

Dosages

Dosages et titrages

Doser, c'est déterminer la quantité de matière d'un constituant dans une solution. Lorsque le dosage utilise une réaction qui consomme l'espèce à doser, on dit que le dosage est un titrage. Un titrage est une méthode de dosage détruisant l'espèce à doser.

Remarque : Toutes les méthodes de dosage ne sont pas destructives. On peut par exemple doser une espèce par spectrophotométrie (dosage par étalonnage utilisant la loi de Beer-Lambert), ce qui ne constitue donc pas un titrage.

Equivalence

L'équivalence d'un titrage est le moment où le volume de réactif titrant introduit est parvenu à détruire totalement le réactif à doser.

A l'équivalence:

- La réaction de titrage est terminée car le réactif à doser/détruire a été totalement consommé.
- Les réactifs ont été introduits exactement dans les proportions stœchiométriques.

Au-delà de l'équivalence, le réactif titrant s'accumule dans le milieu, car il n'a plus de réactif avec qui il peut réagir. Il est absurde de parler de l'équivalence d'un titrage sans avoir préalablement écrit l'équation de la réaction support du titrage, car la traduction de la stœchiométrie du mélange à l'équivalence nécessite la connaissance des nombres stœchiométriques:

Equation de titrage : $aA + bB = \text{produits}$ → A l'équivalence : $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$.

Remarque : Il ne faut pas confondre équilibre chimique et équivalence : on peut atteindre l'équilibre chimique à n'importe quel moment du titrage, à condition d'attendre suffisamment longtemps pour que les concentrations ne varient plus.

Principaux pièges :

- On ne tient pas compte du volume d'eau ajouté (par exemple pour faire plonger les électrodes), pour déterminer le volume de réactif dosé.
- S'il y a plusieurs équivalences, le n-ième dosage commence quand le dosage précédent est fini (on ne prend pas $V_{\text{eq},n}$ mais $(V_{\text{eq},n} - V_{\text{eq},n-1})$).

Méthodes de mesure

pH-métrie

- On utilise 2 électrodes : une électrode de verre (mesure) et une électrode référence. En pratique, il s'agit souvent d'électrodes combinées jouant les deux rôles. La différence de potentiel est ensuite convertie en pH par l'appareil de mesure (d'où l'étalonnage nécessaire).
- On repère l'équivalence au saut de pH. S'il y a un indicateur coloré, sa zone de virage doit correspondre au saut de pH.
- On peut mesurer le pKa en se plaçant à la demi-équivalence du dosage d'un acide faible par une base forte.

Conductimétrie

- L'équivalence est repérée par un changement de pente.
- Il y a ajout d'un gros volume d'eau pour linéariser la courbe $\sigma = f(v)$.
- La conductivité s'exprime en fonction des concentrations des ions et des conductivités molaires limites ioniques : $\sigma = \sum \lambda_i \cdot c_i$.

Absorbance

- On utilise une droite d'étalonnage $A = f(c)$.
- Il faut connaître la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$.
- On se place au maximum d'absorbance pour diminuer les incertitudes de mesure.

Potentiométrie

- On utilise deux électrodes : une de mesure et une de référence.
- Le choix de l'électrode de mesure se fait en fonction des espèces présentes. S'il s'agit d'un couple d'ions (Fe^{2+} et Fe^{3+} par exemple), alors on prend une électrode inerte de platine. S'il s'agit d'un ion particulier (par exemple Ag^+), alors on prend une électrode du métal associé (par exemple Ag).