

Chapitre SA1 :

Dosages et titrages

Table des matières

I	Dosage par étalonnage	2
I.1	Définition	2
I.2	Tracé de la courbe d'étalonnage	2
I.3	Un exemple : dosage du sucre dans le coca	2
II	Dosage par titrages	3
II.1	Définition	3
II.2	L'équivalence	4
II.3	Composition lors d'un titrage	4
II.4	Suivi colorimétrique	5
II.5	Suivi pH-métrique	5
a)	Montage	6
b)	Courbe de pH	6
II.6	Suivi conductimétrique	7
a)	Courbe de conductivité	7
b)	Trouver les pentes sans calculer	8
III	Ce qui rend les titrages plus difficiles	9
III.1	Titrages indirects et en retour	9
III.2	Titrage de mélange	9
IV	Incertitudes dans les dosages et titrages	10
IV.1	Utilité des incertitudes	10
IV.2	Incertitudes de type A	11
IV.3	Incertitude de type B	11

Savoirs-faire

- Proposer un protocole pour un dosage par étalonnage
- Proposer un protocole pour un titrage
- Déterminer la composition du réacteur à n'importe quelle moment dans un titrage
- Déterminer l'allure de la courbe pH-métrique ou conductimétrique

Introduction

En chimie, il est primordial d'être capable de déterminer la concentration d'une espèce dans un échantillon. On appelle cela un dosage. Cela est utile dans tous les suivis qualités, par exemple, afin de déterminer si une législation est respectée ou non. Puisque la mesure peut entraîner des sanctions, financières ou judiciaires, il est important de donner l'erreur associée à la mesure à travers un calcul d'incertitudes.

I Dosage par étalonnage

I.1 Définition

Définition: Dosage par étalonnage

Un dosage par étalonnage est une méthode non destructive permettant d'accéder à la concentration d'une espèce dans un échantillon via la mesure d'une grandeur physique ou chimique permettant de remonter à la concentration voulue grâce à une courbe d'étalonnage.

Il existe de nombreuses grandeurs proportionnelles à la concentration en solution : absorbance, conductivité, polarimétrie...

I.2 Tracé de la courbe d'étalonnage

Afin de pouvoir utiliser la grandeur physique ou chimique étudiée, notée X, il faut au préalable tracer une courbe d'étalonnage avec les contraintes suivantes :

- Dans l'idéal, on trace une courbe linéaire d'étalonnage. Au besoin, on peut effectuer des manipulations mathématiques pour linéariser la relation entre la concentration et X. *Par exemple, si X est proportionnel à $\ln(C)$, plutôt que tracer la courbes $X = f(C)$, on tracera $X = f(\ln(C))$.*
- La courbe d'étalonnage repose sur l'utilisation de solutions étalons. La concentration de l'espèce à étudier dans les solutions doit être connue précisément. On mesure ensuite X sur ces solutions étalons.
- L'espèce dosée doit avoir un comportement similaire dans l'échantillon que dans les solutions étalons vis-à-vis de la grandeur X.
- La gamme de concentration des solutions étalons doit être choisie de telle sorte à encadrer la concentration de l'espèce à déterminer. Il faut donc une idée de la concentration que l'on souhaite mesurer.
- Une fois les mesures effectuées, on utilisera une calculatrice ou un ordinateur pour modéliser les valeurs expérimentales et obtenir une relation entre X et C.

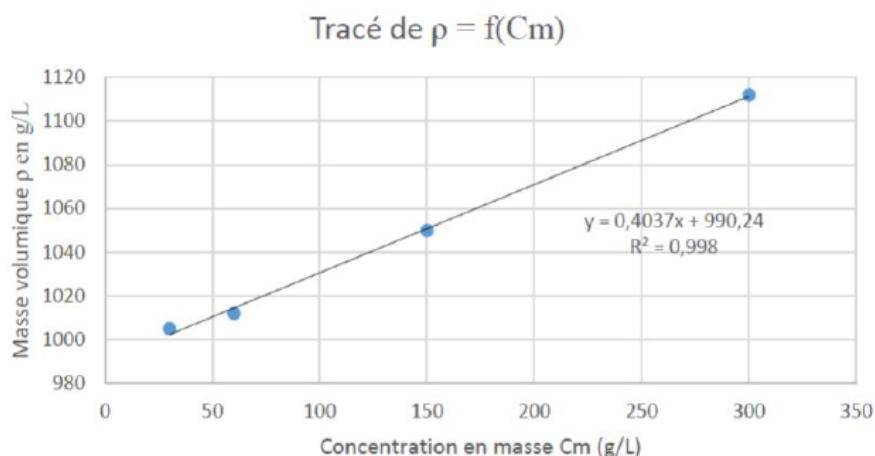
☞ Pour s'entraîner: Exercices 1,2,3,4 et 5

I.3 Un exemple : dosage du sucre dans le coca

Aussi étonnant que cela puisse paraître, il est possible de déterminer la concentration de sucre dans le coca à partir de mesures de masse volumique. Pour cela on réalise les solutions suivantes :

Solution	S_o	S_1	S_2	S_3
Concentration en masse ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	300	150	60	30
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1112	1050	1012	1005

On peut donc tracer la courbe :



On obtient donc la relation empirique :

$$\rho = 0,404 \times C_m + 990$$

On mesure pour le coca $\rho_{Coca} = 1036 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et on obtient avec la relation d'étalonnage :

$$C_m(Coca) = 114 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'étiquette indique $106 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

II Dosage par titrages

II.1 Définition

Définition: Titrage, titrant et titré

Un titrage est une méthode destructive pour déterminer la concentration d'une espèce dans un échantillon. Elle repose sur l'utilisation d'une réaction de titrage et dont l'avancement peut être suivi en temps réel. On distingue l'espèce titrée, celle dont on veut déterminer la concentration, et l'espèce titrante, le réactif qui permet la réaction de titrage.

Propriété: Réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être :

Unique : Elle doit être la seule réaction à se dérouler.

Quantitative

Rapide : Il faut que la réaction soit rapide devant le temps de la mesure.

Remarques

- Pour vérifier qu'une réaction est unique, il faut étudier l'absence d'autres réactions possibles.
- Pour justifier qu'une réaction est quantitative, il faut calculer sa constante de réaction.
- Il n'est pas possible de supposer théoriquement qu'une réaction est rapide, à l'exception des réactions acide-base. Dans les autres cas, on ne peut que le vérifier expérimentalement.

II.2 L'équivalence

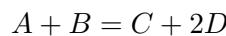
Définition: Equivalence

L'équivalence est le moment où les réactifs titrant et titré ont été introduits en quantité stoechiométrique .

Le dosage par titrage repose sur la détermination de l'équivalence. La façon de déterminer l'équivalence est nommée méthode de suivi du titrage. Il en existe plusieurs qui sont détaillées par la suite dont les caractéristiques sont différentes : précision, temps de manipulation, cout...

II.3 Composition lors d'un titrage

On considère une réaction de titrage du type :



A est le réactif titré, de quantité initiale n_A^o . On introduit B lors du titrage à la concentration C_B . Pour chaque volume V versé on peut tracer un tableau d'avancement. Il faut distinguer 4 situations :

- $V = 0 \text{ mL}$: le titrage n'a pas commencé.
- $V < V_E$: le réactif titrant est limitant.
- $V = V_E$: les deux réactifs sont limitants.
- $V > V_E$: Le réactif titré est limitant.

Il y a donc quatre états finaux à considérer qui sont associés à quatre états initiaux différents (V introduit). On dresse les tableaux d'avancement avec un **avancement molaire uniquement** car le volume varie au cours du titrage. On a donc :

		A	+	B	=	C	+	2D
EI		n_A^o	0		0	0		0
EF		n_A^o	0		0	0		0

(a) $V = 0 \text{ mL}$

		A	+	B	=	C	+	2D
EI		n_A^o		$C_B V$		0		0
EF		$n_A^o - C_B V$		0		$C_B V$		$2C_B V$

(b) $V < V_E$

		A	+	B	=	C	+	2D
EI		n_A^o		$C_B V$		0		0
EF		0		0		$C_B V_E$		$2C_B V_E$

(c) $V = V_E$

		A	+	B	=	C	+	2D
EI		n_A^o		$C_B V$		0		0
EF		0		$C_B(V - V_E)$		$C_B V_E$		$2C_B V_E$

(d) $V > V_E$

En particulier, on peut déduire du tableau c) :

$$\xi_{max} = n_A^o = n_B^o = C_B V_E$$

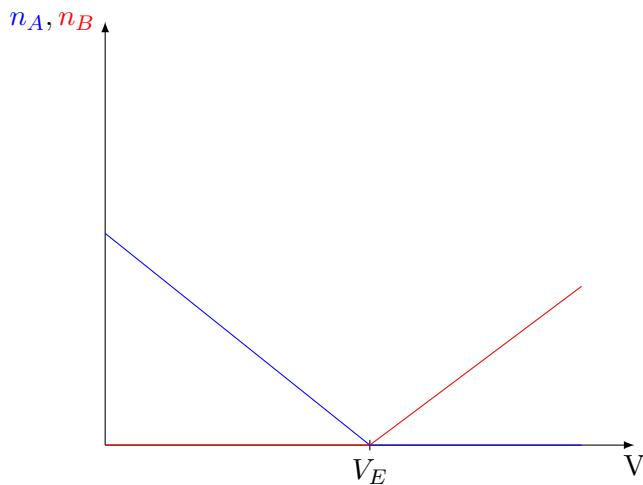
Et dans le cas du d), on utilise la relation établie à l'équivalence pour trouver la quantité finale de B :

$$n_B = n_B^o - \xi_{max} = C_B V - C_B V_E = C_B(V - V_E)$$

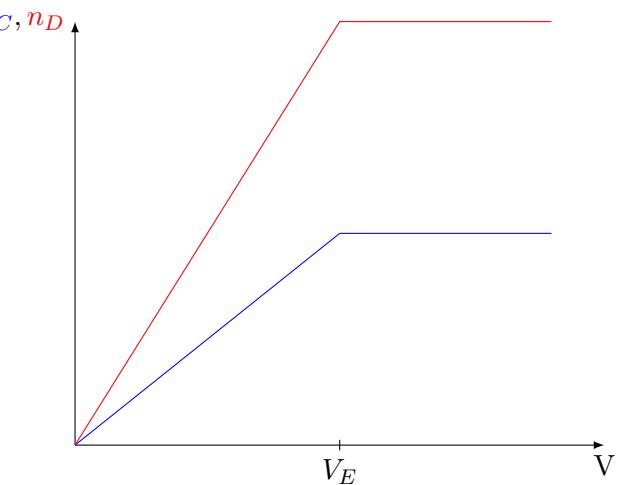
On peut alors noter en résumé dans un unique tableau ne contenant qu'une seule ligne EI pour quatre lignes EF :

		A	+	B	=	C	+	2D
EI ($\forall V$)		n_A^o		$C_B V$		0		0
EF ($V=0 \text{ mL}$)		n_A^o		0		0		0
EF ($V < V_E$)		$n_A^o - C_B V$		0		$C_B V$		$2C_B V$
EF ($V = V_E$)		$n_A^o - C_B V_E = 0$		0		$C_B V_E$		$2C_B V_E$
EF ($V > V_E$)		0		$C_B(V - V_E)$		$C_B V_E$		$2C_B V_E$

On peut alors tracer l'évolution des quantité de matière en fonction du volume ajouté par :



(e) Cas des réactifs



(f) Cas des produits

II.4 Suivi colorimétrique

Propriété

L'équivalence est détectée par le changement de couleur d'un indicateur coloré.

Remarque

Cette méthode nécessite d'avoir dépassé l'équivalence d'une petite quantité afin de faire réagir l'indicateur coloré. On détermine alors *un point de fin de titrage*, qui n'est pas exactement l'équivalence. Le suivi colorimétrique est le moins précis des suivis.

Définition: Indicateur coloré

Un indicateur coloré est une espèce susceptible de changer de couleur sous l'impulsion d'un stimulus chimique : valeur du pH, présence d'une espèce...

Exemple

Souvent, on utilise des indicateurs colorés acido-basiques. Les formes acides et basiques n'ont pas la même couleur et donc lorsque l'espèce prédominante change, alors la couleur change. On choisit donc un indicateur coloré de telle sorte que sa zone de virage (son pK_a) soit proche du pH de l'équivalence.

Indicateur coloré	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Héliantine	Rouge	3,1 - 4,4	Bleu
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0-4,6	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0- 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose

II.5 Suivi pH-métrique

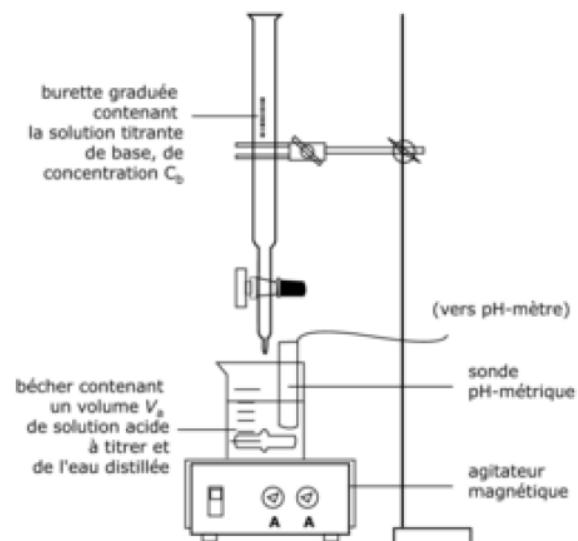
Le suivi pH-métrique est adapté pour toute réaction modifiant le pH de la solution. Il s'agit en particulier des réactions acido-basiques mais d'autres réactions peuvent aussi être concernées.

a) Montage

Le montage d'un suivi pH-métrique schématisé ci-contre. La sonde de pH utilisée est une électrode de verre. Il s'agit d'une électrode sélective des ions H^+ . Cela signifie qu'elle génère un potentiel qui dépend de la concentration en ions H^+ dans la solution étudiée. Ainsi, le pH-mètre lui-même mesure une différence de potentiel U (une tension) qui dépend du pH de manière affine :

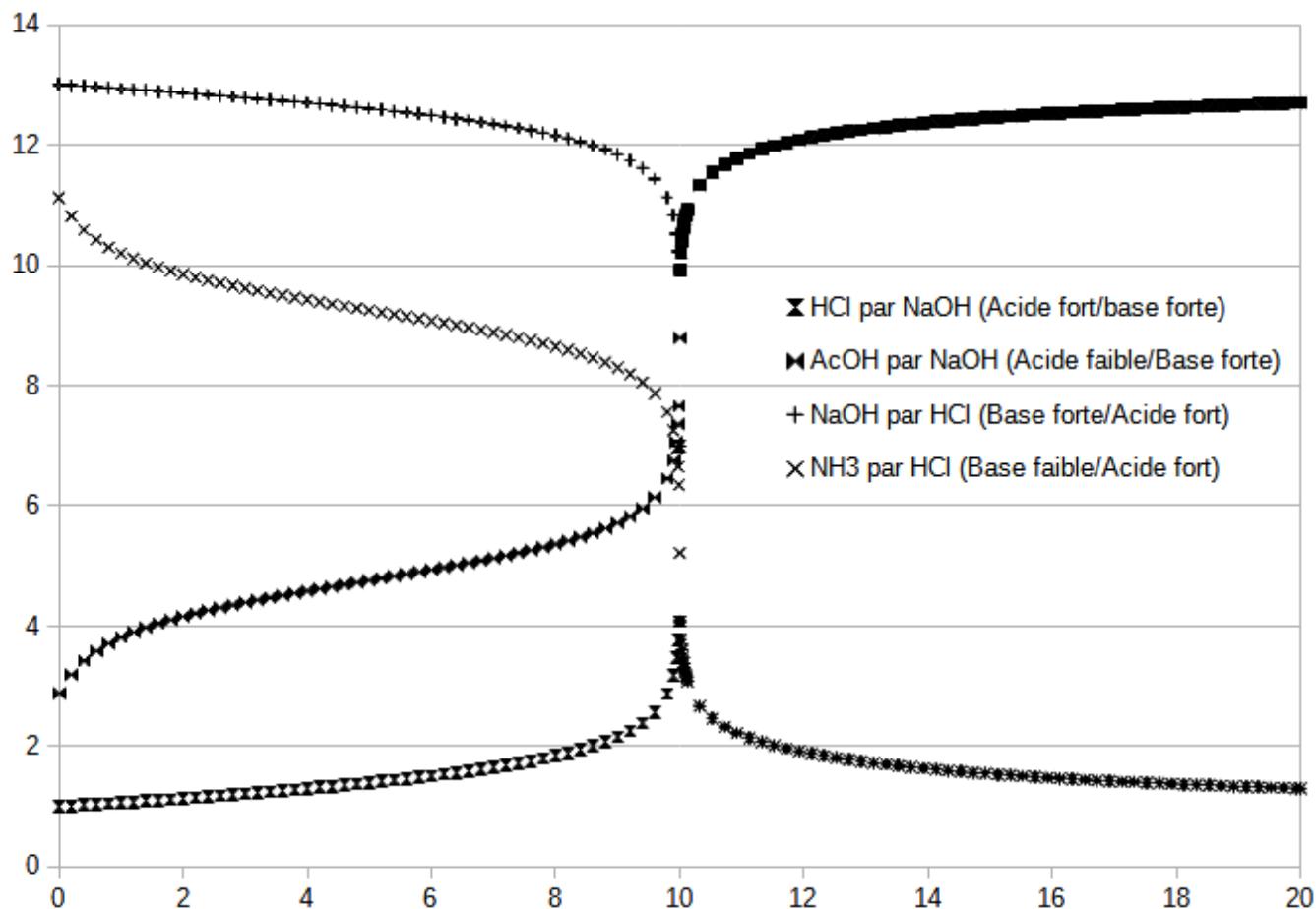
$$pH = a \times U + b$$

Par conséquent, avant toute utilisation, il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre par l'utilisation de deux solutions tampons dont les pH servent de référence. Le pH-mètre indique ensuite directement le pH de la solution étudiée.



b) Courbe de pH

L'évolution du pH lors d'un titrage dépend bien sûr de l'espèce titrante et de l'espèce titrée.



Courbes $pH = f(V)$ pour 20 mL d'une solution titrée à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un titrant à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sur ces courbes on remarque :

Saut de pH : On observe un saut de pH pour chaque équivalence.

pH à l'équivalence : Le pH à l'équivalence du titrage d'un acide fort par une base forte (et vice versa) est 7. Dans les autres cas, il faut réfléchir.

pH à la demi-équivalence ($V = \frac{V_E}{2}$) : Le pH à la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte (et vice versa) est le pK_a du couple titré. En effet, on peut rappeler la formule :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

De plus à la demi-équivalence, on peut montrer :

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

Début des courbes : Lors du titrage d'un acide faible ou d'une base faible, les premiers ajouts sont associés à une évolution rapide du pH. Cela est lié au fait que l'acide faible (resp. la base) est partiellement dissocié(e) et donc il y a présence d'ions H_3O^+ (resp. HO^-). Cela ne change pourtant pas le volume équivalent.

Pour déterminer le volume équivalent V_E , on utilise la méthode de la dérivée.

Méthode: Méthode de la dérivée

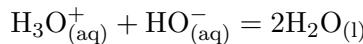
- 1) Tracer la dérivée $\frac{dpH}{dV}$.
- 2) Identifier le maximum de la dérivée.
- 3) Le volume équivalent est l'abscisse de ce maximum.

II.6 Suivi conductimétrique

Le suivi conductimétrique est adapté à toute réaction qui fait intervenir des ions et donc qui modifie leur concentration.

a) Courbe de conductivité

Considérons un exemple : le titrage de l'acide chlorhydrique par de la soude. La réaction de titrage est :



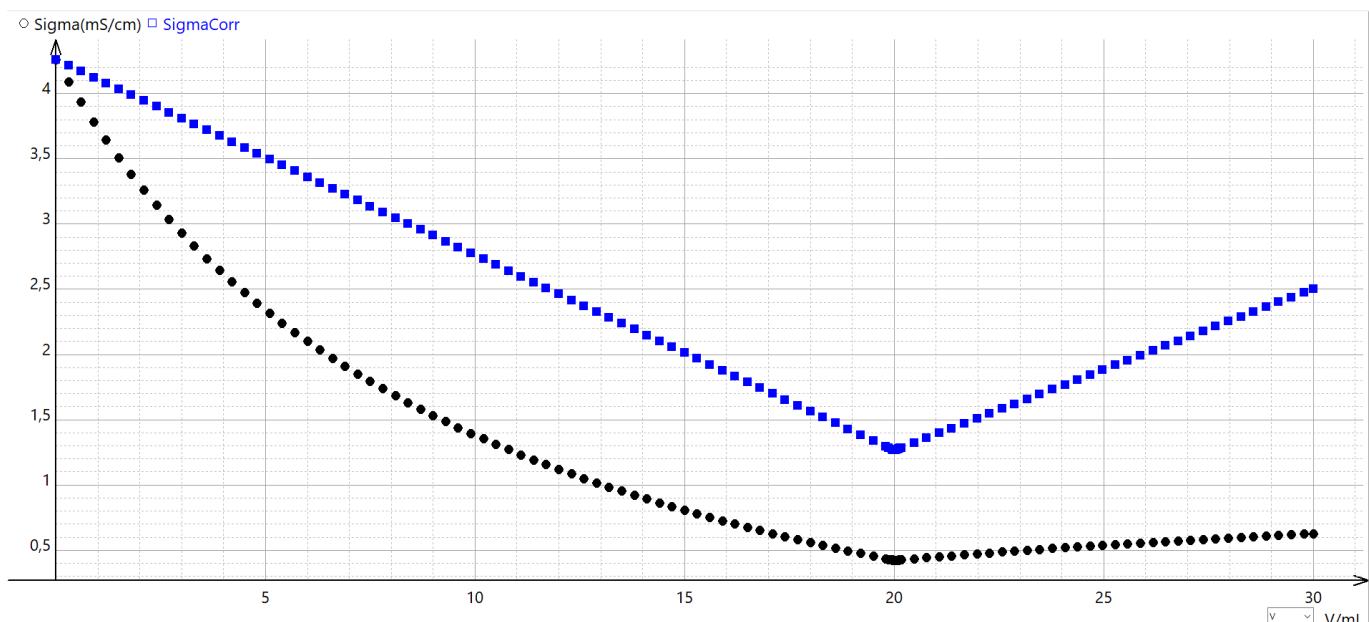
On peut donc établir les tableaux d'avancement (en incluant tous les ions, même spectateurs) :

	H_3O^+	$+$	HO^-	$=$	$2H_2O$	$2Cl^-$	Na^+
EI ($\forall V$)	$n_{H_3O^+}^o$		$C_B V$			$n_{Cl^-}^o$	0
EF ($V=0$ mL)	$n_{H_3O^+}^o$		0			$n_{Cl^-}^o$	0
EF ($V < V_E$)	$n_{H_3O^+}^o - C_B V$		0			$n_{Cl^-}^o$	$C_B V$
EF ($V=V_E$)	$n_{H_3O^+}^o - C_B V_E = 0$		0			$n_{Cl^-}^o$	$C_B V_E$
EF ($V > V_E$)	0		$C_B (V - V_E)$			$n_{Cl^-}^o$	$C_B V$

On peut donc calculer la conductivité :

$$\begin{aligned} \sigma &= 1 \times \lambda_{H_3O^+} \times C_{H_3O^+} + 1 \times \lambda_{HO^-} \times C_{HO^-} + 1 \times \lambda_{Cl^-} \times C_{Cl^-} + 1 \times \lambda_{Na^+} \times C_{Na^+} \\ &= 1 \times \lambda_{H_3O^+} \times \frac{n_{H_3O^+}^o}{V + V_o} + 1 \times \lambda_{HO^-} \times \frac{n_{HO^-}^o}{V + V_o} + 1 \times \lambda_{Cl^-} \times \frac{n_{Cl^-}^o}{V + V_o} + 1 \times \lambda_{Na^+} \times \frac{n_{Na^+}^o}{V + V_o} \end{aligned}$$

On peut donc exprimer la conductivité dans les différentes situations en utilisant le tableau des situations. On obtient les courbes suivantes :

Titrage de 10 mL de HCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On remarque que la conductivité n'est pas une droite mais que si on trace $\sigma_{corr} = \sigma \times \frac{V_o+V}{V_o}$ alors c'est une droite. On parle alors de conductivité corrigée. On détermine l'équivalence en observant la rupture de pente sur la courbe de conductimétrie.

Remarques

- C'est pourquoi expérimentalement on essaye d'avoir un volume de départ beaucoup plus grand que le volume ajouté pour minimiser l'effet de dilution.
- On n'a pas besoin de resserrer les points expérimentaux autour de l'équivalence. Au contraire, les droites sont bien définies loin de l'équivalence.

b) Trouver les pentes sans calculer

Méthode: Trouver les pentes

On peut trouver le sens d'évolution de la conductivité sans aucun calcul. En effet, rappelons que la conductivité dépend de la concentration des ions en solution. Il faut donc faire l'inventaire des phénomènes qui affectent les ions. Et on compte les λ_i en faisant attention aux signes :

- Avant l'équivalence, il y a la réaction de titrage. On compte donc positivement tout ion produit par la réaction en comptant le coefficient stœchiométrique et négativement tout ion consommé.
- Il y a ajout de solution titrante. On compte donc positivement tout ion ajouté par la solution titrante, en prenant en compte les proportions des ions.

Finalement :

$$\sigma_{corr} \propto \Delta\lambda_i$$

Exemple

On considère le titrage de HCl par de la soude. L'équation du titrage est alors :



On peut alors directement dire :

Avant équivalence : Na^+ est ajouté, H_3O^+ est consommé, HO^- est ajouté et consommé. On a donc :

$$\sigma_{corr} \propto \lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Après équivalence : Na^+ est ajouté, HO^- est ajouté. On a donc :

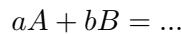
$$\sigma_{corr} \propto \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}$$

III Ce qui rend les titrages plus difficiles

III.1 Titrages indirects et en retour

Il existe différents types de titrages :

Le titrage direct : Le titrage repose sur une seule réaction dont on peut suivre l'avancement.



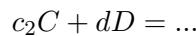
On mesure précisément la quantité de B ajoutée jusqu'à l'équivalence. On a alors :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Le titrage indirect : Le titrage repose sur deux réactions. Une réaction préalable au titrage :



Puis on titre le produit C formé :



On a donc les égalités :

$$\begin{aligned} \frac{n_C}{c_1} &= \frac{n_A}{a} \\ \frac{n_C}{c_2} &= \frac{n_D}{d} \end{aligned}$$

On connaît précisément la quantité de D introduit à l'équivalence donc on peut trouver n_c puis n_A .

Titrage en retour : le titrage repose sur deux réactions. Une réaction préalable au titrage :



Puis on dose l'excès de B introduit :



On a donc :

$$n_B = \frac{b_1}{a}n_A + \frac{b_2}{c}n_C$$

On connaît précisément les quantités introduites de C et de B. On en déduit la quantité de A.

On choisit entre ces différents titrages selon l'équivalence qu'il est le plus simple de détecter et selon la réaction qu'il est le plus facile d'étudier.

☞ Pour s'entraîner: Exercices 9,10 et 11

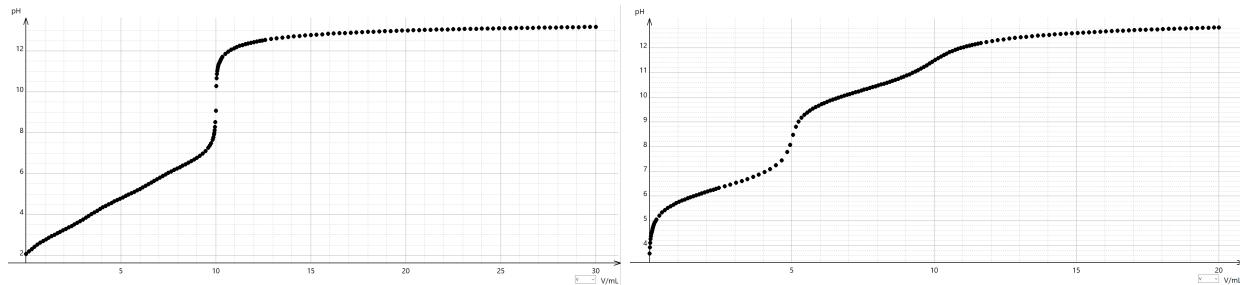
III.2 Titrage de mélange

Lorsque la solution à analyser est composée d'un mélange d'acide (resp. base) ou bien d'un polyacide (resp. polybase) il convient de prendre des précautions. En effet, on peut envisager plusieurs réactions de titrage. A priori, il y a une équivalence par réaction de titrage.

Propriété: Titrages successifs ou simultanés

On observera des équivalences successives tant que le rapport entre les constantes des réactions de titrage est supérieur à 10^4 . Dans le cas contraire, on observera une équivalence unique qui traduit les deux réactions de manière simultanée.

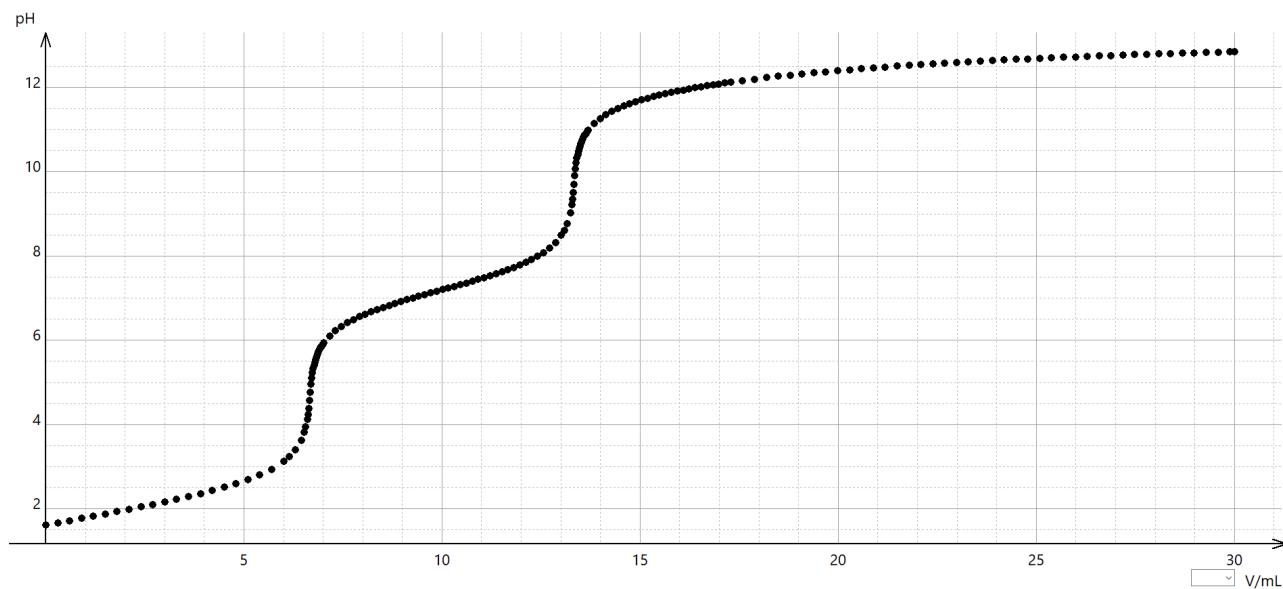
On peut traduire le critère énoncé précédemment par le calcul de la différence de pK_a pour les deux acides (resp. bases) en compétition. Si cette différence est supérieur à 4, alors les équivalences sont successives. Sinon, il n'y a qu'une seule équivalence simultanée.



(a) Titrage de 10 mL d'acide citrique par la soude à 0,3 (b) Titrage de 10 mL d'acide carbonique par de la soude mol \cdot L $^{-1}$. Les pK_a de l'acide citrique sont 3,1; 4,8; 6,4. à 0,2 mol \cdot L $^{-1}$. Les pK_a sont 6,4 et 10,3.

Exemple

On étudie le titrage de l'acide phosphorique par de la soude. L'acide phosphorique est un triacide (pK_a égaux à 2,1; 7,2; 12,4) donc on s'attend à trois équivalences, donc trois saut de pH. Cependant, la dernière réaction n'est pas quantitative donc on ne la voit pas. On constate bien seulement deux sauts de pH :



Titrage de 10 mL de H_3PO_4 à 0,1 mol \cdot L $^{-1}$ par de la soude à 0,3 mol \cdot L $^{-1}$

☞ Pour s'entraîner: Exercices 12 et 13

IV Incertitudes dans les dosages et titrages

IV.1 Utilité des incertitudes

Les dosages ont pour fonction de déterminer une concentration souvent pour la comparer à une valeur de référence. Les étiquettes proposent souvent une valeur constructeur ainsi qu'éventuellement une tolérance.

Pour comparer deux valeurs il faut :

- Déterminer l'intervalle associé à la mesure $[m - u; m + u]$
- Déterminer l'intervalle du constructeur $[m_c - u_c; m_c + u_c]$
- Si les deux intervalles ont une intersection non vide, alors la valeur mesurée est compatible avec la valeur du constructeur.

Exemple

On titre la soude dans un produit corrosif dont l'étiquette indique une teneur en masse de $10 \pm 0,5 \%$. La valeur déterminée est $9,4 \pm 0,2 \%$. C'est compatible.

IV.2 Incertitudes de type A

Il faut répéter la mesure plusieurs fois avec le même protocole et idéalement le même expérimentateur. Ces différentes expérimentations donnent alors accès à une liste de N valeurs contenant la concentration déterminée. Sur cette liste :

- La moyenne donne la valeur obtenue par l'ensemble des manipulation.
- L'incertitude est déterminée par :

$$u = \frac{2\sigma_{N-1}}{\sqrt{N}}$$

où σ_{N-1} est l'écart-type expérimental fourni par la calculatrice.

Remarque

L'avantage de l'incertitude de type A est qu'elle n'a pas besoin de connaître le protocole pour déterminer sa précision. Elle permet de prendre en compte tous les facteurs, connus ou non, et donne une réponse sans a priori sur la qualité du protocole et de son expérimentateur. L'inconvénient est qu'elle nécessite beaucoup de temps d'expérimentation puisqu'elle exige de répéter la manipulation un grand (au moins 3...) nombre de fois.

IV.3 Incertitude de type B

C'est un calcul d'incertitude fondée sur la connaissance du protocole et des sources d'erreurs. Pour la calculer, on procède comme suit :

Méthode: Calcul d'une incertitude de type B

- Déterminer la relation littérale permettant de calculer la concentration.
- Pour chaque grandeur de la relation littérale, déterminer son erreur dz_i . En déduire son incertitude type par :

$$u_{z,i} = \frac{dz_i}{\sqrt{3}}$$

- Une fois toutes les incertitudes types obtenus des facteurs d'erreurs, utiliser la formule de propagation :

$$\frac{u_z}{z} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{u_{z,i}}{z_i} \right)^2}$$

- On élargit ensuite en multipliant par 2 :

$$u'_z = 2u_z$$

Remarque

Pour cette méthode, il est impératif de ne pas oublier de source d'erreur !

Exemple

On considère un titrage permettant de déterminer la concentration C_1 selon :

$$C_1 = \frac{C_T V_E}{V_o}$$

On considère donc trois sources d'erreur :

La concentration en titrant C_T : Elle est indiquée $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ c'est à dire dans l'intervalle $[0,95; 1,04] \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou encore $1,0 \pm 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc :

$$u_{C_T} = \frac{0,05 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{3}} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le volume équivalent V_E : On estime $V_E = 10,4 \pm 0,1 \text{ mL}$. On a donc :

$$u_{V_E} = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 5,77 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$$

Le volume prélevé V_o : On estime $V_o = 20,0 \pm 0,05 \text{ mL}$. On a donc :

$$u_{V_o} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$$

On peut calculer le résultat :

$$C_1 = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut ensuite appliquer la formule de propagation :

$$\frac{u_{C_1}}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_T}}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_o}}{V_o}\right)^2} = 0,029$$

Et donc :

$$u_{C_1} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit enfin :

$$u'_{C_1} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement on a :

$$C_1 = 5,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$