

Chimie

Les dosages

1 — Principe du dosage

Définition

Doser une espèce chimique dans un échantillon, c'est déterminer la quantité de cette espèce dans l'échantillon.

Dosage par étalonnage : on mesure une grandeur physique reliée à la concentration en l'espèce chimique à doser.

Dosage par titrage : on fait réagir l'espèce chimique avec une espèce de concentration connue (appelée *espèce titrante*).

Condition sur la réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être **totale** ou **quantitative**.

- Une réaction quantitative est telle que $K^\circ \gg 1$; elle est quasi-totale.

Équivalence

À l'équivalence, toute l'espèce à doser a été consommée par la réaction de titrage.

- À l'équivalence, l'espèce titrante et l'espèce à doser ont été introduits en proportions stœchiométriques.

Titration volumétrique

Lors d'un titrage volumétrique, on suit l'évolution de la solution dosée en fonction du volume de la solution titrante versée progressivement. On peut mesurer l'évolution d'une grandeur physique (pH, conductivité électrique, potentiel électrique, etc.) en fonction du volume versé, ou repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré.

Pour pouvoir réaliser un titrage volumétrique, la réaction de titrage doit être **rapide**.

- C'est le cas des réactions acide-base, des réactions de précipitation, des réactions de complexation et de quelques réactions d'oxydoréduction.

Titration pas excès, titrage indirect

Dans le cas où la réaction de titrage n'est pas rapide, un titrage volumétrique est impossible¹. On doit alors réaliser un titrage par excès ou un titrage indirect.

Titration par excès : on verse une quantité connue de l'espèce titrante en excès. On réalise ensuite un titrage volumétrique de l'espèce titrante n'ayant pas réagi.

Titration indirecte : on verse une quantité connue de l'espèce titrante en excès. On réalise ensuite un titrage volumétrique de l'espèce formée par la réaction de l'espèce titrante.

2 — Titration acide-base

Généralités

La réaction de titration est une réaction acide-base.

On dose donc un acide par une base ou une base par un acide.

- L'espèce titrante est un acide fort ou une base forte.

Espèces titrantes fréquemment utilisées :

Acides forts : acide chlorhydrique HCl, acide nitrique HNO₃, acide sulfurique H₂SO₄. Le réactif titrant est alors H⁺ (ou H₃O⁺).

Bases fortes : soude NaOH, hydroxyde de potassium KOH. Le réactif titrant est alors HO⁻.

Montage

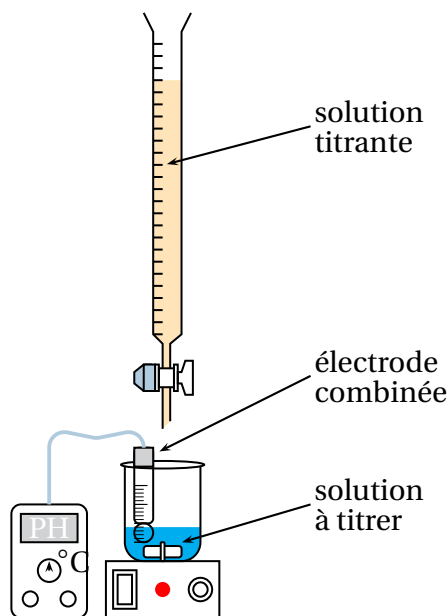
La solution titrante est placée dans une **burette graduée**, la solution à doser dans un **bécher**. L'homogénéisation de la solution est assurée par un **agitateur magnétique**.

Le pH est lu par un **pH-mètre**. C'est un millivoltmètre qui lit la tension entre deux électrodes :

1. Il se peut aussi que la teinte de la solution ne permette pas un emploi aisé d'un indicateur coloré.

une **électrode de verre**, sensible aux ions H^+ , et une **électrode de référence**.

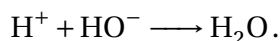
On peut utiliser une **électrode combinée** qui regroupe l'électrode de mesure et l'électrode de référence.



Titration d'un acide fort par une base forte

L'acide fort est entièrement dissocié dans l'eau en donnant H^+ , qui est dosé par HO^- issu de la dissociation de la base forte.

La réaction de titrage est

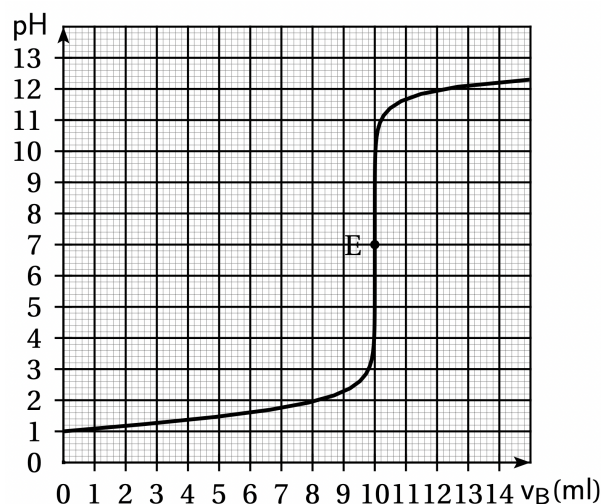


- Sa constante d'équilibre est $K_e = 14 \gg 1$; elle est quantitative.

À l'équivalence, on a versé autant de HO^- qu'il y avait de H^+ dans la solution à doser.

En notant V_a le volume de la solution d'acide de concentration c_a à doser, et c_b la concentration de la solution de soude, le volume de soude versé à l'équivalence vérifie

$$c_a V_a = c_b V_{b,eq}.$$



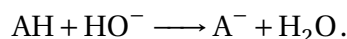
À l'équivalence, on a $pH = 7$.

Avant l'équivalence, on dose H^+ selon $H^+ + HO^- \longrightarrow 2HO$.

Après l'équivalence, on ajoute H^- en excès.

Titration d'un acide faible par une base forte

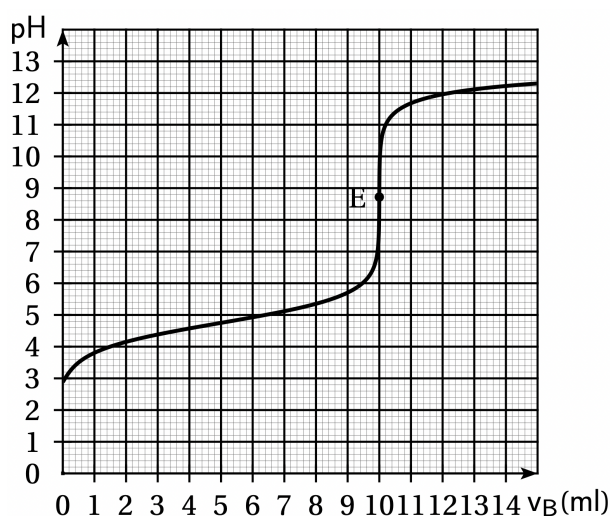
On dose l'acide faible du couple AH/A^- caractérisé par son pK_a . La réaction de titrage est



Sa constante d'équilibre est $K^\circ = 10^{14-pK_a}$.

Cette réaction n'est quantitative ($K^\circ > 10^3$) que si $pK_a \leq 11$, c'est-à-dire si l'acide n'est pas trop faible.

- On ne peut pas doser un acide trop faible par un dosage acide-base.



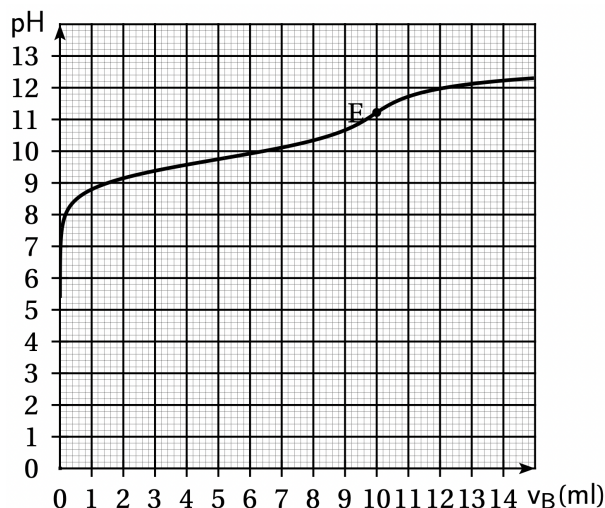
À l'équivalence, on a $pH > 7$.

Le **semi-équivalence** définie par $V_b = V_{b,eq}/2$ est un point d'inflexion de la courbe.

On a alors $pH = pK_a$.

Titrage conductimétrique

Si l'acide est trop faible, on ne peut pas le doser par un dosage pH-métrique. Pour l'acide NH_4^+ (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), de $\text{p}K_a = 9,75$, on obtient



Il est impossible de déterminer l'équivalence avec une précision acceptable.

On peut réaliser un titrage conductimétrique : la réaction de titrage est la même, mais on remplace le pH-mètre par une conductimètre qui mesure la conductance G de la solution.

On en déduit la conductivité γ de la solution par $G = k\gamma$ où k est une constante déterminée par étalonnage du conductimètre.

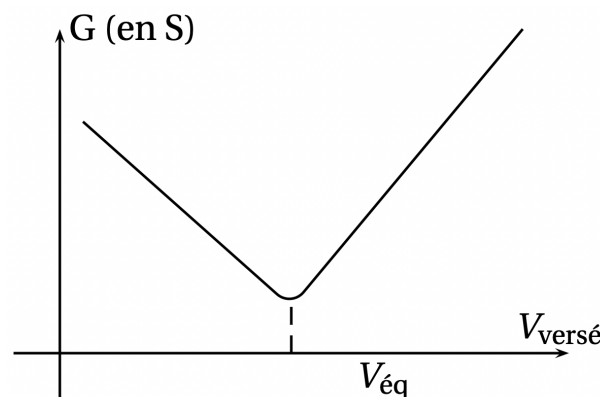
La conductivité de la solution est donnée par

$$\gamma = \sum_{\text{ions}} c_i |z_i| \lambda_i,$$

où c_i est la concentration de l'ion i , z_i sa charge et λ_i sa conductivité équivalente, donnée dans des tables.

- On travaille usuellement avec une solution à doser très diluée, ce qui permet de négliger la dilution due à l'ajout de la solution dosante (le volume ajouté est alors petit); on obtient alors des segments de droites, plus faciles à exploiter.

2. Le diiode I_2 confère une couleur brune à la solution. La disparition de cette couleur correspond à l'équivalence, quand tout le I_2 a réagi. Pour repérer l'équivalence avec plus de précision, on rehausse la couleur de la solution contenant I_2 en ajoutant de l'empois d'amidon, qui la colore en bleu-noir.



Pour interpréter un titrage conductimétrique, **il faut prendre en compte tous les ions présents dans la solution**, y compris les ions « spectateurs » qui ne figurent pas dans le bilan de la réaction (Na^+ quand on dose par la soude).

- Il est important de remarquer que les ions H^+ et HO^- ont des conductivités équivalentes λ nettement supérieures à celles des autres ions. Ce sont donc eux qui imposent les changements de pente observés.

3 — Titration redox

Principe général

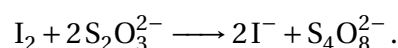
La réaction de titrage est une réaction d'oxydo-réduction. On dose un réducteur par un oxydant, et un oxydant par un réducteur. Il faut calculer la constante d'équilibre de la réaction pour s'assurer qu'elle est bien quantitative.

Si la réaction de titrage est rapide, on peut réaliser un titrage volumétrique.

Usuellement, on se contente de déterminer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré redox.

Iodométrie

On appelle iodométrie tout dosage faisant intervenir la réaction du diiode I_2 avec l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



Cette réaction se prête particulièrement bien à un dosage volumétrique car :

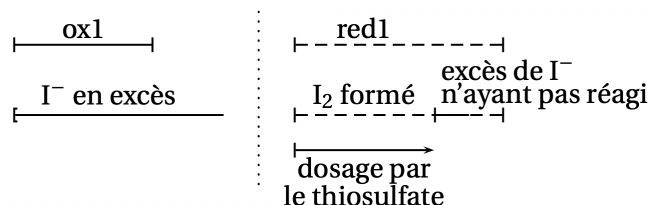
- elle est rapide et totale;

- le phénomène est visible car le diode est coloré et joue le rôle d'indicateur de fin de réaction².

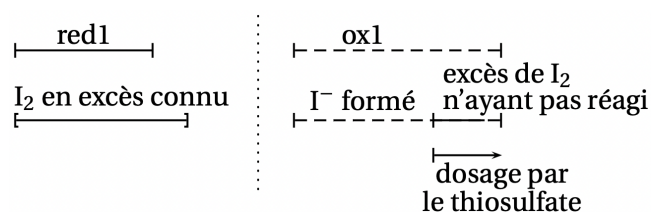
On peut utiliser trois types de dosage :

Dosage direct : on dose I_2 avec les ions thiosulfate.

Dosage indirect pour doser un **oxydant**. On le fait réagir avec des ions iodure I^- versés en excès. On dose alors de diiode formé par l'ion thiosulfate.

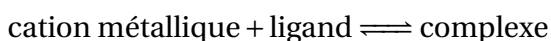


Dosage par excès pour doser un **réducteur**. On le fait régir avec du diiode I_2 versé en excès *connu*. On dose ensuite par le thiosulfate l'excès de I_2 qui n'a pas réagi.



4 — Titrage par complexation

On rappelle la forme générale d'une réaction de complexation :



La constante de cet équilibre est appelée constante de formation K_f du complexe.

- La constante d'équilibre de la réaction écrite dans le sens inverse définit la constante de dissociation K_d du complexe.

Usuellement, on a $K_f \gg 1$ (soit pK_d assez grand) : la réaction est quantitative dans le sens $\xrightarrow{1}$.

On peut titrer une solution aqueuse d'un cation métallique par un titrage par complexation.

Espèce à doser : cation métallique.

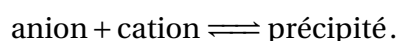
Espèce titrante : ligand (appelé aussi *agent complexant*).

Réaction de titrage : réaction de formation du complexe.

- La réaction de formation d'un complexe stable étant rapide, on peut réaliser une titrage volumétrique.
- Les ligands usuellement utilisés sont l'EDTA, le NTA et le DCTA.
- L'équivalence est repérée par un indicateur coloré, choisi en fonction du cation métallique à doser. Le plus courant est le noir ériochrome T (ou NET).

5 — Titrage par précipitation

La formation d'un précipité s'écrit sous la forme générale



Cette réaction est quantitative dans le sens $\xrightarrow{1}$
On peut ainsi doser un anion par un cation
(exemple : titrage de Cl^- par Ag^+ avec formation
de AgCl(s)).

On met l'équivalence en évidence à l'aide d'un indicateur coloré : avant l'équivalence, tous les cations versés réagissent avec l'anion à doser pour former le précipité ; après l'équivalence, on verse des cations en excès, qui peuvent donc réagir avec un autre anion pour former un précipité coloré qui permet de repérer visuellement l'équivalence.

6 — Loi de Beer-Lambert - dosage spectrométrique

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse d'un faisceau lumineux en fonction de la distance qu'il parcourt dans un milieu transparent.

Si I_0 est l'intensité du faisceau à l'entrée d'une cuve de longueur ℓ contenant une solution à la concentration c , l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve est donnée par

$$I = I_0 e^{-k\ell c},$$

où k est un coefficient molaire d'absorption.

En spectrométrie UV-visible, on mesure l'absorbance définie par $A = \ln(I_0/I)$. La loi de Beer-Lambert s'écrit alors

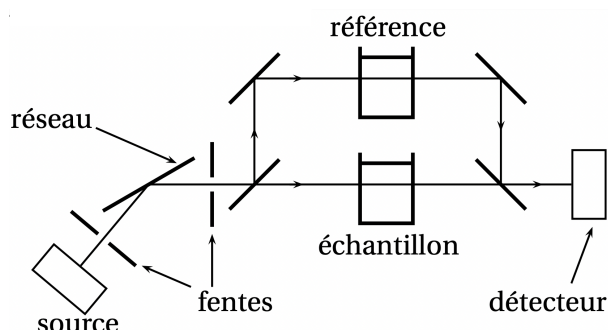
$$A = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est un coefficient d'absorbance dépendant de la substance étudiée et de la longueur d'onde.

Spectromètre UV

Le spectromètre se compose :

- d'une source lumineuse polychromatique;
- d'un réseau qui, par rotation, permet de sélectionner une bande étroite de longueur d'onde;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse;
- d'un emplacement pour placer la cuve contenant l'échantillon à analyser.



Détermination d'une concentration

Pour diverses concentrations connues de l'espèce étudiée, on trace $A(c)$, variation de l'absorbance en fonction de la concentration, pour une longueur d'onde λ déterminée.

On place ensuite l'échantillon de concentration inconnue. On mesure A et on en déduit c par interpolation à partir de la courbe d'étalonnage précédemment déterminée.

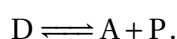
7 — Présentation unifiée des dosages

Couple donneur-accepteur

Les différentes réactions en solution aqueuse étudiées se ramènent à un échange de particule entre un donneur et un accepteur de particule, selon une réaction de forme générale



soit symboliquement



On définit donc un couple donneur/accepteur de particule : à tout donneur est associé un accepteur conjugué.

Donneur	Accepteur	Particule
acide	base	H^+
réducteur	oxydant	e^-
complexe	cation métallique	ligand
précipité	cation métallique	anion

Domaines de prédominance et d'existence

Présentation unifiée

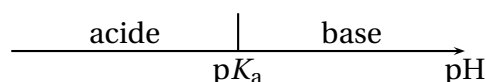
On peut tracer le domaine de prédominance de chaque espèce d'un couple D/A, en fonction d'une grandeur g relative à la particule échangée.



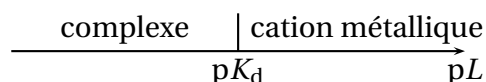
La frontière séparant les deux domaines correspond à une valeur particulière g_{mrmF} de la grandeur g , caractéristique du couple étudié et éventuelle des conditions expérimentales.

- Dans le cas d'une espèce dissoute, on parle de domaine de prédominance.
- Dans le cas d'une espèce solide, on parle de domaine d'existence.

Couple acide/base

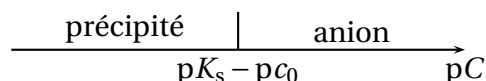


Complexe



On note $pL = -\log[\text{ligand}]$.

Précipité



On note $pC = -\log[\text{cation}]$, et $pc_0 = -\log c_0$, où c_0 est la concentration initiale en anion.

Couple oxydant/réducteur



Le potentiel à la frontière se déduit de la loi de Nernst, en appliquant les conventions aux frontières³.

Indicateur coloré

Un titrage met en jeu une réaction de type donneur/accepteur, entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple : réaction acide-base, réaction de complexation, réaction de précipitation, réaction d'oxydoréduction.

Lors d'un titrage volumétrique, on peut repérer l'équivalence⁴ à l'aide d'un indicateur coloré.

Un indicateur coloré est un couple donneur/accepteur dont les deux formes en solution dans l'eau ont des teintes différentes.

Le choix de l'indicateur coloré dépend du dosage effectué. Afin de ne pas perturber les mesures, on n'en ajoute qu'une faible quantité.

Pour repérer l'équivalence d'un dosage d'une espèce d'un couple donneur/accepteur, on utilise un indicateur coloré :

- appartenant à un couple donneur/accepteur de la même nature^a que les couples mis en jeu dans la réaction de dosage;
- dont la frontière entre les domaines de ses deux formes se situe au voisinage de l'équivalence.

a. ox/red, acide/base...

Dosage acide-base : l'indicateur coloré est un couple acide/base dont le pK_a est voisin du pH à l'équivalence.

Dosage rédox : l'indicateur coloré est un couple rédox dont le potentiel standard E° est proche du potentiel de la solution à l'équivalence.

Dosage par complexation : l'indicateur coloré est un couple complexe/cation mettant en jeu le ligand du dosage, et dont son pK_d est voisin du pL à l'équivalence.

Dosage par précipitation : l'indicateur coloré est un couple précipité/anion mettant en jeu le cation métallique du dosage, et tel que son pK_s est proche de $-\log[\text{cation}]_{\text{éq}}$.

3. Se reporter aux diagrammes E -pH.

4. Lorsque l'on a consommé exactement toute l'espèce à doser.