

# LC06 - Dosages (Lycée)

Clément (de la Salle et Colléaux )

18 juin 2020

## Niveau : TS

## Bibliographie

↻ <i>Physique-Chimie TS 2012</i> , <b>Hachette</b>	→	La base du cours
↻ <i>Physique-Chimie 1ere S</i> , <b>Duruphty</b>	→	Pareil avec manip's différentes
↻ <i>TS</i> , <b>JFLM</b>	→	Pour le dosage du Dakin
↻ <i>Physique-Chimie TS 2012</i> , <b>Bordas</b>	→	
↻ <i>Techniques expérimentales en Chimie</i> , <b>BCEMQ</b>	→	5 chapitres
↻ de super animations !	→	
↻ titrage colorimétrique	→	
↻ titrage conductimétrique	→	
↻ titrage pH-métrique	→	
↻ Hachette Première pour le dosage par étalonnage	→	
↻ Petit site qui régale	→	Petite animation pour comprendre l'étalonnage.

## Prérequis

- Loi de BEER-LAMBERT
- Conductivité
- Réactions acide-base

## Expériences



## Programme

- Titrage colorimétrique en 1ère (BEER-LAMBERT)
- "Contrôle de la qualité par dosage" est un chapitre de TS (chap. 18 p.463, Hachette)

## Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Dosage par étalonnage</b>	<b>2</b>
1.1 Spectrophotométrie . . . . .	3
1.2 Conductimétrie . . . . .	6
<b>2 Dosage par titrage</b>	<b>6</b>
2.1 Principe . . . . .	6
2.2 Titrage par pH-métrie . . . . .	8
2.3 Titrage colorimétrique . . . . .	9
2.4 Titrage conductimétrique . . . . .	10

## Introduction

Niveau Lycée donc bien dire "concentration molaire" et pas juste "concentration", toutes ces petites conneries dans le genre

En chimie, les espèces utilisées sont choisies pour leur effet sur un produit (colorant, conservateur, principe actif dans un médicament...) mais il est très souvent très important de savoir la quantité nécessaire (dans le cas d'un médicament, il peut être dangereux si le principe actif est trop concentré et inefficace dans le cas opposé). Il est donc nécessaire de mesurer la concentration en une espèce, afin de contrôler que le produit est bien celui attendu.

Pour mesurer des concentrations en chimie, il y a deux différentes manières de procéder : soit par étalonnage, soit par titrage.

### Définition : Dosage

De manière générale, un **dosage** est le processus de mesure d'une concentration .

### Carte mentale

On peut situer le problème avec deux blocs : la concentration (non-mesurable, que l'on cherche à déterminer), et les grandeurs mesurables (absorbance, conductivité, pH...) que l'on va devoir lier à la concentration.

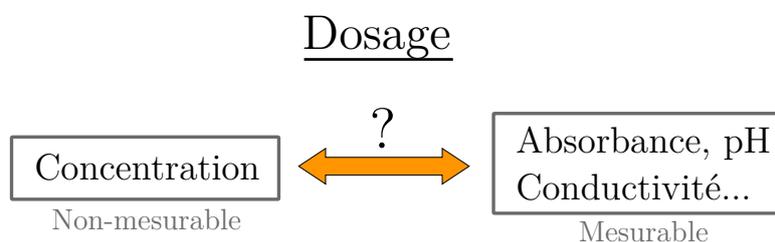


FIGURE 1 – Carte mentale

## 1 Dosage par étalonnage

🔗 *Hachette, p.464*

### But

On peut retrouver une concentration en comparant l'échantillon à des témoins

### Définition : Dosage par étalonnage

Le dosage par étalonnage est une méthode de mesure de concentration en comparant une propriété physico-chimique mesurable (absorbance, conductivité...) de la solution à celle de solutions connues et étalonnées..

C'est une méthode **non-destructrice**

## 1.1 Spectrophotométrie

### NB

Le Hachette 2012 le fait avec le colorant du sirop de menthe (bleu de patenté) mais Duruphty et JFLM font le dosage du Dakin... À voir ce qu'on préfère, là j'ai juste le Hachette sous les yeux.

### Manip' : Visualisation

Prendre 5 ou 6 tubes à essai et les remplir par des solutions aqueuses de bleu de patenté de concentrations croissantes. Se servir un verre de sirop de menthe à côté. À dire :

- La couleur est due à la présence d'un colorant : le bleu de patenté (E131). Dire qu'un verre de sirop, c'est donc une solution de bleu de patenté (entre autre)
- On sent bien que plus on dilue, moins la solution est colorée : loi de BEER-LAMBERT
- En plaçant le verre à côté des tubes à essai, on peut, en comparant les couleurs, encadrer la concentration... Maintenant on veut quelque chose de plus quantitatif!

La couleur c'est lié à l'absorbance toi-même tu sais. Par exemple ici c'est bleu / vert, donc ça absorbe dans le rouge (630 nm)... Attention cependant, le sirop de menthe contient aussi du jaune tartrazine (E102) qui est ... JAUNE oui bravo!

### Version confinement

Je le fais en rouge parce que ça correspond à la couleur utilisée dans le site dont on se sert plus tard.

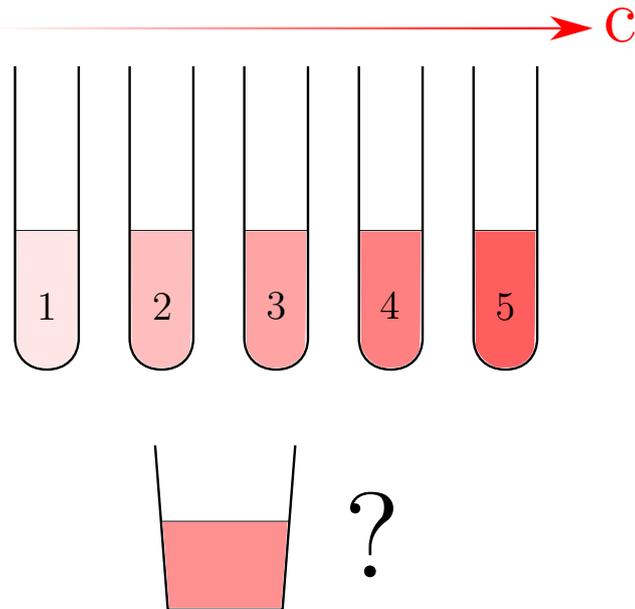


FIGURE 1.1 – On peut deviner que la concentration en sirop dans le verre est comprise entre celle des tubes 3 et 4, mais l’oeil humain n’est pas assez précis pour en dire plus.

On peut relier concentration et absorbance avec la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = kC$$

La version avec  $\epsilon$  n’a pas l’air d’être au programme...

### Expérience : Dosage du bleu de patenté

🔗 Hachette 2012

⌚ 5 min

**Préparation (ou pas !)** : Faire le spectre du sirop de menthe en entier. On observe deux pics : l’un plus piqué à 630 nm (bleu de patenté) et l’autre à 430 nm (jaune tartrazine). On peut même ajouter à cette courbe celles des deux colorants isolés.

**En live** : Évidemment on a fait l’étalonnage pendant la préparation, et là on mesure juste un le point etc.

**NB** : on peut remplacer par dosage du Dakin 🔗 *JFLM, p.468*

### Expérience : Version confinement

🔗 No need

⌚ 1  $\mu$ s

Aller ici :

[https://phet.colorado.edu/sims/html/beers-law-lab/latest/beers-law-lab\\_fr.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/beers-law-lab/latest/beers-law-lab_fr.html)

Choisir une longueur de cuve maximale et se placer à la longueur d’onde d’absorption maximale. Pour différentes valeurs de concentration, relever l’absorbance (étalonnage). Ensuite placer la règle devant le cadran qui indique la concentration (pour ne pas tricher lol) et choisir une concentration random. Mesurer  $A$  et vérifier la valeur de la concentration déduite en retirant la règle!

## Principe

Pour doser avec cette méthode :

1. Il faut d'abord construire la courbe d'étalonnage (ici une droite d'étalonnage) : on connaît  $C$ , on mesure  $A$ .
2. On place le point sur la courbe : on mesure  $A$ , on en déduit  $C$

## Spectrophotomètre

On peut également toucher un mot sur le fonctionnement de cette boîte magique... Le but est de comparer l'intensité d'un rayon lumineux avant et après avoir traversé la cuve à une longueur d'onde donnée :

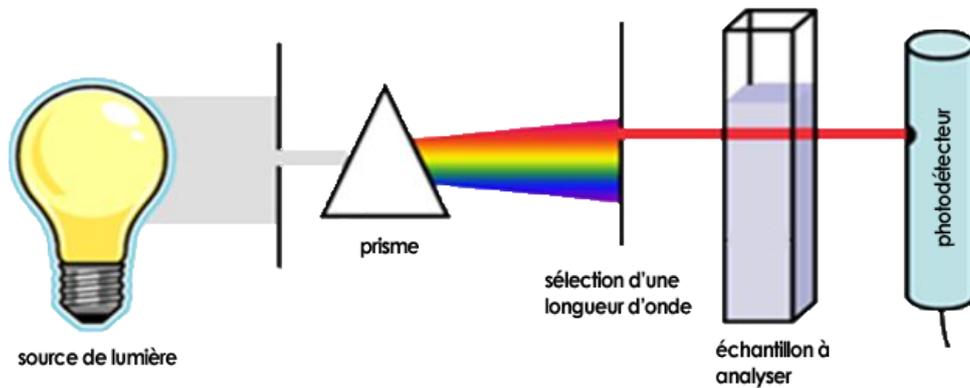


FIGURE 1.2 – La lumière est filtrée, pour ne garder qu'une longueur d'onde (une bande plutôt...), puis elle traverse la cuve et on détecte de combien l'intensité a diminué.

L'absorbance est alors définie comme

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

C'est un nombre sans dimension, positif qui s'annule si le rayon n'est pas absorbé. Notons que si l'absorbance est trop élevée, le spectro a de grandes chances de déconner... Si elle est trop faible, les incertitudes sont plus grandes que la valeur lue ! Considérons que la valeur est bonne si  $A \in [0.05, 2]$

## BEER-LAMBERT

Cette loi n'est valable que dans certaines conditions :

- Pas d'impuretés (solution limpide)
- Pas de particules photoluminescentes
- Faibles absorbances (loi linéaire donc ça cache une approximation...)

Globalement ça se voit à l'œil à l'avance si on a le droit de mesurer  $A$ .

On remarque au passage, que l'expérience valide cette loi !

C'est cool mais on peut pas toujours mesurer une absorbance... Genre si je veux doser du sel dans l'eau, globalement la solution a la même gueule.

## 1.2 Conductimétrie

Il existe d'autres types de dosage par étalonnage et voici un nouvel exemple. Le principe est exactement le même, mais cette fois-ci, la grandeur physico-chimique mesurée est la conductivité de la solution.

Il existe également une loi qui ressemble à BEER-LAMBERT, qui lie la conductivité d'une solution à la concentration molaire en soluté. La loi de KOHLRAUSCH :

$$\sigma = \lambda C$$

On procède donc exactement de la même manière pour remonter à la concentration cherchée.

### Dosage par étalonnage

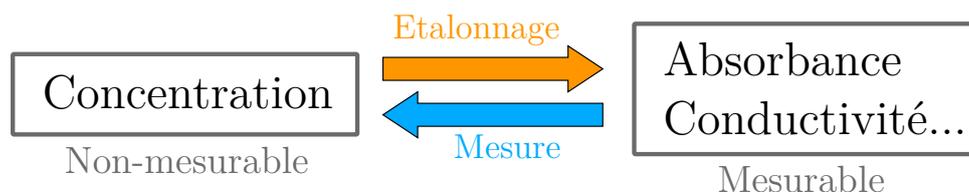


FIGURE 1.3 – Petit récap de la méthode du dosage par étalonnage

## 2 Dosage par titrage

### 2.1 Principe

#### Définition : Titrage

Un **titrage** est une technique de dosage mettant en jeu une/ou plusieurs réactions chimiques consommant l'espèce à doser, c'est donc une **méthode destructive**.

Les réactions, dites de support, doivent être quantitatives, uniques et rapides.

#### But

Pour un titrage direct, l'idée est de déterminer la quantité de matière de l'espèce à doser, dite espèce titrée, en la faisant réagir avec une autre espèce, dite espèce titrante, et en observant l'évolution d'une grandeur physico-chimique.

Lorsque l'on mélange l'acide acétique, ou acide éthanóïque acide faible de Bronsted intervenant dans le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $\text{pK}_a=4.76$  à 25 C, avec de la soude ( $\text{HO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$ ) donc  $\text{HO}^-_{(aq)}$ , il y a une réaction acide base qui consomme notamment l'acide acétique :

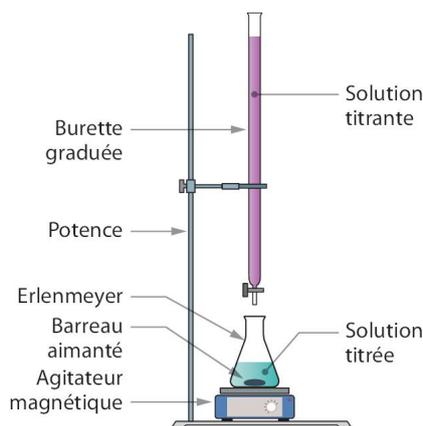
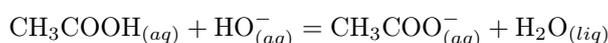


FIGURE 2.1 – **Montage d'un titrage random** - Mettre en parallèle avec celui sur la paillasse. Insister sur le rôle de la burette graduée qui nous permet de savoir avec précision le volume de solution titrante versée.



on peut notamment vérifier que cette réaction est quantitative en calculant sa constante de réaction :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(aq)}]}{[\text{HO}^-]_{(aq)} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{(aq)}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{(aq)} [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{[\text{HO}^-]_{(aq)} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{(aq)} [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9.24} \gg 1$$

la constante de réaction est grande devant 1 et au vu des faibles concentrations initiales on a  $Q \ll K$ , la réaction est donc quantitative. Si c'est borderline niveau programme, juste dire qu'une réaction entre un acide de  $\text{pK}_a = 4.76$  et d'une base forte à  $\text{pK}_a = 14$ , bah c'est quantitatif.

Voyons quel renseignement nous apporte la quantitativité de cette réaction. Cela nous apprend que, au vu de la stoechiométrie 1 :1, lorsqu'on a introduit 1 mole de  $\text{HO}^-_{(aq)}$ , alors 1 mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  aura réagi (bon les  $_{(aq)}$  ça me gonfle donc j'arrête mais en vrai faut pas!). Ainsi, quand le réactif à doser,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , aura été entièrement consommé, on connaîtra son nombre initial de mole, comme égal au nombre de moles de  $\text{HO}^-$  versé, connu avec précision grâce à la burette.

Cette situation est nommée **point d'équivalence** :

#### Définition : Point d'équivalence (théorique)

Le point d'équivalence, ou simplement équivalence, est le point théorique pour lequel les réactifs ont été introduits en quantités stoechiométrique, le réactif titré est alors entièrement consommé.

Dans cet exemple avec la stoechiométrie 1 :1, cela signifie qu'au point d'équivalence les quantités de matière des deux réactifs sont égales. Il faut faire attention avec d'autres stoechiométries comme la 2 :1 (titrage du diiode par les ions thiosulfate), il faut prendre le temps de réfléchir ou doit être placé le facteur 2 pour que tout le réactif soit dosé. D'une manière générale, **la réaction de support nous permet de savoir combien de molécules de réactif titrant il faut ajouter par mole de réactif titré.** Allez, je vous spoil l'équation générale :  $\frac{n_0^{\text{titré}}}{\nu_{\text{titré}}} = \frac{n_{\text{eq}}^{\text{titrant}}}{\nu_{\text{titrant}}}$

Il est maintenant clair que la connaissance de la quantité de matière de réactif titrant à rajouter pour atteindre le point d'équivalence nous permet de connaître la quantité de matière du réactif titré.

Connaissant la concentration de la solution titrante, cela demande juste de connaître le volume associé, nommé **volume de fin de titrage**.

#### Définition : Volume de fin de titrage

Le volume de fin de titrage est le volume de solution titrante à rajouter pour atteindre le point d'équivalence.

#### Différence volume fin de titrage / volume à l'équivalence

Le volume à l'équivalence est théorique et le volume de fin de titrage est expérimental, la différence est nommée erreur de titrage et on cherche à la minimiser lors des différentes méthodes présentées. En parler ou pas? Je pense que non c'est du hors-programme, bien faire gaffe à l'oral et dégainer la différence lors de la question qui ne manquera pas d'arriver.

La difficulté lors d'un titrage est de repérer expérimentalement l'équivalence avec précision. Dans la pratique, le volume de réactif titrant versé à l'équivalence est évalué par l'expérimentateur en observant la **modification d'une propriété physico-chimique de la solution** :

- par le suivi d'une grandeur physique qui varie au cours du titrage et qui est fortement modifiée à l'équivalence : pH, potentiel, absorbance...
- par une méthode colorimétrique : un des réactifs ou produits est coloré ou un indicateur coloré est ajouté à la solution

*Voyons maintenant des méthodes de mesure du volume de fin de titrage qui permettront de mener le calcul de la concentration du réactif titré.*

## 2.2 Titrage par pH-métrie

C'est la méthode que l'on utilise dans l'exemple de dosage de l'acide acétique. On mesure le pH de la solution au fur et à mesure que l'on ajoute la base. Faire l'expérience avant et discuter de la courbe après. Notons  $C_a$  la concentration en acide (à déterminer) et  $C_b$  celle en base (connue très précisément)

De façon générale, on utilise cette méthode seulement lorsque la réaction en jeu est une réaction acide-base.

#### Expérience : Titrage de l'acide acétique dans le vinaigre

✍ Bordas

⌚ 3 min

On titre la solution de vinaigre, qu'on assimile à de l'acide acétique, par une solution de soude, qui est une base forte. Dire pendant la manip :

- Donner les valeurs des concentrations
- On ajoute une base dans un acide donc le pH va... AUGMENTER bravo!
- On connaît  $C_b$  très précisément et pour  $C_a$ , on sait à quoi s'attendre à peu près... On s'attend donc à une valeur  $V_{fin} \sim ???$  pour le volume de fin de titrage. On va donc ralentir, parce qu'il risque de se passer quelque chose...

Le point de fin de titrage est repéré avec la méthode de la dérivée ou des doubles tangentes.

### Expérience : Version confinement

✍ azerty

☹ uiop

Sur dozzaqueux, faire apparaître l'évolution du pH. Extraire et ouvrir avec Regressi pour utiliser la méthode des tangentes.

Il existe aussi une autre méthode : méthode de la dérivée. Si on trace la dérivée  $dpH/dV$ , on remarque l'existence d'un pic, là où la courbe augmente brusquement... S'attendre évidemment si on fait ça, à quelques questions sur la dérivation numérique.

À l'équivalence, on a

$$\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})_{ini}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{ajoutee}}{1}$$

D'où

$$C_a = \frac{V_{fin}}{V_{tot}} C_b$$

Donner la valeur, l'incertitude et **daber**.

### Incertitudes

Elles proviennent essentiellement du volume  $V_{fin}$ , notamment l'incertitude sur la goutte (celle de la burette est négligeable). On suppose que le labo fournit une base de concentration  $C_b$  connue très précisément.

## 2.3 Titrage colorimétrique

C'est une variante de la pH-métrie... Elle s'utilise également lorsque la réaction est une réaction acide-base. Le but est de se servir du saut de pH important : en ajoutant un composé appelé **indicateur coloré**, on peut repérer visuellement la fin du titrage par changement de couleur.

### Indicateur coloré

Il s'agit d'une espèce qui possède une certaine couleur en milieu acide et une autre couleur en milieu basique. Le changement de couleur se fait de façon continue sur une bande appelée zone de virage.

### Choix de l'indicateur coloré

Il faut que l'équivalence soit dans l'intervalle de virage mais aussi que le volume versé pour parcourir l'intégralité de l'intervalle soit le plus faible possible afin d'éliminer au maximum le biais que cela introduirait.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	$pK_a$	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	3,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,9	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	8,5	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	$\approx 11$	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,8 – 14,0	12,6	Jaune

FIGURE 2.2 – Différents indicateurs colorés - On remarque que c'est la Phénolphthaléine qu'il convient d'utiliser ici.

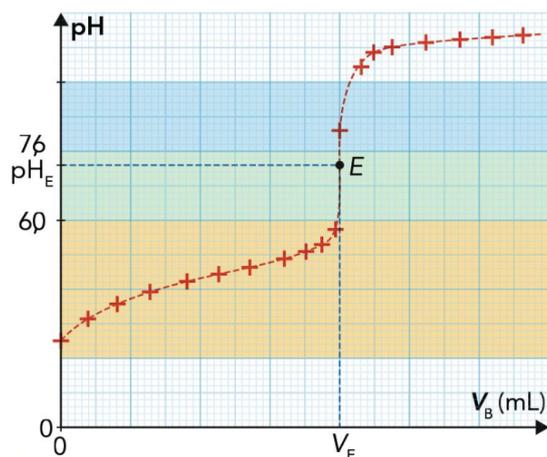


FIGURE 2.3 – Ici, le bleu de bromothymol... On peut aussi dessiner ce graphe au tableau et le faire pour la phénolphthaléine qu'on utilise dans cette leçon.

### Expérience : Titrage colorimétrique de l'acide acétique

☞ Notre te-tê

☹ Rapide

Refaire le même titrage dans les mêmes conditions mais cette fois ci juste avec la phénolphthaléine et montrer qu'on obtient le même volume de fin de titrage.

## 2.4 Titration conductimétrique

Ici, on mesure la conductivité en fonction du volume de base ajouté. De même que pour le pH, on remarque qu'à l'équivalence il y a un changement de comportement. Sauf qu'ici, pas de hausse ou de diminution brutale, simplement, la pente se casse au point d'équivalence.

Cette brisure de pente témoigne de la disparition d'une espèce au profit d'une autre, c'est donc bien l'équivalence en sens définit plus haut.

La méthode pour trouver le point de fin de titrage, est de modéliser les deux parties de la courbes par des droites et de trouver où elles se croisent.

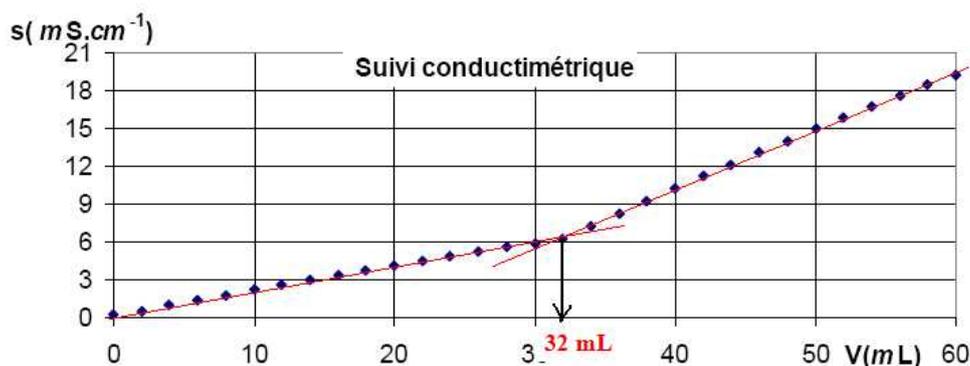


FIGURE 2.4 – Exemple de titrage de l’ammonique par de l’acide chlorydrique

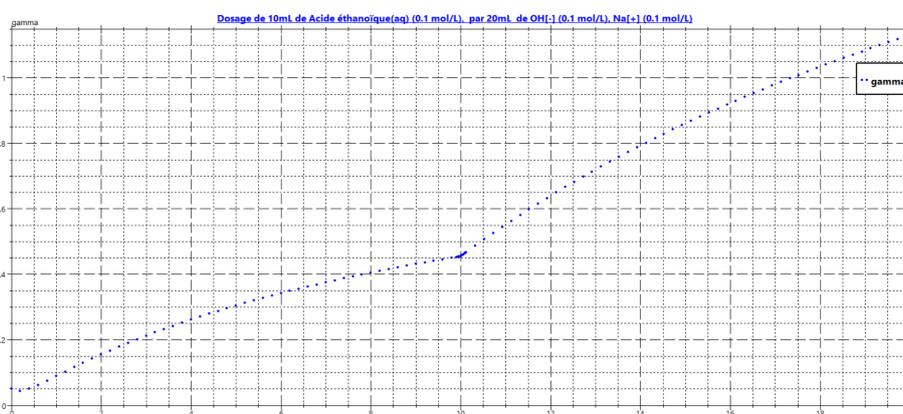


FIGURE 2.5 – Simulation par Dozzaqueux - C’est pas vraiment des droites...

La conductivité, s’exprime de manière plus générale que dans la première partie ainsi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

On somme sur les ions présents dans la solution... Ainsi, avant l’équivalence, on a dans la solutions les ions suivants :  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ,  $\text{Na}^+$  en effet, même si  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$  n’intervient pas dans la réaction, il est quand-même présent donc agit sur la conductivité.

$$\sigma = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_b V}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_b V}{V_{\text{tot}}}$$

Et après l’équivalence, la quantité de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , est fixée mais en continue à ajouter des ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$ . La conductivité s’écrit donc

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] \\ \sigma &= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_b V_{\text{eq}}}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C_b (V - V_{\text{eq}})}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_b V}{V_{\text{tot}}} \end{aligned}$$

On a donc bien dans chaque cas des relations affines entre  $\sigma$  et  $V$ ... On s’arrête là pour le niveau Lycée je pense, mais en vrai évidemment, il faut multiplier  $\sigma$  par  $V_{\text{tot}} = V_0 + V$  pour avoir une vraie relation linéaire.

## Questions

Dosage du nitrate ?  
Acide-base

**Dégardation de l'eau de Dakin ?**

RedOx avec l'eau

**Fonctionnement de l'eau de Dakin en tant qu'antiseptique ?**

**C'est quoi l'ion utile dans l'eau de Dakin ?**

Ions hypochlorites. Le permanganate de potassium sert à éviter leur vieillissement.

**Pourquoi ça marche plus à haute concentration Beer-Lambert ?**

Linéaire dans le cas de faibles variations.

**Critère pour réaction totale ?**

Comparer avec incertitude sur volume à l'équivalence