

# Dosages

## Plan du cours

<b>I</b>	<b>Dosages par étalonnage</b>	<b>3</b>
I.1	Principe . . . . .	3
I.2	Rappels sur la spectrophotométrie. . . . .	3
I.3	Rappels sur la conductimétrie . . . . .	4
<b>II</b>	<b>Titrages directs</b>	<b>5</b>
II.1	Réaction support du titrage . . . . .	5
II.2	Bilan de matière au cours du titrage . . . . .	5
II.3	Suivi du titrage et repérage de l'équivalence . . . . .	7
II.4	Titrages simultanés ou successifs. . . . .	9
<b>III</b>	<b>Titrages en deux étapes</b>	<b>10</b>

## Ce que vous devez savoir et savoir faire

- ▷ Énoncer et exploiter la loi de Beer-Lambert pour déterminer une concentration ou une quantité de matière.
- ▷ Énoncer et exploiter la loi de Kohlrausch de la conductimétrie pour déterminer une concentration ou une quantité de matière.
- ▷ Déterminer une concentration en utilisant une courbe d'étalonnage.
- ▷ Identifier une réaction support de titrage.
- ▷ Établir et exploiter le bilan de matière d'une réaction de titrage : recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe de suivi ou le changement de couleur observé.
- ▷ Justifier le choix d'une méthode expérimentale de repérage de l'équivalence : pH-métrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateur coloré de fin de réaction.
- ▷ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- ▷ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.
- ▷ Identifier un titrage simple et des titrages successifs ou simultanés.
- ▷ Justifier à partir de données thermodynamiques et/ou cinétiques si une réaction peut ou non servir de support à un titrage.
- ▷ Justifier la nécessité de faire un titrage indirect ou en retour.
- ▷ Établir et exploiter le bilan de matière d'un titrage indirect ou en retour.

## Questions de cours pour les colles

- ▷ Citer les conditions nécessaires pour qu'une réaction puisse servir de support à un titrage : quasi-totale, rapide, unique et permettant un repérage aisé de l'équivalence. Expliquer alors la nécessité de titrages en deux étapes.
- ▷ Définir l'équivalence d'un titrage.
- ▷ Sur un exemple de réaction de titrage donné par l'interrogateur, réaliser le bilan de matière en distinguant les cas avant et après l'équivalence. Dans le cadre d'une question de cours, on se limitera à des expressions littérales.



Conformément au programme, ce chapitre à visée expérimentale est étudié presque exclusivement par le biais de séances de travaux pratiques et d'exercices. Le présent document a pour but de faire une synthèse de ces séances.

On appelle **dosage** un processus de mesure de la quantité de matière ou de la concentration d'une espèce chimique appelée **espèce dosée** présente dans un échantillon.

Dans toute la suite de ce chapitre, la grandeur cherchée est indiquée par un 0 : on note ainsi  $n_0$  ou  $C_0$ .

Inutile de rappeler que 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.

Outre l'aspect lié à l'exploitation des résultats d'un dosage, nous approfondirons également la conception et la justification du protocole. Une idée utile à avoir en tête est la suivante :

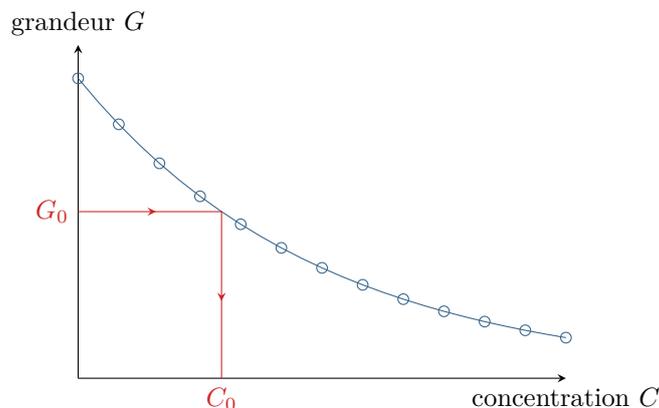
Pour concevoir correctement un dosage, il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la valeur cherchée.

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 PTSI.

## I - Dosages par étalonnage

### I.1 - Principe

- ▷ Préparer  $N$  solutions étalon dans lesquelles la concentration en espèce dosée est connue et varie entre  $C_1$  et  $C_N$  ;
- ▷ Pour chaque solution  $n$  ( $1 \leq n \leq N$ ), mesurer la valeur  $G_n$  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  $G_n$  en fonction de  $C_n$ , voir figure 1 ;
- ▷ Mesurer la valeur  $G_0$  de la solution dosée, et par interpolation de la courbe d'étalonnage en déduire la valeur  $C_0$ .

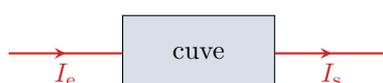


**Figure 1 – Exploitation d'une courbe d'étalonnage.** Chaque point bleu correspond à chaque solution étalon  $1 \leq n \leq N$ , pour laquelle  $C_n$  est connue et  $G_n$  mesuré. La courbe en trait plein bleu correspond à l'interpolation. La mesure de  $G_0$  permet ensuite de déterminer la concentration  $C_0$ , comme l'indiquent les flèches rouges.

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  $[C_1, C_N]$  : on retrouve l'idée qu'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. Deux exemples à connaître sont rappelés dans les paragraphes suivants.

Un intérêt majeur d'un dosage par étalonnage est qu'il s'agit d'une méthode non destructive : l'échantillon est récupéré intact après l'opération.

### I.2 - Rappels sur la spectrophotométrie



Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  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**  $A$  de la solution présente dans la cuve par

$$A = -\log \frac{I_s}{I_e} > 0.$$

L'absorbance d'une solution est reliée aux concentrations des espèces colorées  $X_i$  qu'elle contient par la **loi de Beer-Lambert**,

$$A = \sum_{\substack{\text{espèces } i \\ \text{colorées}}} \varepsilon_i(\lambda) \ell [X_i]$$

où  $\ell$  est la longueur de la cuve ;  $\varepsilon_i(\lambda)$  le **coefficient d'extinction** ou **d'absorption molaire** de l'espèce  $X_i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  ; et  $[X_i]$  sa concentration.

**Remarque :** Le coefficient d'extinction  $\varepsilon$  est usuellement donné en  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ce qui permet d'exprimer directement  $\ell$  en cm et les concentrations en  $\text{mol} \cdot L^{-1}$  dans les applications numériques.

Conditions d'application de la méthode :

- ▷ l'espèce dosée doit être une espèce colorée !
- ▷ les espèces colorées ne doivent pas être trop concentrées ( $\leq 10^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), sans quoi la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus ;
- ▷ la solution doit être limpide, sans solide en suspension comme un précipité, sans quoi la loi de Beer-Lambert ne s'applique pas ;
- ▷ l'absorbance doit être inférieure à 2 ou 3, sans quoi la précision d'un spectrophotomètre de lycée ne suffit plus.

Par ailleurs, l'utilisation d'un spectrophotomètre nécessite un étalonnage avec une cuve contenant le solvant pur pour s'affranchir de son absorbance mais aussi de toutes les éventuelles réflexions internes au spectrophotomètre.

### 1.3 - Rappels sur la conductimétrie

☛ *Technique utilisée non pas pour un dosage par étalonnage mais pour le suivi d'une réaction de titrage dans le TP TC2 « Titrage conductimétrique de l'acidité du vinaigre ». Le principe détaillé de la conductimétrie est présenté dans le texte du TP.*

La méthode consiste à mesurer la conductance  $G$  (ou en toute rigueur l'admittance complexe) d'une portion de solution, située entre les deux plaques de la cellule conductimétrique. De là, un étalonnage du conductimètre permet de déduire la **conductivité**  $\sigma$  de la solution.

La conductivité d'une solution est reliée aux concentrations des ions  $X_i$  qu'elle contient par la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \Lambda_i^\circ [X_i]$$

où  $\Lambda_i^\circ$  est la conductivité molaire ionique standard de l'ion  $X_i$ .

**Remarque :** La conductivité molaire ionique est souvent donnée en  $S \cdot m^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui impose alors d'exprimer la concentration en  $\text{mol} \cdot m^{-3}$ . Attention à la conversion ...

Conditions d'application de la méthode :

- ▷ l'espèce dosée doit être un ion !
  - ▷ les concentrations doivent être faibles ( $\leq 10^{-1}$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), sans quoi la loi de Kohlrausch ne s'applique plus.
- ☛☛☛ **Attention !** Un ion n'existe jamais seul en solution, et toutes les contributions de tous les ions s'ajoutent dans la loi de Kohlrausch. Il ne faut donc pas en oublier.

## II - Titrages directs

On appelle **titrage** un dosage reposant sur une ou plusieurs transformation(s) chimique(s).

Dans l'idée, un titrage permet de déterminer la quantité de matière  $n_0$  inconnue du réactif titré  $A_0$  à partir de la mesure directe de la quantité de matière  $n$  d'un autre réactif  $A$  ajouté en quantité contrôlée.

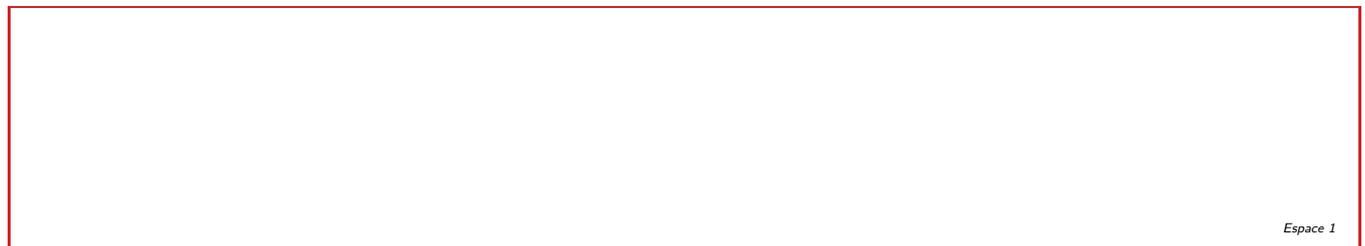
☛ Des titrages directs sont réalisés TP TC2 « Titration conductimétrique de l'acidité du vinaigre » et TP TC3 « Titration du sérum physiologique par précipitation ».

### II.1 - Réaction support du titrage

Un titrage est dit **direct** lorsqu'il n'implique qu'une seule transformation chimique.

Cette transformation est appelée **réaction support** ou tout simplement **réaction de titrage**. On appelle **réactif titré** celui dont la quantité de matière est inconnue et **réactif titrant** celui dont la quantité de matière est connue.

Toutes les réactions ne peuvent pas servir à des titrages :



Espace 1

L'analyse d'un titrage se fait donc toujours en considérant la transformation totale.

#### • Exemple étudié :

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

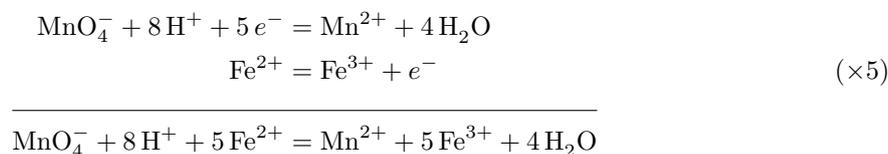
Tout au long du paragraphe, nous étudierons l'exemple du titrage d'une solution aqueuse de sel de Mohr ( $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ ) par une solution de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ). Pour simplifier, on suppose que le milieu est tamponné à pH nul.

*Donnée* : couples redox.

▷  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  :  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$  ;

▷  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :  $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ .

Écriture de la réaction de titrage :



*Caractère quantitatif* : Nous montrerons lors du cours sur l'oxydoréduction que

$$K = 10^{\frac{5(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}} = 4 \cdot 10^{61}.$$

### II.2 - Bilan de matière au cours du titrage

#### a) Bilan de matière

Le bilan de matière au cours du titrage se fait en supposant un volume  $V$  versé. 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  $\xi_{\max}$  (la transformation est totale), puis on distingue différents cas en comparant  $V$  au volume équivalent  $V_E$ .

	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
état initial	solvant
état final	solvant

*Convention* : Le volume  $V$  est le volume total versé de la burette depuis le début du titrage.

## b) Équivalence

On appelle **équivalence du titrage** la situation où les deux réactifs titrant et titré sont apportés dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils sont tous les deux limitants.

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

Espace 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.

**Remarque :** Soyez vigilants au raisonnement permettant d'établir le lien entre quantités de matière à l'équivalence. En particulier, écrire  $C V_E - \xi_{\max} = C_0 V_0 - 5 \xi_{\max}$  ne mène à rien si on n'exprime pas  $\xi_{\max}$ .

Pour que le volume versé à l'équivalence soit mesurable dans des conditions raisonnables, il faut que sa valeur soit de l'ordre de la moitié du volume contenu dans la burette. Il faut donc que la concentration en réactif titrant soit bien choisie, ce qui implique là encore de connaître au préalable l'ordre de grandeur de la concentration du réactif titré.

## c) Fin du bilan de matière, inventaire des espèces présentes

### • Avant l'équivalence :

Le volume versé  $V$  est inférieur à  $V_E$ .

↪ réactif limitant :

Espace 3

	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
état final $V < V_E$	solvant

Attention : d'autres espèces sont présentes dans le bécher mais sans participer à la réaction de titrage. Elles sont nécessaires, par exemple, pour un suivi conductimétrique.

Espace 4

- **À l'équivalence :**

Le volume versé  $V$  est égal à  $V_E$ .

↪ réactif limitant :

Espace 5

	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
état final $V = V_E$	solvant

- **Après l'équivalence :**

Le volume versé  $V$  est inférieur à  $V_E$ .

↪ réactif limitant :

Espace 6

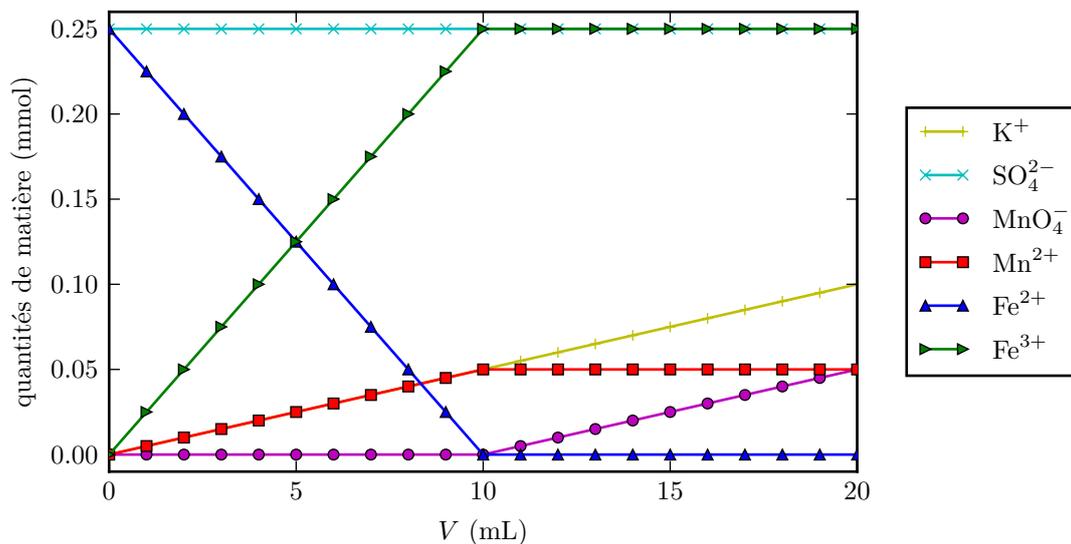
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
état final $V > V_E$	solvant

Autres espèces présentes dans le bécher :

Espace 7

**Remarque :** On constate qu'après l'équivalence il n'y a plus de transformation, c'est pourquoi l'équivalence est parfois appelée **fin de titrage**.

- **Courbes donnant les quantités de matière en fonction du volume versé**



**Figure 2 – Quantités de matière des différentes espèces.** La simulation est faite pour  $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $V_0 = 10 \text{ mL}$ .

### II.3 - Suivi du titrage et repérage de l'équivalence

Par définition même, l'équivalence est une situation théorique, impossible à atteindre dans un vrai bécher.

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

Ces observations expérimentales peuvent être visuelles ou correspondre à la mesure d'une grandeur physique tout au long du titrage.

### • Repérage visuel

☛ *L'utilisation d'un indicateur coloré permet de repérer l'équivalence au TP TC3 « Titrage du sérum physiologique par précipitation ».*

La solution change nettement de couleur ou d'aspect au passage par l'équivalence. C'est en particulier le cas si des espèces colorées sont consommées par la réaction de titrage, ou si la réaction de titrage permet de former un précipité.

L'estimation de l'équivalence se fait également par repérage visuel lorsque l'on utilise un indicateur coloré.

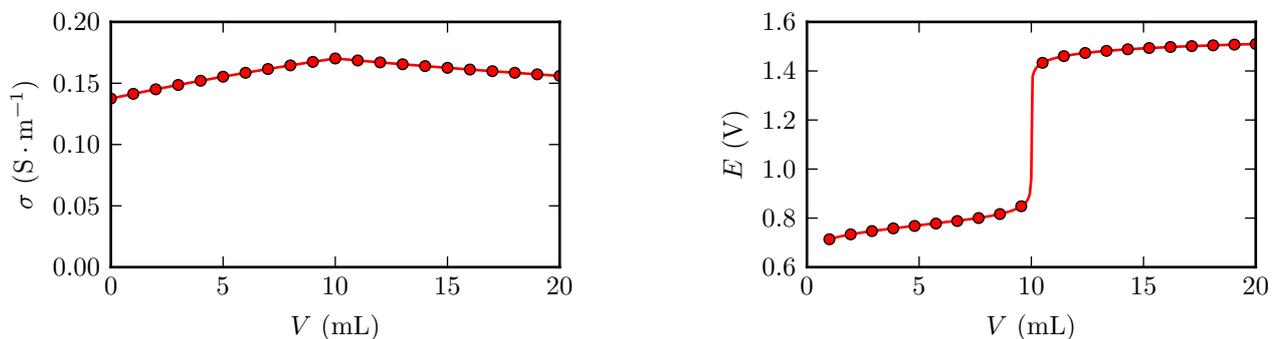
Contrairement à ce qu'on pourrait penser, les observations visuelles ne sont pas nécessairement moins précises que l'exploitation de courbes de mesure, du moins dans le cadre d'un TP. En effet, en étant soigneux, le repérage du changement de couleur peut se faire à la goutte près.

### • Repérage par suivi d'une grandeur physique

☛ *La constante d'acidité de l'acide éthanoïque a été déterminée au TP TC1 « Mesure d'une constante d'acidité » par un suivi pH-métrique.*

L'idée est de mesurer tout au long du titrage (en pratique à chaque volume élémentaire ajouté) une grandeur physique dont on sait au préalable que son comportement varie significativement lorsque le volume versé atteint le volume équivalent. Tout l'enjeu est d'identifier la bonne grandeur ...

En pratique, un dosage peut être suivi par conductimétrie, par pH-métrie ou encore par potentiométrie, c'est-à-dire en mesurant le potentiel redox de la solution contenue dans le bécher par rapport à une électrode de référence. Dans l'exemple étudié au paragraphe précédent, un suivi pH-métrique est inopérant car le milieu est tamponné. En revanche, un suivi conductimétrique montre une rupture de pente au passage par l'équivalence et un suivi potentiométrique montre un saut du potentiel redox de la solution. Comme le saut de potentiel est plus net, un suivi potentiométrique est préférable.



**Figure 3 – Suivi de la réaction de titrage.** Conductivité (gauche) et potentiel redox (droite) de la solution contenue dans le bécher tracés en fonction du volume versé  $V$ . Les courbes sont tracées dans les mêmes conditions qu'à la figure 2.

### • Calcul du pH ou du potentiel redox avant ou après l'équivalence

Il est parfois demandé d'exprimer le pH ou le potentiel redox avant et après l'équivalence en fonction du volume versé, ce qui se fait évidemment avec la loi d'Henderson ou la loi de Nernst appliquée à l'un des couples. Du point de vue fondamental, ces deux grandeurs sont uniques et le couple utilisé pour les calculer n'importe pas. Il n'en va pas de même d'un point de vue pratique : comme l'une des espèces n'est présente qu'à l'état de traces dans la solution, sa concentration est inconnue. La calculer passe par l'application de la loi d'action des masses, etc ... dont on se passe volontiers.

↪

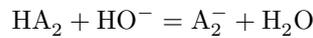
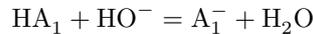
En corollaire, on n'utilise pas le même couple avant et après l'équivalence. Il n'y a que pour le calcul à l'équivalence, où il y a deux réactifs limitants, qu'un calcul par la loi d'action des masses s'impose.

## II.4 - Titrages simultanés ou successifs

### a) Cas général

Lorsque le réactif titrant est susceptible de réagir avec plusieurs espèces du milieu, plusieurs réactions « de titrage » sont en compétition.

C'est par exemple le cas lors du dosage d'un mélange d'acide (notés génériquement  $HA_1$  et  $HA_2$ ) par une base forte. Les deux réactions (supposées totales) possibles sont



Qualitativement, les titrages de  $HA_1$  et  $HA_2$  sont dits **successifs** si le premier est terminé lorsque le second commence, autrement ils sont dits **simultanés**. Quantitativement, les deux titrages sont dits successifs s'il existe un intervalle de volumes versés tels que plus 99 % de  $HA_1$  mais moins de 1 % de  $HA_2$  aient été dosés,

$$[HA_1] \leq \frac{1}{100} [A_1^-] \quad \text{et} \quad [HA_2] \geq 100 [A_2^-]$$

On développant les calculs, on peut en déduire que c'est le cas si les  $pK_a$  des deux couples sont suffisamment différents l'un de l'autre, le critère du pourcent donnant une différence de  $pK_a$  supérieure à 4.

En pratique, si les deux espèces sont dosées successivement deux équivalences distinctes successives apparaissent. Le titrage peut alors s'analyser par deux bilans de matière successifs. En revanche, si les titrages sont simultanés, l'analyse du titrage demande des précautions.

### b) Retour sur les indicateurs colorés

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

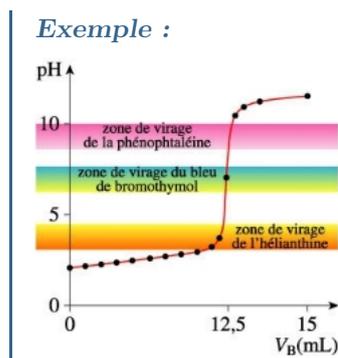
En pratique, on rencontre surtout des indicateurs colorés acido-basiques ou d'oxydoréduction. En fonction du pH ou du potentiel redox de la solution, l'espèce prédominante au sein du couple diffère et la solution peut prendre deux teintes différentes.

Raisonnons désormais pour simplifier uniquement sur les indicateurs colorés acido-basiques, et sur le dosage d'un acide par une base forte. Initialement, l'acide est majoritaire dans la solution donc si l'indicateur coloré est bien choisi c'est sa forme acide qui prédomine également. Au fur et à mesure que le réactif titrant est versé, il réagit avec le réactif titré mais aussi avec l'indicateur coloré, ce qui permet un passage progressif de la forme acide à la forme basique. Ainsi, l'indicateur coloré est titré *en même temps* que le réactif titré. On comprend alors que pour que les conséquences sur le bilan de matière de la réaction de titrage soient négligeables, il faut que l'indicateur coloré soit versé en petite quantité.

En pratique, on peut donc considérer que le pH de la solution est fixé par la réaction de titrage et que le rapport entre les concentrations des formes acide et basique de l'indicateur coloré s'en déduit par la relation de Henderson.

Pour que l'indicateur coloré remplisse son rôle, il faut que le changement de couleur de la solution ait lieu le plus près possible de l'équivalence.

Espace 9



### III - Titrages en deux étapes

- Critères de choix d'une bonne réaction de titrage

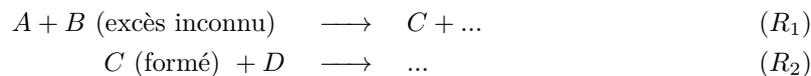
Une bonne réaction de titrage doit être unique (pas de réactions parasites), quantitative (quasi-totale), rapide, et permettre un repérage aisé de l'équivalence ... ce qui n'est pas toujours facile à trouver ! En particulier, les réactions d'oxydoréduction posent souvent des problèmes de cinétique.

↪ solution :

Espace 10

- Titrage indirect

Le réactif titré  $A$  réagit de façon quasi-totale avec un réactif intermédiaire  $B$  en excès inconnu. Le produit  $C$  de cette réaction est dans un deuxième temps titré par le réactif titrant  $D$ .



Le volume équivalent dans ce cas est celui pour lequel  $D$  et  $C$  sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière de  $n_D$  versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction ( $R_2$ ) permet de déterminer la quantité formée  $n_C$ . Ensuite, connaissant  $n_C$  et puisque  $B$  est en excès, un bilan de matière sur la réaction ( $R_1$ ) permet d'en déduire la quantité de matière  $n_A$  initialement présente.

- Titrage en retour, aussi appelé titrage par excès

☞ *Le titrage iodométrique réalisé au TP TC4 « Teneur en vitamine C d'un comprimé » est un titrage en retour.*

Le principe est quasiment le même que précédemment, sauf que cette fois le réactif  $B$  est en excès connu précisément. C'est cet excès qui est titré dans un deuxième temps.



Cette fois, le volume équivalent est celui pour lequel  $D'$  et la quantité restante de  $B$  après  $R_1$  sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière  $n'_D$  versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction ( $R_2$ ) permet d'en déduire la quantité de matière  $n_{B,\text{fin}}$  restante à la fin de ( $R_1$ ). Comme la quantité de matière  $n_B$  apportée en  $B$  est connue, on en déduit la quantité de matière  $n_{B1}$  qui a réagi via la réaction ( $R_1$ ). Enfin, un bilan de matière de la réaction ( $R_2$ ) permet d'en déduire la quantité de matière  $n_A$  initialement présente.