
ESSENTIEL SUR LES DOSAGES

Doser, c'est déterminer une quantité de matière dans un échantillon donné. En chimie des solutions, cela revient à déterminer la concentration d'une espèce dans une solution. On peut distinguer deux grandes familles de dosages.

Dosages par étalonnage

Il s'agit de déterminer une concentration par une méthode non destructive, basée sur la mesure d'une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de la solution. La relation entre la valeur de la grandeur et la concentration de la solution est affine, voire linéaire. On utilise alors dans un premier des solutions de concentrations connues pour construire une droite appelée communément « droite d'étalonnage ». Ces solutions sont généralement obtenues par dilutions successives d'une solution mère de concentration connue. Une fois l'équation de la droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire, il est possible de connaître la concentration d'une solution en lisant sa valeur de la grandeur physique, et en utilisant l'équation de la droite pour en déduire la concentration. Cette stratégie est utilisée pour déterminer la concentration en solution :

- d'une espèce colorée par spectrophotométrie en se basant sur la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \ell C$;
- d'une espèce chirale par polarimétrie en se basant sur la loi de Biot $\alpha = [\alpha]_{\lambda, T} \ell C$;
- (d'une paire de composés ioniques par mesure de la conductivité en se basant sur la loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$) (*moins courant en CPGE*)

Dosages par titrages

Les dosages par titrages mettent en jeu une réaction qui détruit le composé dont on souhaite déterminer la concentration. Leur exploitation repose sur la détermination d'un volume correspond à une situation particulière appelée équivalence. Ce volume peut être déterminé :

- par un changement de couleur si une des espèces intervenant dans l'équation de réaction est colorée, ou si un indicateur coloré a été introduit. Un indicateur coloré est un couple d'espèce de couleurs différentes, dont les proportions dépendent de l'environnement dans lequel il est introduit : pH pour les indicateurs acido-basiques, présence ou non de diode pour l'empois d'amidon / thiodène / iodex, ...
- par un saut de pH si la réaction provoque un changement de pH (cas des réactions acido-basiques le plus souvent) ou un saut de potentiel pour une réaction d'oxydoréduction. Le volume correspondant au saut peut être déterminé par la méthode des tangentes dans le cas d'une courbe présentant un centre de symétrie (au minimum local), ou par la méthode de la dérivée (nécessite suffisamment de points). Dans le cas de la formation ou de la disparition d'un précipité apparaît sur la courbe un point anguleux.
- par une rupture de pente sur le graphique représentant la conductivité (éventuellement corrigée du facteur de dilution) du milieu lorsque la réaction provoque une variation de concentration d'espèces ioniques. Le volume correspondant est déterminé par exploitation des équations des droites de régression linéaire avant et après cette rupture de pente, les points expérimentaux n'ont pas besoin d'être rapprochés autour de ce volume.

Une fois la valeur du volume correspondant à la situation appelée « équivalence » déterminé, il est possible de calculer la valeur de la concentration de la solution étudiée. Soit A la réactif dont on souhaite déterminer la concentration C_A dans une solution dont on a prélevé un volume connu précis (à la pipette jaugée) V_A . La réaction de titrage met en jeu un deuxième réactif, B, dont la solution de concentration C_B connue est initialement présente dans une burette graduée. Le titrage consiste à verser progressivement la solution contenant B dans le bécher contenant la solution dont on souhaite connaître la concentration en A, on note V_B le volume versé de solution contenant B. La réaction de titrage a une équation de la forme $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits.

A chaque goutte de solution contenant B versée dans le bécher, le système contenu dans le bécher évolue vers un nouvel état d'équilibre, d'où une variation de grandeurs comme le pH ou le potentiel. Lorsque la quantité de matière versée d'espèce B permet exactement de faire réagir la totalité d'espèce A initialement présente dans le bécher, on appelle cette situation expérimentale « équivalence ». Le volume V_B est alors noté $V_{B,\text{éq}}$, c'est ce volume qui est déterminé par les méthodes énoncées précédemment. On a donc à l'équivalence :

$$\begin{aligned} n_{\text{A initialement présent dans le bécher}} - \alpha \xi_{\text{éq}} &= 0 \\ n_{\text{B versé à l'équivalence}} - \beta \xi_{\text{éq}} &= 0 \end{aligned}$$

On dit alors parfois que « les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques ». Cette relation est le plus souvent écrite sous la forme (relation à l'équivalence) :

$$\frac{n_{\text{A initialement présent dans le bécher}}}{\alpha} = \frac{n_{\text{B versé à l'équivalence}}}{\beta}$$

ou encore :

$$\frac{C_A \times V_A}{\alpha} = \frac{C_B \times V_{B,\text{éq}}}{\beta}$$

Attention ! Retenir cette dernière relation sans y mettre de sens n'a que très peu d'intérêt ! C'est le concept d'équivalence qui est central, la relation doit en découler. Cela vous évitera des questions du type « est-ce que cela change quelque chose si j'ajoute initialement de l'eau distillée dans le bécher ? » ou sa variante « est-ce que V_A est le volume avant ou après ajout d'eau distillée / dilution initiale ? ». Pour bien intérioriser le concept d'équivalence et vous faire réfléchir sur l'impact des dilutions, vous pouvez essayer de dresser un tableau d'avancement ayant comme état initial un système fictif dans lequel les réactifs sont mélangés (le volume $V_{B,\text{éq}}$ est versé) mais ne réagissent pas.