèces donnant une couleur différente à la solution dans laquelle elles se trouvent.

On appelle **zone de virage** l'intervalle de pH ou de potentiel dans lequel l'indicateur coloré change de couleur.

Choix d'un indicateur coloré

Pour que l'indicateur coloré remplisse parfaitement son rôle, il faut que la zone de virage soit intégralement comprise dans le saut de pH ou de potentiel.

Liste des indicateurs et leur zone de virage

Nom de l'indicateur	Zone de virage (pH)	Changement de couleur
Bleu de bromophénol	[3,0 ; 4,6]	Jaune → Bleu
Hélianthine	[3,1 ; 4,4]	Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	[4,2 ; 6,2]	Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol	[6,0 ; 7,6]	Jaune → Bleu
Phénolphtaléine	[8,2 ; 10,0]	Incolore → Rose



I - Les différentes méthodes de dosage

II - Dosages par étalonnage

III - Dosages par titrages

III.1 - Titrage direct simple

III.2 - Bilan de matière au cours du titrage

III.3 - Suivi du titrage

III.4 - Les différents types de titrage

Annexe n°1 : la spectrophotométrie

Annexe n°2 : la conductimétrie

Annexe n°3 : la pH-métrie

Annexe n°4 : la potentiométrie

Annexe n°5 : la colorimétrie

Capacités exigibles du chapitre

- | | |
|--|----------|
| <input type="checkbox"/> Définir un dosage par étalonnage. | II |
| <input type="checkbox"/> Déterminer une quantité de matière inconnue l'aide d'une courbe d'étalonnage. | TP |
| <input type="checkbox"/> Définir un titrage. Énoncer les trois critères que doit vérifier l'équation bilan. | III.1 |
| <input type="checkbox"/> Définir l'équivalence d'un titrage Déterminer la relation entre les quantités de matière à l'équivalence. | III.2 |
| $\frac{n_A}{\nu_A} = \frac{n_B}{\nu_B}$ | |
| <input type="checkbox"/> Déterminer une quantité de matière inconnue l'aide d'une courbe de titrage. | TP |
| <input type="checkbox"/> Vocabulaire : titrage direct, titrage indirect, titrage simple, titrages successifs, titrages simultanés. | III.4 |
| <input type="checkbox"/> Connaître le critère pour considérer deux titrages successifs. | III.4 |
| <input type="checkbox"/> Énoncer la loi de Beer-Lambert. | Annexe 1 |
| <input type="checkbox"/> Énoncer la loi de Kohlrausch. | Annexe 2 |
| <input type="checkbox"/> Connaître le principe des différentes méthodes de suivi d'un titrage : | |
| ▪ conductimétrie ; | Annexe 2 |
| ▪ pH-métrie ; | Annexe 3 |
| ▪ potentiométrie ; | Annexe 4 |
| ▪ colorimétrie. | Annexe 5 |