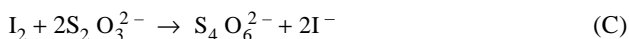
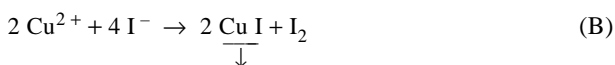
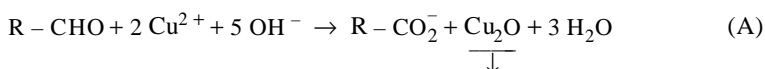


Dosage indirect ? Dosage en retour ?

par Christian PETITFAUX
UFR Sciences - Moulin de la Housse
B.P. 1039 - 51687 Reims Cedex 2

Dans un récent bulletin R. MEYER [1] développe successivement les notions de dosage «direct», «indirect» et «en retour» les définitions données pour ces trois types de titrage sont totalement en accord avec les réponses demandées dans le sujet de l'épreuve écrite de chimie de l'agrégation externe de Sciences Physiques option physique de 1995 [2] (seul le choix entre les deux mots «dosage» ou «titrage» pourrait prêter à discussion [3]). Cependant, ce classement que l'on retrouve d'ailleurs dans de nombreux manuels ne paraît pas bien adapté ni toujours facile à utiliser. Ainsi le titrage des sucres réducteurs contenus dans le champagne (région oblige) selon le protocole [4] : «à une prise d'essai de volume connu, ajouter une quantité connue d'ions Cu^{2+} puis un excès pouvant être approximatif d'iodure de potassium et titrer par une solution de thiosulfate de titre connu» est de quel type ? Les équations des différentes réactions impliquées étant :



Il y a à la fois «retour» si on considère les réactions A et B puis méthode «indirecte» en examinant B et C et pourtant finalement la réaction C est le titrage «direct» de l'iode apparu par les ions thiosulfate. En outre, comment expliquer facilement que la quantité du premier réactif (Cu^{2+}) ajouté à la prise d'essai doit être exactement connue alors qu'il suffit que celle du second réactif (KI) soit en excès ?

L'ambiguïté liée aux termes «indirect» et «en retour» s'accroît encore si l'on envisage maintenant les formules usuelles de calcul du titre inconnu. Comme l'a très bien indiqué R. MEYER dans le cas d'un dosage *indirect* on peut établir et donc utiliser

directement une relation telle que $C_1 V_1 = k C_2 V_2$ alors que pour un dosage *en retour* il est indispensable de passer par une différence de nombre de moles (avec des coefficients numériques fonction de l'exemple considéré) ce qui revient à utiliser une méthode que l'on pourrait considérer comme *indirecte* !

Pour essayer de clarifier ces ambiguïtés, deux présentations sont envisageables selon que l'on privilégie l'aspect expérimental ou que l'on tient compte prioritairement de l'incidence sur l'exploitation des mesures.

1. ASPECT EXPÉRIMENTAL

Il y a alors lieu de bien différencier la phase de substitution (ici réactions A et B) de la réaction de titrage proprement dite (réaction C). Elles sont totalement indépendantes l'une de l'autre et seule la seconde est indispensable.

L'étape éventuelle de substitution correspond au remplacement préliminaire du produit à titrer par un autre plus facile à déterminer car moins volatil, moins toxique, plus réactif... Elle implique une réaction chimique totale et nécessite toujours d'introduire le réactif en excès (en tenant compte évidemment des nombres stœchiométriques de la réaction). Deux cas sont alors à distinguer selon que l'on va déterminer par différence la quantité de réactif ayant réagi (cas des ions Cu^{2+}) ou directement la quantité du nouveau produit apparu (cas de l'iode) la quantité de réactif ajouté devra être, ou non, exactement connue. Cette partie, préparatoire en quelque sorte au dosage proprement dit fait appel à des réactions chimiques assez variées et demande généralement un minimum de connaissances dans le domaine de la chimie des solutions. Enfin, elle est réalisée directement dans le récipient contenant la prise d'essai de l'échantillon à titrer.

Le titrage proprement dit correspond à une autre réaction chimique totale. Il est alors nécessaire de disposer d'un test de fin de réaction pour déterminer (généralement à l'aide d'une burette) le volume exact de la solution de réactif titrant, donc de titre connu, correspondant à l'équivalence (c'est-à-dire aux proportions stœchiométriques). Cette étape est beaucoup plus systématique et peut assez souvent se ramener à quelques grands types de titrage (iodométrie, manganimétrie, ...). En outre elle peut être automatisée.

2. ASPECT EXPLOITATION DES MESURES

Le but d'un titrage est de déterminer le plus exactement possible la teneur d'un échantillon (et aussi l'erreur absolue sur cette valeur numérique) ce qui nécessite d'utiliser les quantités de réactifs exactement connues. Ce titrage peut être soit direct soit par différence.

Le titrage direct implique une seule réaction chimique, il est identique au titrage proprement dit précédemment décrit.

Le titrage par différence, appelé ainsi pour rappeler que l'exploitation des mesures contiendra obligatoirement une différence de quantités de produits chimiques, correspond expérimentalement à la détermination de l'excès d'un réactif introduit en quantité rigoureusement connue (ici Cu^{2+}). Ce type de titrage implique généralement* deux réactions chimiques différentes (ici réactions A et C).

Un tel titrage peut être précédé par une étape de substitution (réaction B par exemple). Le réactif doit toujours être introduit en excès mais sa quantité exacte n'intervient pas lors de l'exploitation des mesures. Une telle substitution peut concerner soit, le plus souvent, le produit à titrer, soit, comme c'est le cas dans notre exemple, l'excès de réactif (Cu^{2+}) à évaluer lors d'un dosage par différence.

3. EN CONCLUSION

Cette seconde présentation paraît sensiblement plus claire. Dans un titrage (direct ou par différence) les quantités de chacun des produits mis en jeu doivent être exactement connues car elles sont toutes utilisées lors de l'exploitation des mesures.

Par contre, dans une éventuelle étape préliminaire de substitution il suffira que le produit ajouté soit en excès, il n'est pas nécessaire de connaître exactement la quantité utilisée. La terminologie introduite «par différence» et «après substitution» est en outre plus implicite que «en retour» ou «indirect». Ainsi le protocole décrit ici pour le titrage des sucres réducteurs est celui d'un titrage par différence, l'excès de réactif étant déterminé après substitution.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MEYER - B.U.P. n° 785, mai 1996, p. 1133.
- [2] B.U.P. n° 784, avril 1996, cahier n° 2 (énoncés) p. 22 et cahier n° 3 (corrigés) p. 18.
- [3] C. PATOZ - *Analisis*, 1989, 17 (5), p. 290.
- [4] J. RIBEREAU-GAYON, E. PEYNAUD, P. SUDRAUD et P. RIBEREAU-GAYON : «*Sciences et techniques du vin*», tome 1 : Analyses et contrôles des vins, 1982, p. 313

* Le titrage en retour serait alors le cas particulier où il y a une seule réaction chimique à considérer par exemple titrage d'une solution de Mg^{2+} en présence d'un excès connu d'EDTA par addition progressive d'une autre solution de Mg^{2+} de titre connu.