

FICHE DOSAGE

Dans le monde contemporain les contrôles de qualité sont indispensables pour vérifier la qualité/conformité des objets/produits que nous consommons/utilisons. Il peut s'agir de contrôles mécaniques, chimiques, microbiologiques etc. Nous nous intéresserons dans cette partie aux contrôles chimiques. Exemples de domaines où interviennent les contrôles de qualité chimique : industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, contrôles sanitaires (qualité de l'eau potable, de l'eau piscine, de l'environnement)... En pratique, réaliser un contrôle de qualité chimique consiste à réaliser un dosage. Un dosage consiste à déterminer la concentration (molaire ou massique) d'une espèce chimique en solution. Il existe 2 types de dosages :

- Dosage par étalonnage
- Dosage par titrage

1 But d'un dosage

Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration d'un soluté dans une solution.

Rappels :

Une solution est un mélange liquide homogène de deux ou plusieurs substances. La substance majoritaire est appelée solvant, les autres substances étant les solutés.

La quantité de matière n d'un soluté dans une solution de volume V et de concentration C en soluté est donnée par la relation : $n = C \times V$

Exercice :

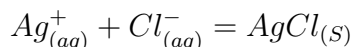
On dissout une masse $m = 10,0$ g de saccharose de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$ dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V = 250,0$ mL d'une solution d'eau sucrée.

- Quel nom donne-t-on à une telle opération.
- Décrire les manipulations à effectuer en précisant le matériel utilisé.
- Déterminer la valeur de la concentration molaire $[C_{12}H_{22}O_{11}]$.
- Déterminer le titre massique de cette solution.

2 Mode opératoire

Considérons l'exemple du dosage des ions chlorure dans une eau. On cherche donc à déterminer la concentration des ions chlorure dans cette eau. On introduit précisément 10,0 mL de la solution contenant des ions chlorure Cl^- de concentration inconnue dans un bécher. On remplit la burette graduée d'une solution contenant des ions argent Ag^+ de concentration connue telle que $[Ag^+] = 100$ mmol/L

Remarque : La solution dont la concentration est connue avec précision et qui permettra de déterminer la concentration de la solution à doser (ou à titrer) est appelée solution titrante. Les ions argent vont réagir avec les ions chlorure selon l'équation :



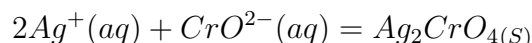
Questions :

a. D'après l'équation bilan du dosage, combien faut-il d'ions argent pour réagir avec un ion chlorure ?

b. En imaginant qu'il y ait 500 ions chlorure dans la solution, combien faut-il faire tomber d'ions argent dans le bécher pour les faire tous précipiter ?

c. Toujours en imaginant qu'il y ait 500 ions chlorure dans la solution, que se passerait-il d'un point de vu microscopique si on y introduisait à l'aide de la burette 502 ions argent ? Même question d'un point de vu macroscopique.

Avant de commencer ce dosage on se doit d'ajouter quelques gouttes d'une solution contenant les ions chromate CrO_4^{2-} . Ces ions réagissent avec les ions argent en donnant un précipité rouge selon l'équation :



d. Sachant que les ions argent préfèrent de loin réagir avec les ions chlorure plutôt qu'avec les ions chromate, déterminer ce qui se passerait si l'on versait 500 ions argent dans la solution du bécher en supposant toujours qu'elle contient 500 ions chlorure.

e. Même question si l'on versait 502 ions argent.

f. Quel peut être alors l'intérêt de verser ces quelques gouttes contenant les ions chromate avant de commencer le dosage ?

Conclusion :

Lors d'un dosage, il est indispensable de pouvoir déterminer l'équivalence, c'est-à-dire la valeur du volume minimal de solution titrante versée (indiquée par la burette) pour que l'espèce dosée soit entièrement consommée.

g. En notant n_0 la quantité d'ions argent versé par la burette et n_1 la quantité d'ions chlorure présents au départ dans le bécher, quelle relation existe-t-il entre ces deux quantités de matière ?

h. Lors de ce dosage, on observe l'apparition d'une coloration rouge après avoir versé $V_E = 21,3 \text{ mL} +$ une goutte de solution titrante dans le bécher. Déterminer la quantité d'ions argent tombée.

i. Que penser du volume de la goutte qui tombe en plus des 21,3 mL ? A quel moment du dosage se situe-t-on alors ?

j. Quelle était la quantité d'ions chlorure présente dans le bécher avant le dosage ?

k. En déduire la concentration des ions chlorure dans la solution du bécher.

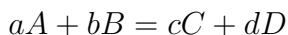
3 Relation générale

On cherche à présent à doser une espèce B rose en solution aqueuse à l'aide d'une espèce A incolore contenue dans la solution titrante. La réaction du dosage est : $A(aq) + 3B(aq) = AB_3(aq)$ (L'espèce AB_3 est incolore)

a. Quelle espèce chimique place-t-on dans la burette ?

- b. Comment peut-on repérer l'équivalence lors de ce dosage ?
- c. Combien d'espèces A faut-il verser dans le bécher pour consommer 120 espèces B ?
- d. Quelle est la relation mathématique à l'équivalence du dosage entre la quantité de matière n_A versée et la quantité de matière n_B initialement présente dans le bécher.
- e. Exprimer la concentration de l'espèce B en fonction de son volume V_B prélevé pour le dosage, du volume V_A indiqué par la burette à l'équivalence et de la concentration de l'espèce A de la solution titrante.

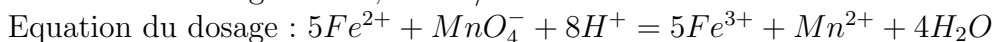
A retenir : Lors d'un dosage dont l'équation bilan est :



la relation entre les quantité de mouvement des réactifs est :

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

Exercice : On dose un volume $V_{Fe} = 20,0$ mL d'une solution contenant des ions ferreux Fe^{2+} avec une solution titrante de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $C_{perm} = 0,050$ mol/L. Sachant qu'à l'équivalence le volume de permanganate de potassium versé est $V_{perm} = 15,7$ mL montrer que la concentration en ions ferreux de la solution à titrer est égale à : $0,20$ mol/L.



4 Repérage du point équivalent

1) Repérage direct : par changement de coloration d'un des constituants de la réaction (exemple manganimétrie).

2) Tracer la courbe de dosage : en utilisant une méthode instrumentale (potentiométrie, conductimétrie, pH-métrie, ...) pour suivre tout au long du dosage les variations d'une grandeur qui est fonction d'au moins une des concentrations des espèces chimiques participant à l'équation bilan du dosage. Le point équivalent se manifeste par un "accident" caractéristique sur la courbe (par exemple : saut de pH, discontinuité de pente de la conductivité, ...).

3) Utiliser un indicateur de fin de réaction : convenablement choisi selon la nature de la réaction (indicateur coloré pH, indicateur coloré redox ou plus généralement indicateur de concentration d'ions).

5 Mode opératoire

Les solutions A et B servant au dosage doivent être de "concentration" voisine.

introduire B dans la burette, chasser les bulles d'air et ajuster le zéro. -

introduire A dans le bécher. Le volume v_0 de la solution A est prélevé à l'aide d'une pipette à 1 ou 2 traits de jauge (aspiration du liquide par une poire - Propipette). Pour une pipette à un trait, ne pas souffler la dernière goutte retenue par capillarité.

Remarques :

- le bécher doit être sec ou rincé à l'eau distillée

- burette, pipette doivent être sèches ou rincées avec les solutions qu'elles sont destinées à recevoir. Dans le bécher contenant la solution A à titrer :

Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré si l'on effectue un dosage colorimétrique. ajouter de l'eau si nécessaire dans le cas d'une méthode instrumentale (potentiométrie, conductimétrie, pH-métrie, ...) pour que les électrodes ou la cellule soient totalement immergées. Cela ne modifie pas les quantités de matière.

A-dosages par étalonnage

I- Principe d'un dosage par étalonnage

Pour doser une espèce chimique E dans une solution S_x par étalonnage, on mesure une grandeur physique G pour différentes solutions de concentrations en E connues, appelées solutions étalons. Ces mesures permettent de tracer une courbe d'étalonnage. Si les points d'étalonnage semblent alignés, on trace la droite moyenne. Ensuite il suffit de mesurer la valeur de G pour la solution S, soit G_x . L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage donne la concentration C_x de solution inconnue. On peut aussi se servir du coefficient directeur de la droite.

II Dosage par étalonnage spectrophotométrique

Utilisation de la spectrophotométrie : la courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $A = f(C)$ où A est l'absorbance des différentes solutions. Connaissant l'absorbance A de la solution S, on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S. L'absorbance A d'une solution peu concentrée contenant une espèce chimique colorée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce soit $A = k C$ (loi de Beer-Lambert). Il faut bien sur que la solution étudiée soit colorée et que la longueur d'onde choisie pour l'absorbance soit proche d'un pic d'absorption.

III Dosage par étalonnage conductimétrique

la courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $\kappa = f(C)$ où solutions. Connaissant la conductivité κ de la solution S, on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S. La conductivité d'une solution peu concentrée contenant uniquement l'espèce chimique ionique en solution, est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce soit $\kappa = k C$. Cette proportionnalité met en évidence la loi de Kohlrausch :

Exemple : dans une solution on a dissous du chlorure de potassium et du chlorure de sodium. La solution contient trois ions. On note les conductivités molaires des ions. La conductivité de cette solution s'écrit donc :

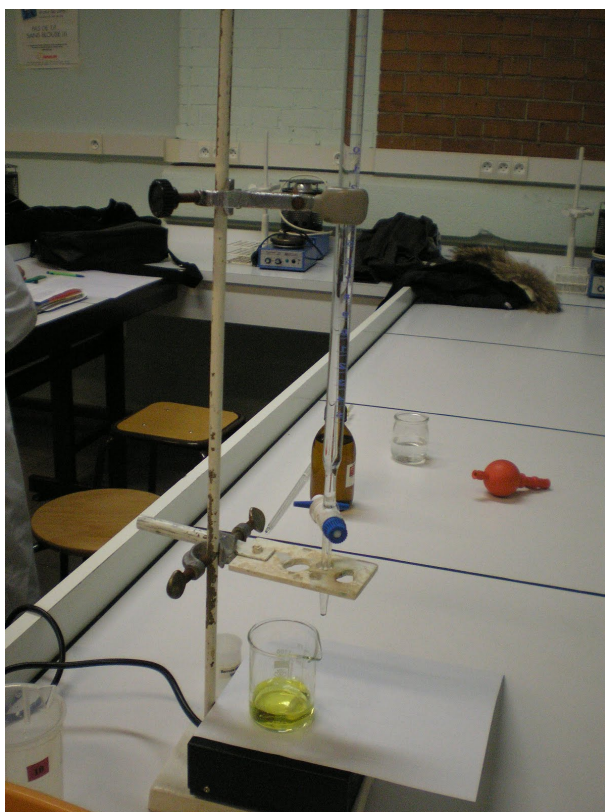
B- Dosages par titrages

On peut réaliser les titrages acido-basiques, des titrages rédox, des titrages par précipitation, par complexation. Le suivi du dosage peut se faire par pH-métrie, par colorimétrie, par conductimétrie etc. Un dosage par titrage met en oeuvre une transformation chimique entre l'espèce à doser et un réactif titrant. La transformation chimique utilisée pour un titrage doit être :

- Unique
- Rapide
- Quasi-totale

Définition de l'équivalence : L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. C'est à dire quand on a introduit la quantité exacte d'espèce titrante pour que la quasi-totalité de l'espèce titrée ait réagi (attention aux coefficients stoechiométriques).

La détermination de l'équivalence permet de calculer la quantité de matière (et donc la concentration) de l'espèce chimique dosée, initialement présente dans la prise d'essai (= solution contenue bécher placé sous la burette graduée).



I Principe du titrage direct

Faire un titrage consiste à rechercher la quantité de matière d'une espèce chimique en solution, appelée réactif titré, en la faisant réagir totalement et rapidement avec une espèce chimique en solution de concentration bien connue, appelée réactif titrant. La réaction utilisée doit être rapide et totale et le réactif titrant doit être sélectif c'est à dire ne réagir qu'avec le réactif à titrer. Il faut cependant lors du dosage une caractéristique physique, l'observable permettant de savoir quand tout le réactif titré a été consommé. Cette observable peut être : la couleur, la conductivité, le pH, ... est la conductivité des différentes

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution ionique contenant des ions X_i s'écrit :
Ou λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion. Les unités de λ_i et de c_i imposent que les concentrations soient exprimés en mol.m⁻³ et non en mol.L⁻¹.

1) Définition

2) l'observable

3) Exploitation

Un dosage comporte 3 phases :

Première phase : le réactif titré est en excès, le réactif titrant est le réactif limitant .

Deuxième phase : l'équivalence. On a réalisé les proportions stoechiométriques, c'est à dire que les deux réactifs ont entièrement disparu.

Troisième phase : le réactif titré a entièrement disparu, il devient le réactif limitant. C'est l'établissement d'un tableau d'avancement au niveau de la deuxième phase qui nous permet de retrouver la concentration du réactif.

Activité Soit A le réactif à titrer et B le réactif titrant. Plaçons-nous à l'équivalence, c'est à dire $V_E = V_B$.

a) Compléter alors le tableau suivant

b) Donner deux relations possibles pour x_E , x_E étant l'avancement à l'équivalence.

c) Exprimer la concentration inconnue c_A en fonction des valeurs connues c'est à dire a, b, V_E , V_A et c_B

d) En déduire une relation simple entre n_a , n_b , a et b

II Titrage indirect : Plusieurs transformations sont nécessaires.

III Dosage par un titrage conductimétrique

On utilise le fait que la conductance ou conductivité évolue d'une certaine façon avant l'équivalence et d'une autre façon après. L'intersection des deux droites obtenues permet de connaître le volume versé à l'équivalence et d'en déduire grâce au tableau d'avancement la concentration inconnue. Activité : retrouver le volume à l'équivalence en vous servant du graphique ci-dessous.

II Dosage par un titrage colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence se repère par un changement brusque de couleur. Ce changement peut être due à la disparition d'un des réactifs titrés ou à la persistance de la couleur du réactif titrant. Le plus souvent on utilise un indicateur coloré. Les plus courants sont les indicateurs colorés de pH tel que le BBT ou l'hélianthine.

IV Dosage par un titrage pH-métrique

Réaliser un titrage acido-basique, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée réaction de titrage. Si la solution titrée est une solution acide, on y verse progressivement une solution titrante de base, de concentration connue. Pour qu'une réaction soit utilisable pour un titrage, elle doit être :

totale , pour que l'équivalence puisse être observée ;

rapide , pour après chaque volume versé de solution titrante , l'expérimentateur n'ait pas à attendre pour faire une mesure de pH ou pour observer un changement de coloration univoque , la réaction ne doit pas être perturbée par une autre réaction faisant intervenir l'un des réactifs , titrant ou titré .

Lors d'un titrage d'une solution acide par une solution basique , le pH augmente lentement puis on observe un saut de pH de plusieurs unités , la courbe change de concavité , elle possède un point d'inflexion E. Ce point d'équivalence est caractérisé par ses coordonnées pH_E et V_E . Rmq : La dilution de l'acide ou de la base dans les mêmes proportions ne change pas le volume de base versée à l'équivalence . La dilution influe sur le saut de pH , l'amplitude du saut diminue lorsqu'on dilue. Repérage de l'équivalence

Par la méthode graphique :

On trace deux tangentes à la courbe $pH = f(VB)$, parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion.

1°) Principe d'un titrage acido-basique

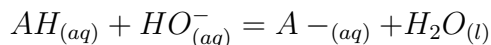
2°) Caractéristique d'une réaction de titrage

3°) Point d'équivalence sur une courbe de titrage

Puis on trace la parallèle à ces deux tangentes , équidistantes de celles -ci. titrage au point d'équivalence E, d'abscisse V_E . (Pour ce volume le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum)

par la méthode de la fonction dérivée :

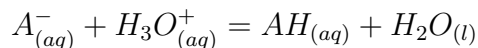
On trace la courbe représentant, Cette droite coupe la courbe l'abscisse de l'extremum de la courbe correspond au volume versé à l'équivalence. Dosage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte avec l'ion HO^- : L'équation de la réaction est :



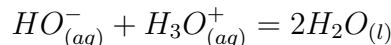
La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO- ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A^- et H_2O .

4°) pH à l'équivalence :

Dosage d'une solution de base faible A- par une solution d'acide fort avec l'ion H_3O^+ : L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide AH et H_2O . pH ; 7. Dosage d'une solution d'acide fort (ou base forte) par une solution de base forte (ou acide fort) L'équation de la réaction est :



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces HO- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que H_2O . pH = 7. Dans un titrage colorimétrique , l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée. Sa zone de virage doit contenir le pH du point d'équivalence . Un indicateur coloré est un couple acido basique, la zone de virage étant comprise en $pKa-1$ et $pKa+1$ Ex : -Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude : BBT

-Titrage de l'acide éthanoïque par la soude : phénolphtaléine . a) Préparation de la burette Sur une paille préparée pour une manipulation, la burette a été rincée à l'eau

distillée (à faire en fin de manipulation), il faut donc la rincer avec la solution titrante (sans la remplir entièrement). On remplit ensuite la burette au dessus du zéro puis on fait le zéro en prenant soin d'éliminer toute bulle d'air de la partie inférieure de la burette, il faut souvent rajouter de la solution et refaire le zéro. b) Préparation du bécher ou de l'erenmeyer. La solution titrée doit être prélevée soit avec une pipette jaugée, soit avec une fiole jaugée selon le volume que l'on désire. Ces pipettes ou ces fioles sont propres mais humides (déjà rincées à l'eau distillée), il faut les rincer avec la solution titrée avant tout prélèvement. Méthode pour une pipette : on prélève de la solution placée dans un bécher, sans remplir entièrement la pipette mais à peine à moitié puis on la tient horizontalement , on enlève la propipette et on la tourne sur elle-même de façon à ce que la solution soit en contact avec toute la surface intérieure de la pipette jusqu'à l'ampoule de sécurité pour éliminer toutes les gouttes d'eau résiduelles puis on vide le contenu dans le bécher poubelle (ou l'évier). Lorsqu'on utilise une fiole, on doit la rincer avec un peu d'eau distillée et mettre l'eau de rinçage dans le bécher ou l'erenmeyer pour entraîner les dernières gouttes de solutions : ajouter de l'eau distillée ne modifie pas la quantité de matière de l'espèce à titrer, donc ne modifie pas le résultat du titrage.

Par conséquent :

- si le bécher ou l'erenmeyer pour le dosage a déjà été utilisé, on le rince à l'eau distillée mais il est inutile de le rincer avec la solution.

- si le volume initial n'est pas suffisant par exemple pour plonger une sonde de pHmètre , il est possible d'ajouter de l'eau distillée.

[Si le bécher ou l'erenmeyer est sale, on le rince à l'eau distillée. Par contre on ne le rince pas avec la solution.] Lorsqu'on utilise un bécher pour un prélèvement, il doit être propre et sec : après un rinçage à l'eau distillée, il doit être essuyé avec un chiffon propre. Remarque : dans la plupart des cas la solution titrante est dans la burette mais il ne faut pas généraliser.

5°)Suivi Colorimétrique d'un titrage acido-basique

6°)Protocole expérimental pour faire un titrage précis