

LES DOSAGES.

1. LE PRINCIPE DES DOSAGES.

1.1. DOSER UNE ESPECE CHIMIQUE.

Doser (ou titrer) une espèce chimique (molécule ou ion) dans une solution, c'est déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution considérée, ou, ce qui est équivalent, la quantité de matière de cette espèce dans un volume déterminé de la solution.

En analyse biologique, le dosage du cholestérol dans le sang conduit, par exemple, à une valeur de $6,60 \text{ mmol.L}^{-1}$ (souvent exprimée sous forme d'une concentration massique: $2,52 \text{ g.L}^{-1}$).

1.2. LES METHODES DE DOSAGE.

1.2.1. LES METHODES NON DESTRUCTIVES.

Il arrive fréquemment que la valeur p d'une grandeur physique mesurable sur la solution soit directement liée à la concentration $[X]$ d'une espèce chimique X présente dans la solution.

- Ainsi:
- L'indice de réfraction d'une solution de saccharose dépend de la concentration du soluté. La mesure de l'indice de réfraction conduit à la valeur de la concentration de l'espèce chimique;
 - L'absorption de la lumière par une solution de permanganate de potassium dépend de la concentration molaire de cet ion dans la solution;
 - La conductance G d'une solution ionique dépend de la concentration du solide ionique $\text{MX}(s)$ mis en solution. La mesure de G permet de déterminer la valeur de la concentration de l'espèce chimique.

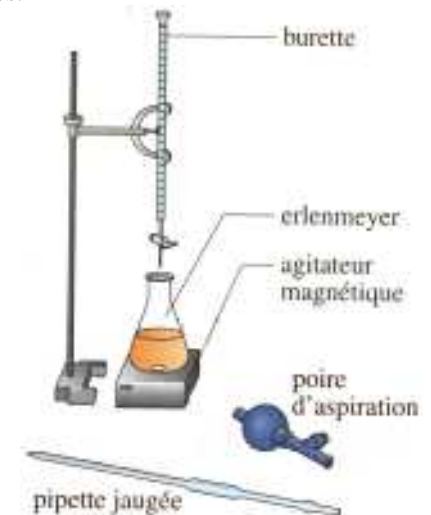
Ces méthodes de dosage ne modifient en rien la solution soumise au dosage qui peut être récupérée sans modification après les mesures. Pour cette raison, ces méthodes de dosage sont qualifiées d'analyses non destructives.

1.2.2. LES DOSAGES DIRECTS OU DESTRUCTIFS.

Lorsqu'il n'existe pas de méthode d'analyse non destructive, on doit réaliser une transformation chimique entre la solution à analyser et une autre solution, mais cette réaction détruit la solution à analyser.

Le montage habituel permet de réaliser un dosage est constitué par:

- La burette graduée permettant d'introduire de façon progressive un volume connu de la solution de concentration connue, appelée *solution titrante*.
- La solution contenant l'espèce à doser est placée dans un bécher; elle contient le *réactif titré*. On a introduit à la pipette jaugée un volume très précisément connu de la solution à doser.
- Un système d'agitation assure l'homénéisation de la solution.



1.3. LA REACTION DE DOSAGE ET L'EQUIVALENCE.

1.3.1. LA REACTION DE DOSAGE.

Lors du dosage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré et le réactif titrant. Cette réaction porte le nom de *réaction de dosage*; elle peut-être une réaction acido-basique ou une réaction d'oxydoréduction.

Pour qu'une réaction chimique puisse être utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit:

- *univoque*, c'est-à-dire non perturbée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents;
- *totale*, c'est-à-dire que la réaction fasse disparaître au moins l'un des deux réactifs mis en présence;
- *rapide*, c'est-à-dire qu'elle parvienne à son terme soit de manière instantanée, soit dans un temps bref.

1.3.2. L'EQUIVALENCE.

C'est l'étude de cette réaction qui va permettre de déterminer la concentration cherchée.

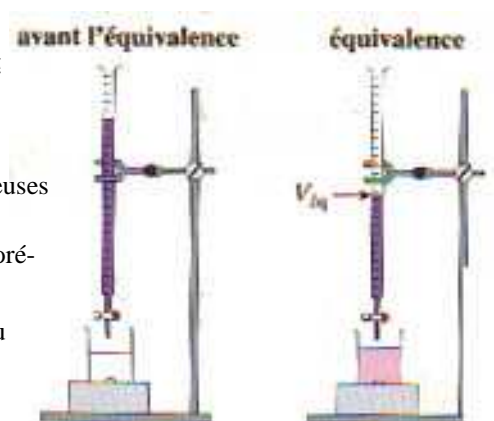
Jusqu'à quel moment faut-il verser la solution contenant le réactif titrant ?

On verse la solution contenant le réactif titrant dans la solution contenant le réactif titré jusqu'à ce que celui-ci ait totalement réagi. On dit alors qu'*on est à l'équivalence*.

1.3.3. COMMENT REPERER L'EQUIVALENCE ?

Au cours du dosage, l'objectif principal est de repérer l'équivalence. Il existe de nombreuses possibilités; l'équivalence peut être repérée par:

- un changement de couleur du milieu réactionnel (fréquent dans les dosages d'oxydoréduction);
- un changement de couleur d'un indicateur coloré que l'on a introduit dans le milieu réactionnel (indicateur coloré acido-basique ou d'oxydoréduction);
- le tracé d'une courbe....



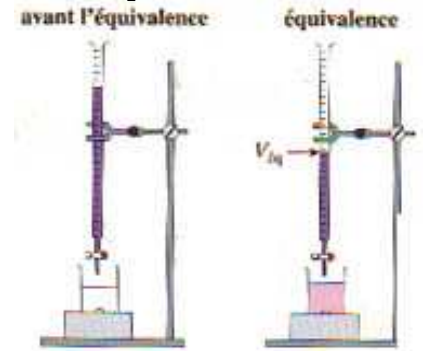
2. TITRAGE COLORIMETRIQUE.

Dans un titrage colorimétrique, l'observable est la couleur de la solution dans le bécher.

Une des espèces chimiques impliquées dans la réaction de dosage *possède une couleur caractéristique*

Exemple. Le dosage du fer par le permanganate de potassium.

- Avant l'équivalence, l'ion permanganate est le réactif limitant. La couleur violette de sa solution disparaît très rapidement lorsqu'on l'ajoute à la solution titrée.
- Après l'équivalence, l'ion permanganate n'est plus le réactif limitant. Les ions fer II ont été totalement consommés. La solution dans l'erlenmeyer est colorée par les ions MnO_4^- .



On peut également *ajouter dans la prise d'essai une espèce chimique colorante*, en petite quantité. Cette espèce chimique sera choisie de telle façon qu'elle ne prenne pas part à la réaction de dosage et qu'elle ait la propriété de changer de couleur en même temps que le réactif limitant change.

Exemple. Le dosage d'ion solution d'ions H_3O^+ par la soude.

On a ajouté du BBT à la prise d'essai. La solution dans le bécher est

jaune avant l'équivalence, quand les ions hydroxyde sont le réactif limitant (le BBT est en présence d'ions $H_3O^+_{(aq)}$);

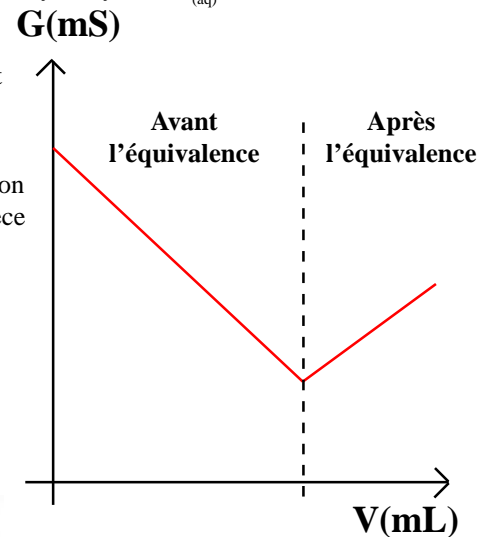
bleue après l'équivalence, quand les ions oxonium sont le réactif limitant (le BBT est en présence d'ions $HO^-_{(aq)}$)

3. TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE.

Dans un titrage conductimétrique, l'observable est la conductance de la solution dans le bécher.

Exemple. Réaction de dosage acido-basique entre les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ et les ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$.

- Avant l'équivalence, la conductance est une fonction décroissante du volume de la solution titrante ajoutée. Les ions $H_3O^+_{(aq)}$ de grande conductivité ionique molaire, sont consommés peu à peu par réaction chimique avec l'espèce titrante $HO^-_{(aq)}$. La conductance de la solution diminue.
- Après l'équivalence, la conductance est une fonction croissante du volume de solution titrante ajoutée. L'espèce chimique $H_3O^+_{(aq)}$ titrée a été totalement consommée. L'espèce titrante $HO^-_{(aq)}$ introduite n'est plus consommée, la conductance de la solution augmente donc.



4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

