Différents types de dosages

Détermination de la concentration d'un réactif par dosage et du rendement d'une réaction

par René MEYER
Chimie CAPES - Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex

Les nouveaux programmes de première et terminale font appel à des dosages particuliers tels que le dosage en retour, ou le dosage indirect (l'échantillon à doser est transformé en un produit C. Le produit C est alors dosé par un réactif).

La formule $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ présente deux inconvénients : elle ne s'applique qu'aux réactions où les nombres stœchiométriques sont égaux à un. Le calcul de la concentration dans des dosages plus compliqués est mal aisé, et c'est pourquoi, nous présentons une méthode générale qui s'applique à tous les cas de dosage aussi bien qu'au calcul de rendement.

1. RELATION ENTRE n_A ET n_B

a, b, c, d sont les coefficients **stœchiométriques** des réactifs A et B et des produits C et D.

Soit n_A la quantité de matière de A (en moles) qui réagit de façon stœchiométrique avec la quantité n_B de **B**, quelle relation y a-t-il entre n_A et n_B ?

a A	+	b B	$\rightarrow$	c C	+	d D
n_A	?	$\mathbf{n_B}$				

Réponse

Pour a moles de A, il faut b moles de B.

Pour 1 mole de A, il faut $\frac{b}{a}$ moles de B.

Pour n_A moles de A, il faut $\frac{\mathbf{n_A \cdot b}}{\mathbf{a}}$ moles de B

donc : $\frac{n_A \cdot b}{a} = n_B$ et $\mathbf{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}}$ (1)

Si l'on souhaite maintenant connaître la quantité stœchiométrique de C qui se forme à partir de la quantité n_A de A, un raisonnement tout à fait analogue montre que :

$$\mathbf{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}} \quad (2)$$

Pour déterminer la concentration d'un réactif par dosage, il suffit de connaître deux relations : la relation (2) qui est plus générale que (1) et la relation (3).

2. DOSAGE DIRECT DE A PAR B

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

On veut doser A par B :

$$\mathbf{n = C \cdot V} \quad (3)$$

$$\mathbf{\frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}} \quad (4)$$

$$\mathbf{C_A \cdot V_A = \frac{a}{b} C_B \cdot V_B} \quad (5)$$

Les relations (4) et (5) ne sont que des variantes de la relation (1).

Remarque sur le problème du dosage direct des polyacides et des polybases

L'équation bilan $H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ pour laquelle apparaît les coefficients stœchiométriques facilite l'utilisation de la formule (2) et évite les erreurs. Cependant elle ne traduit pas la réalité

chimique $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\ H_2O$. Malgré tout, dans ce cas particulier, je serais favorable à l'utilisation de l'équation bilan.

Toute méthode de dosage qui n'est pas directe est nécessairement une méthode indirecte. Quelle différence y a-t-il entre un dosage «indirect» et un dosage en «retour» ?

Dosage en retour : A + B (en excès) → C l'excès de B est dosé par un réactif G.
Dans ce cas, la quantité de B doit être connue avec précision.
C'est la définition consacrée qu'en donne G. CHARLOT [1].

Dosage indirect : A + B (en excès) → C et C est dosé par un réactif G.
Quelque soit l'excès de B, la quantité de C ne dépend que de celle de A.

G. CHARLOT [1] appelle ce dosage «dosage par déplacement».
M. BERNARD et F. BUSNOT [2] parlent de dosage direct, indirect et en retour.
Pour les Anglo-saxons [3] le dosage par déplacement a une autre signification : ainsi le dosage de l'acétate de sodium par l'acide chlorhydrique est pour eux un dosage par déplacement.
Nous préférons de loin l'appellation de «dosage indirect».
J. MESPLEDE [4], le jury de l'agrégation de physique dans son corrigé de l'épreuve de juin 1995 et les enseignants du CAPES et des agrégations de chimie et de physique de Toulouse, indépendamment les uns des autres, ont retenu «dosage indirect».

Dans un dosage indirect, la quantité de réactif en excès peut être **inconnue**.
Dans un dosage en retour, la quantité de réactif en excès doit être **connue avec précision**.

3. DOSAGE INDIRECT

On ne peut doser A directement. On le transforme en un produit C, qui est ensuite dosé directement par un réactif G.

Exemple : dosage des ions iodates IO_3^- par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

IO_3^-, en présence de I^- et en milieu acide, est transformé en diiode suivant la réaction (6) ci-dessous :

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O \qquad (6)$$

Le diiode formé est dosé par les ions thiosulfate suivant la réaction (7) :

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (7)$$

Relation entre $n_{IO_3^-}$ et $n_{S_2O_3^{2-}}$ puis entre $C_{IO_3^-}$ et $V_{S_2O_3^{2-}}$ dont on connaît la concentration $C_{S_2O_3^{2-}}$. D'après la relation (2) :

$$\frac{n_{IO_3^-}}{1} = \frac{n_{I_2}}{3} \quad (6)$$

$$\frac{n_{I_2}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \quad (7)$$

$$\rightarrow \qquad \mathbf{6\ n_{IO_3^-} = n_{S_2O_3^{2-}}}$$

$$n = C \cdot V$$

$$\mathbf{6 \cdot V_{IO_3^-} \times C_{IO_3^-} = V_{S_2O_3^{2-}} \times C_{S_2O_3^{2-}}}$$

↑		↑	↑
prise d'essai		descente de burette	concentration connue

4. DOSAGE EN RETOUR

Le principe est un peu différent.
A réagit directement avec B, mais disons pour simplifier qu'il est difficile d'observer le point d'équivalence. On met alors B en excès et l'excès de B est dosé par un autre réactif G.

Exemple : l'éthanol réagit avec les ions dichromate en excès. L'excès d'ions dichromate est dosé par des ions Fe^{2+} (5).

On introduit une quantité connue d'ions $Cr_2O_7^{2-}$. Une quantité $n_{1_{Cr_2O_7^{2-}}}$ réagit avec l'éthanol, l'excès $n_{2\ Cr_2O_7^{2-}}$ est dosé par les ions Fe^{2+}.

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = n_{1_{Cr_2O_7^{2-}}} + n_{2_{Cr_2O_7^{2-}}}$$

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 3\ CH_3CH_2OH + 16\ H_3O^+ \rightarrow 3\ CH_3COOH + 4\ Cr^{3+} + 27\ H_2O$$

$$\frac{n_{1_{Cr_2O_7^{2-}}}}{2} = \frac{n_{CH_3CH_2OH}}{3} \qquad n_{1_{Cr_2O_7^{2-}}} = \frac{2}{3}\, n_{CH_3CH_2OH}$$

L'excès d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ est dosé par des ions Fe^{2+}.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H_3O^+ \rightarrow 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 21\ H_2O$$

$$\frac{n_{2_{Cr_2O_7^{2-}}}}{1} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{6}$$

$$n_{1_{Cr_2O_7^{2-}}} + n_{2_{Cr_2O_7^{2-}}} = n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{2\ n_{CH_3CH_2OH}}{3} + \frac{n_{Fe^{2+}}}{6}$$

$$\frac{3}{2}\, n_{Cr_2O_7^{2-}} - \frac{n_{Fe^{2+}}}{6} \times \frac{3}{2} = n_{CH_3CH_2OH}$$

$$\mathbf{\frac{3}{2}\, C_{Cr_2O_7^{2-}} \times V_{Cr_2O_7^{2-}} - \frac{1}{4}\, C_{Fe} \cdot V_{Fe} = C_{CH_3CH_2OH} \times V_{CH_3CH_2OH}}$$

5. CALCUL D'UN RENDEMENT

Ce paragraphe est indépendant des dosages mais fait aussi appel à la relation entre n_A/a, n_B/b et n_C/c.

Pour calculer un rendement, il faut savoir si les réactifs sont dans des proportions stœchiométriques ou pas. On raisonne toujours par rapport au réactif en défaut :

$$a\ A\ +\ b\ B\ \rightarrow\ c\ C + d\ D$$

Nous n'avons besoin que de la relation (2) :

$$\mathbf{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}} \qquad (2)$$

Si $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$ A et B sont en proportions stœchiométriques.

Si $\frac{n_A}{a} > \frac{n_B}{b}$ B est en défaut par rapport à A.

Si $\frac{n_A}{a} < \frac{n_B}{b}$ c'est A qui est en défaut.

Pour calculer le rendement du produit C par exemple :

$$\text{Rendement} = \text{Rdt} = \frac{n_{\text{expérimental}}}{n_{\text{théorique}}}$$

Si A est le réactif en défaut, toujours d'après la relation (2) :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_{C\ \text{théorique}}}{c}$$

$$\text{Rdt} = \frac{n_{C\ exp}}{n_{C\ th}} = \frac{\frac{n_{C\ exp}}{c}}{\frac{n_{C\ th}}{c}} = \frac{\frac{n_{C\ exp}}{c}}{\frac{n_A}{a}}$$

A est le réactif mis en défaut. $\mathbf{Rdt} = \dfrac{\frac{\mathbf{n_{C\ exp}}}{\mathbf{c}}}{\frac{\mathbf{n_A}}{\mathbf{a}}}$

La relation entre n_A/a, n_B/b et n_C/c a le mérite d'être simple, facile à utiliser et générale.

Dosage : $\mathbf{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}}$ **(2)**

Réactif en défaut (A par exemple) : $\mathbf{\frac{n_A}{a} < \frac{n_B}{b}}$

Rendement $= \dfrac{\frac{\mathbf{n_{C\ exp}}}{\mathbf{c}}}{\frac{\mathbf{n_A}}{\mathbf{a}}}$

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. CHARLOT : *«Chimie Analytique Quantitative»*, p. 133, Masson éditeur (1974).

[2] M. BERNARD et F. BUSNOT : *«Usuel de chimie générale et minérale»*, p. 248, Dunod éditeur (1984).

[3] J. BASSET, R.C. DENNEY, G.H. JEFFERY and J. MENDHAM : *«Vogel's text book of quantitative chemical analysis»* (fifth edition), p. 278, Langman éditeur (1989).

[4] J. MESPLEDE : *«Problèmes de Chimie CAPES et Agrégation de Physique 1989 - 1995»*, p. 332, Breal éditeur.

[5] F. GILLES, B.U.P. n° 684, 1986, p. 849.