

LC6 : Dosages

Niveau: Lycée (Tle S)

Pré-requis:

- Réaction chimique (équilibre chimique, tableau d'avancement, acide/base, ox/red)
- Conductimétrie, pH-métrie, indicateurs colorés, spectrophotométrie
- Calculs incertitudes

Bibliographie :

-Micromega Physique-Chimie Tle S enseignement spécifique, éd. 2012

-J'intègre PCSI Chimie, DUNOD

-Physique-Chimie Tle S enseignement spécifique. Hachette

https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC07_dosages/LC7_Dosages.pdf

Introduction:

Depuis des siècles, l'Homme utilise des substances chimiques à des fins domestiques, industrielles ou curatives. Ces substances ont des propriétés physico-chimiques connues ou inconnues, et contiennent des molécules en quantité contrôlée. Il peut être cependant dangereux d'utiliser certains produits de façons abondante (concentration limite en principe actif d'un médicament). Le but ici est alors de proposer des méthodes d'analyse chimique quantitative, pour cela on réalise un dosage, pour déterminer avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique donnée en solution. Les dosages sont utilisés dans le domaine de la santé (médicaments), de l'environnement (toxicologie) et du contrôle de qualité. Il existe deux grands types de dosages :

- par étalonnage
- par titrage

I - Dosages par étalonnage

1) Principe

Ici on détermine la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution contenant cette espèce à la même grandeur mesurée sur des solutions étalons. On utilise alors une loi reliant : propriété physique \Leftrightarrow concentration de l'espèce.

2) Spectrophotométrie

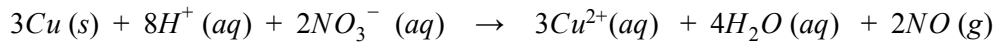
Le dosage spectrophotométrique utilise l'absorption de la lumière à travers une solution pour déterminer la concentration des espèces chimiques la constituant, pour cela on compare l'absorbance de la solution à concentration inconnue avec l'absorbance de solutions étalons de concentrations connues.

On propose ici de mesurer la quantité de cuivre dans une pièce de 5 centimes d'euros (ces pièces sont faites d'acier recouvert d'une couche de cuivre). Pour cela, nous allons utiliser la loi linéaire de Beer-Lambert en milieu dilué : $A = \epsilon cl$.

Cette formule est utile lorsque nous avons des espèces colorées (notamment une seule absorbant à une longueur d'onde précise).

→ Protocole expérimental

On prépare une solution d'ions Cu^{2+} faisant réagir une pièce de 5cts avec de l'acide nitrique suivant la réaction :



On note la présence de monoxyde d'azote, qui est un gaz très peu soluble → manipulation sous hotte..

- Faire le blanc du spectro
- On dépose une pièce de 5ct dans un erlenmeyer sous hotte et on met en fonctionnement la ventilation
- Equipé d'EPI, verser dans l'erlenmeyer 20mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 7,0 \text{ mol/L}$.
- Récupérer la solution une fois la pièce oxydée. Transférer cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée
- Placer la fiole dans le spectro et mesurer l'absorbance à 800 nm

→ 800 nm car c'est la longueur d'onde du max d'absorption des ions cuivre (couleur complémentaire à la solution).

→ Résultats et exploitations

On considère la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration des ions de cuivre (ou de la masse de cuivre dans l'échantillon):

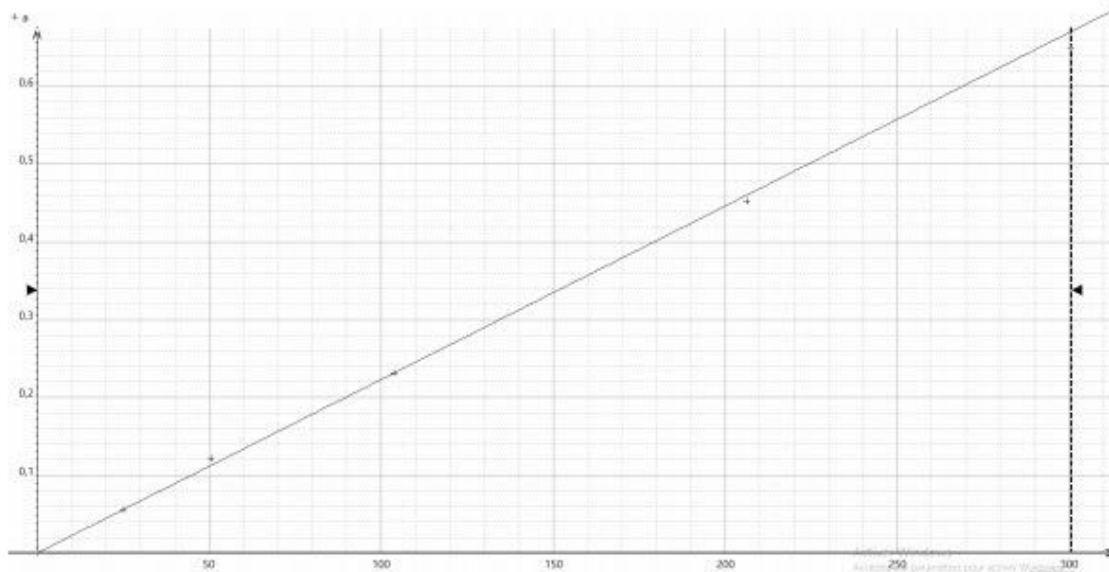


Figure 7 – Absorption en fonction de la masse de l'échantillon de cuivre

La courbe d'étalonnage est tracé à partir de solution en ions cuivre à concentration connue.

On mesure ensuite l'absorbance de notre solution, le spectro nous donne une absorbance de 0.575 pour l'échantillon avec la pièce. En utilisant la courbe d'étalonnage, on a donc une masse de cuivre $m_{\text{Cu}} = 261 \text{ mg}$ dans une pièce de cuivre. Une pièce de 5 centimes pèse 393 mg, il y a donc 66,4% du cuivre dans une pièce.

Cependant toutes les solutions ne sont pas colorées : comment faire dans ce cas ?

3) Conductimétrie

La méthode avec la conductimétrie est adaptée lorsqu'il y a des ions en solutions. Le principe de l'étalonnage est exactement le même que précédemment. Nous pourrions réaliser le dosage par étalonnage conductimétrique du chlore contenu dans le sérum physiologique. Nous utilisons des lois linéaires de manière générale. Ici il s'agit de la loi de Kohlrausch valable dans un milieu dilué (pour éviter les effets "de groupe") :

$$\sigma = \lambda \cdot C$$

La constante de proportionnalité λ est appelée conductivité électrique molaire de la solution. Il s'agit de la loi de migration des ions obtenue en supposant que chaque ion se comporte comme s'il était seul, ce qui suppose que la solution soit suffisamment diluée pour que les interactions entre ions puissent être négligées. On donne souvent dans les tables la conductivité molaire ionique limite λ_i° qui correspond à la conductivité molaire ionique extrapolée pour une dilution infinie.

Conclusion: L'étalonnage est efficace mais lent et nécessite de posséder le produit que l'on souhaite doser. Une méthode différente existe : le titrage

II - Dosages par titrage

1) Principe

Le titrage est une technique mettant en jeu une réaction chimique avec l'espèce chimique à étudier. La réaction de titrage doit être totale, rapide et unique.

On réalise le schéma représenté sur la figure 1, où dans un bécher, nous avons notre solution titrée (celle contenant l'espèce voulue dans un volume V_a et en concentration C_a inconnue), et nous rajoutons petit à petit, à l'aide d'une burette, une quantité de matière $n_b = C_b V_b$ de la solution titrante qui va réagir avec notre solution titrée.

L'objectif d'un titrage est de repérer expérimentalement l'équivalence du titrage, c'est à dire l'état atteint lorsque l'on a réalisé un mélange (dans le bécher) stoechiométrique du réactif titrant et du réactif titré. Ces deux réactifs sont totalement consommés. Il est donc important de réaliser un tableau d'avancement concernant la réaction de titrage.

Réaction	$a \cdot A$	$+ b \cdot B$	$= c \cdot C$	$+ d \cdot D$
Etat initial (dans le bécher)	$C_a V_a$	0	0	0
Avant équivalence	$C_a V_a - a \cdot x$	$C_b V_b - b \cdot x = 0$	$c \cdot x$	$d \cdot x$
A l'équivalence	$C_a V_a - a \cdot x_e = 0$	$C_b V_b - b \cdot x_e = 0$	$c \cdot x_e$	$d \cdot x_e$
Après équivalence	0	$C_b (V_b - V_e)$	$c \cdot x_e$	$d \cdot x_e$

L'équivalence est alors atteinte lorsque $n(A)/a = n(B)/b$ soit $C_a V_a / a = C_b V_b / b$

Comment repérer l'équivalence? En général on trace la valeur d'une grandeur physique ou chimique en fonction du volume V_p ajouté en solution titrante. Nous avons à l'équivalence une variation plus ou moins brutale de la grandeur en question puisque nous passons d'une solution ayant un réactif A (plus C et D) à une solution ayant un réactif B (plus C et D).

⇒ Lorsqu'il y a des ions (avec une dilution à cause de l'ajout du titrant négligeable) une mesure de conductivité permet de repérer une rupture de pente.

⇒ Dans le cas d'une réaction acido-basique, on peut en plus faire une étude du pH qui passe d'acide à basique (saut brusque en général) lorsque l'on titre un acide par une base (ou inversement).

⇒ Une méthode colorimétrique permet de repérer la zone où l'on a équivalence. On utilise un indicateur dit "de fin de réaction" qui va faire changer la couleur de la solution indiquant ainsi la disparition du titré ou l'apparition du titrant dans le bécher à l'aide d'une réaction de précipitation ou de complexation.

Il existe 2 types de titrage :

-direct lorsque l'on détermine la quantité de matière voulue (donc du titré) directement à l'aide de la réaction de titrage.

-indirect lorsqu'il est difficile de repérer l'équivalence ou d'éviter d'autres réactions parasites, il consiste à faire réagir un excès de titrant afin de faire disparaître entièrement le titré, et ensuite de venir doser par titrage soit l'excès du premier titrant restant, soit l'un des produits formés par la réaction.

→ **Incertitudes:**

On mesure usuellement le volume équivalent, qui, comme toute mesure expérimentale, est entaché d'erreurs.

On note :

-l'incertitude liée à la verrerie de laboratoire :

<https://www4.ac-nancy-metz.fr/genie-biologique/Docs/Premiere%20STL-BGB/Fiches%20M%20-%20Verrerie%20et%20mat%20riel.pdf>

-Incertitude sur les concentrations des solutions titrantes

-l'incertitude de lecture correspondant à une demi-graduation sur la verrerie utilisée $\Delta v_{\text{lecture}}$

-l'incertitude liée au fait que le volume de titrant est délivré à la goutte après Δv_{goutte}

($v_{\text{goutte}}=0.05$ mL).

On appliquera le calcul d'incertitude au prochain dosage

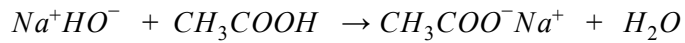
2) Dosage direct : conductimétrie

→ Réaction de titrage

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanoïque CH_3COOH (acide acétique).

Le degré d'acidité du vinaigre correspond à la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100g de vinaigre. Les vinaigres du commerce ont un degré d'acidité de l'ordre de 6-8°.

L'équation de la réaction s'écrit :



On prend soin de noter les contre-ions afin d'éviter de potentielles erreurs car en conductimétrie ils ne sont pas négligeables.

On écrit le tableau d'avancement de la réaction.

Il est possible avant de réaliser le protocole, de regarder les espèces ioniques avant l'équivalence et après l'équivalence, et en fonction de λ° de chaque espèce et de l'évolution de la concentration en déduire grossièrement l'évolution de la courbe.

→ Protocole expérimental

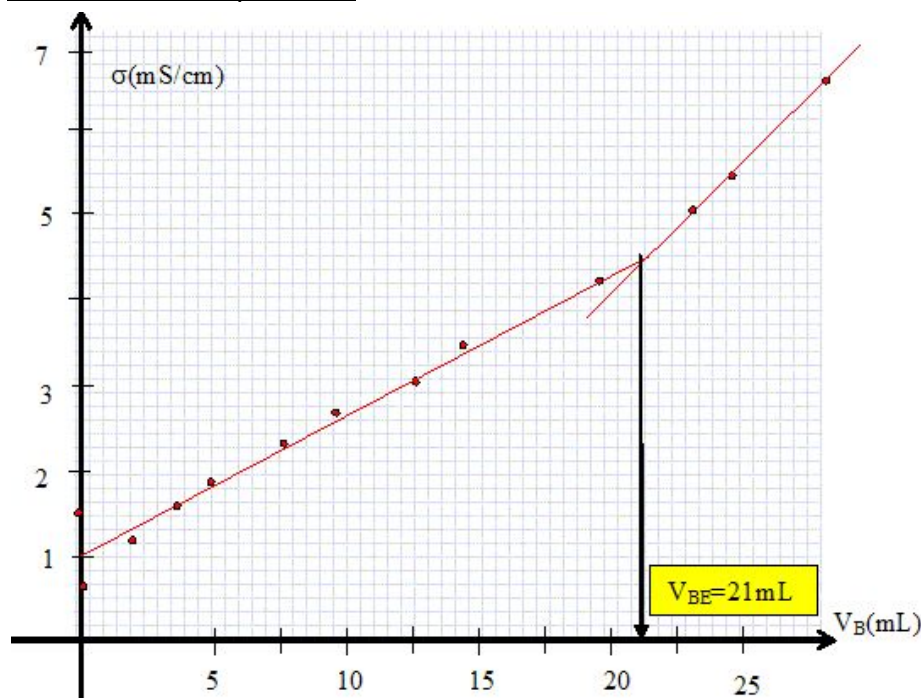
D'abord, on commence par effectuer une dilution du vinaigre :

- Prélever 10 mL de la solution mère de vinaigre avec une pipette jaugée de 10 mL préalablement rincée avec la solution mère.
- L'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL rincée à l'eau distillée.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution en agitant.

On procède ensuite au titrage de la solution :

- On prélève 20,0 mL de cette solution diluée qu'on introduit dans un bécher (rincé à l'eau distillée ou propre et sec). Plonger la cellule de conductimétrie dans ce bécher.
- Remplir une burette graduée d'une solution de soude de concentration :
 $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Ajouter la soude à la solution titrée mL par mL. Mesurer la conductivité à l'aide d'un conductimètre préalablement étalonné après chaque ajout.

→ Résultats et exploitation



On obtient alors la conductivité de la solution en fonction du volume de soude ajouté :

Avantage de la conductimétrie : on n'est pas obligés d'être précis à l'équivalence car on a deux pentes différentes. Pour un dosage par conductimétrie on s'intéresse aux points loin de l'équivalence, en effet, celle-ci est donnée par le croisement des deux droites alors que les mesures expérimentales peuvent apparaître "coudées" proche de l'équivalence.

On repère l'équivalence au niveau de l'intersection.

On en déduit la concentration en acide éthanoïque dans la solution (Cf fichier Excel)

La concentration est : $c = 1.05 \text{ mol.L}^{-1}$

Avec la masse molaire ($M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$) et la masse volumique 1020 g/L , on en déduit le degré d'acidité $D = 6.18^\circ$.

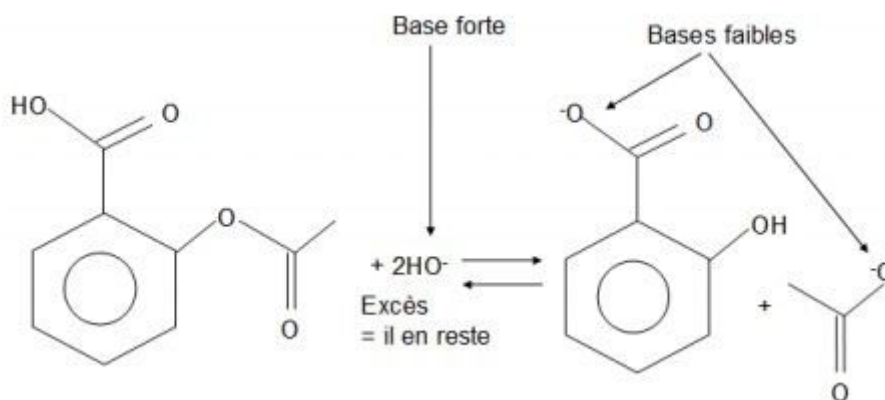
→ Cf fichier Excel pour les incertitudes sur cette manipulation.

3) Dosage indirect : pH-métrie et indicateur colorimétrique

On peut aussi étudier l'évolution d'une autre grandeur physique, par exemple le pH. C'est adapté aux dosages faisant intervenir une réaction acido-basique

On souhaite maintenant déterminer la quantité d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine.

L'acide acétylsalicylique contient une fonction acide dosable par une base. Le problème, c'est que nous avons besoin d'une base forte, et si on utilise de la soude, on va aussi hydrolyser la fonction ester. Il est donc intéressant ici de faire un dosage indirect car l'hydrolyse de l'ester n'est pas une réaction rapide!



Nous allons introduire dans une solution de 20 mL d'eau (en pratique de l'éthanol selon la référence, mais ça marche quand même avec de l'eau), dans laquelle est dissous le comprimé d'aspirine, un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de soude à une concentration de $C_b = 0,5 \text{ mol/L}$. La soude en excès : $n_b - 2n_o$ (où n_o est la quantité d'acide acétylsalicylique), après acidification et hydrolyse, est dosée par de l'acide chlorhydrique à $0,25 \text{ mol/L}$. Il est important proche de l'équivalence d'introduire la solution titrante tout les 2mL afin d'obtenir une courbe la plus précise possible à l'équivalence (contrairement à la méthode par conductimétrie qui prend plus en compte les point loin de l'équivalence).

La réaction de dosage sera alors : $\text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Le dosage est suivi par pH-métrie avec un pH-mètre préalable étalonné. Nous pouvons d'ailleurs utiliser un indicateur coloré acido-basique. Ce genre d'indicateur est représenté par un ou deux couples acido-basiques, dont les espèces ont des couleurs différentes. Un diagramme de prédominance (pKa sur une échelle de pH) permet de savoir quelles espèces est majoritaire.

Durant le dosage, au passage de l'équivalence, il y a un saut de pH (ici le pH à l'équivalence est 7 car nous avons réaction entre un acide fort et une base forte). L'indicateur coloré est choisi quand sa zone de virage (le pKa en gros) est contenue dans le saut de pH à l'équivalence, soit ici le BBT.

Pour déterminer au mieux le volume à l'équivalence à l'aide du saut de pH, on réalise la méthode de la dérivée seconde, où la dérivée seconde s'annule au point d'inflexion on obtient ainsi V_{eq} .

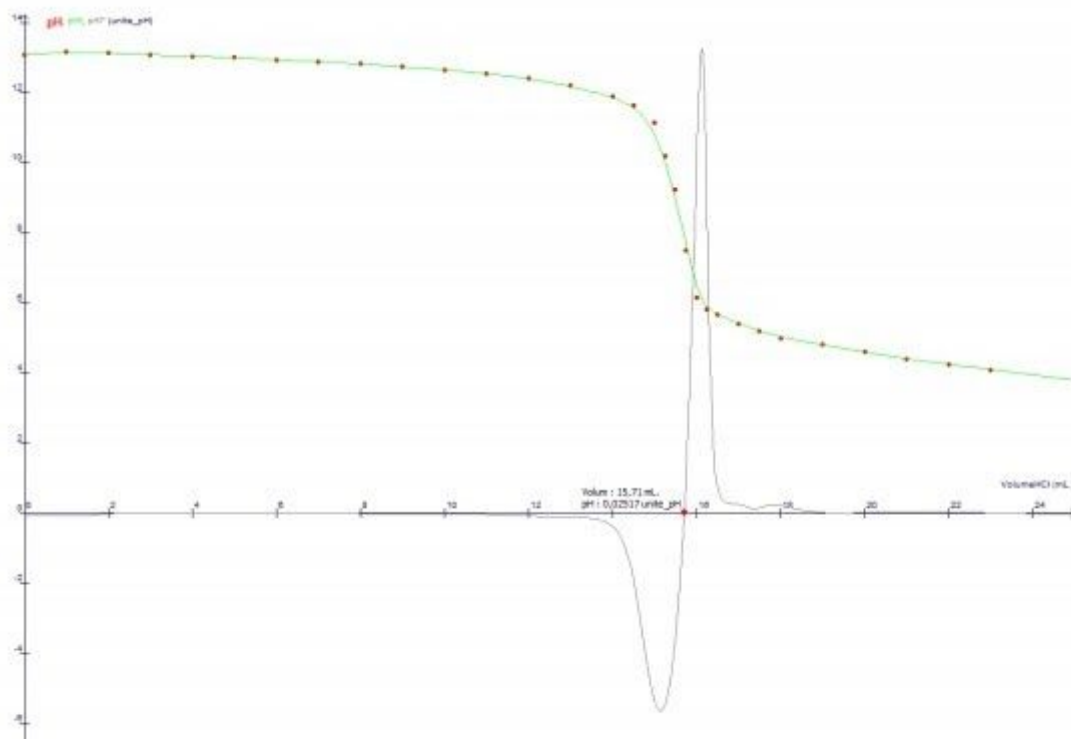
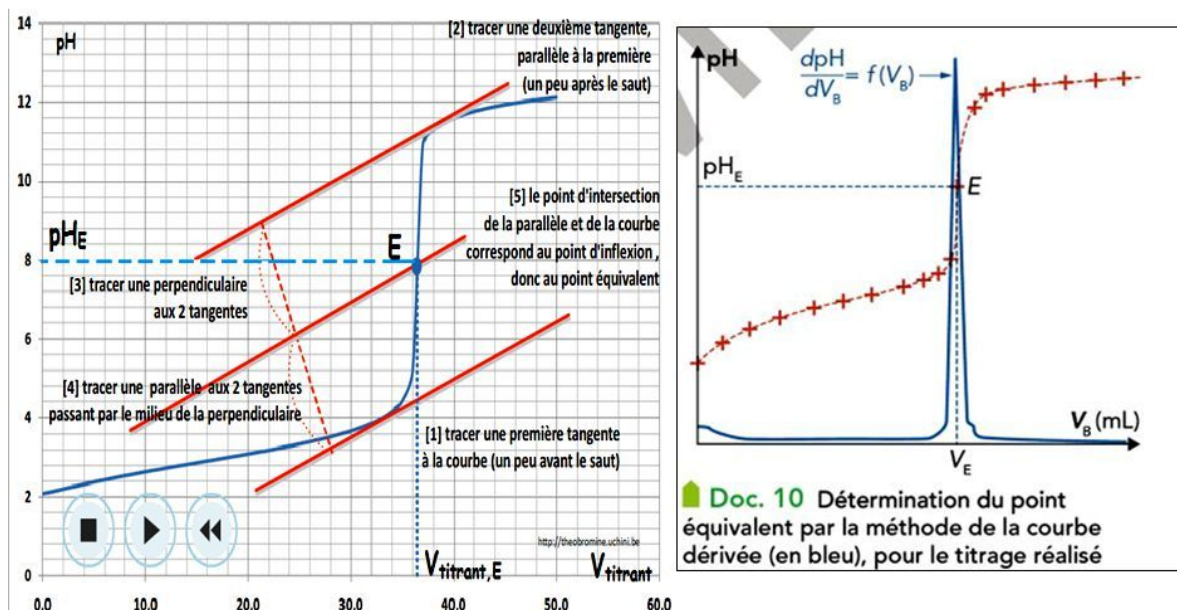


Figure 6: Courbe $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$. On a $V_{\text{eq}} = (15,7 \pm 0,1) \text{ mL}$

On obtient $V_{\text{eq}} = 15,7 \text{ mL}$ soit $m_{\text{asp}} = (M_{\text{asp}}/2) * (C_b V_b - C_a V_{\text{eq}}) = 547 \text{ mg/comprime}$ (Aspirine du Rhône, indiqué : 500mg). Le petit surplus vient d'une erreur de manip où j'avais versé un peu plus d'un comprimé.

Il existe d'autres méthodes comme la méthode des tangentes ou encore la méthode dérivée simple:



Conclusion:

On a vu 4 méthodes de dosages différents, qui sont utilisées dans pleins de domaines différents (alimentaire, agricoles, pharmaceutique...). Il est donc très importants de maîtriser ses différentes méthodes de dosages.

Tableau comparatif

Questions :

-Sur quel principe fonctionne un conductimètre ? -Comment fonctionne la sonde du pH-mètre ? Quel est la différence avec une électrode de verre classique ? Limites de la sonde ?

<http://www.ipgp.fr/~losno/Manips/pH/appareilsdemesure.html>

<https://fr.wikipedia.org/wiki/PH-m%C3%A8tre#Fonctionnement>

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_de_verre#Limites_de_l'%C3%A9lectrode_de_verre

Plaques de surface S de métal conducteur distantes d'une distance L

-Pourquoi dans cette manip, ce n'est pas utile d'étalonner le conductimètre ?

Ici, on regarde l'évolution et non pas les valeurs précises donc dans le cadre d'un titrage ce n'est pas utile.

-Pourquoi étalonner un conductimètre? On étalonne pour faire varier la constante de cellule, lorsque l'on veut accéder à la valeur précise de σ , on étalonne le conductimètre, cela nous permet de mesurer directement σ .

-Comment on étalonne ? On plonge le conductimètre dans une solution de KCl à une concentration donnée et on mesure aussi la température → puis on utilise des valeurs tabulées. On n'a plus besoin de prendre en compte la constante de cellule pour accéder directement à la valeur de σ .

<https://www.lachimie.fr/solutions/conductimetrie/etalonnage-conductimetre.php>

-Pourquoi on doit travailler en solution diluée en dosage conductimétrique ?

l° la conductivité ionique molaire limite n'est valable que si l'on suppose que l'ion seul, or il n'est pas seul donc pour se rapprocher de ses conditions, on dilue la solution.

De plus, pour avoir une régression linéaire, il faut qu'on puisse négliger l'effet de dilution. La Solution titrante est plus concentrée que celle titrée (grand volume de la solution titrée) → On peut négliger le volume ajouté. Sinon on devrait calculer la conductance corrigée à chaque fois.

-Comment choisir entre un titrage par conductimétrie et pH-métrie ?

La pH-métrie nécessite un saut de pH important au niveau de l'équivalence donc il vaut mieux utiliser la conductimétrie si on a une réaction acide faible/base faible.

Pour des acides/bases faibles, on a un palier assez plat ce qui ne permet pas de repérer correctement le volume à l'équivalence. → Pour des acides/bases faibles privilégier la conductimétrie

-Comment détecter du vinaigre frelaté (CH_3COOH est remplacé par du

HCl) ? CH_3COOH acide faible, HCl acide fort. Le HCl présente un saut de pH plus tôt que l'acide éthanoïque. En conductimétrie, on observe 2 intersections. On dose l'acide fort, puis ensuite l'acide faible. Pour des raisons de coût sûrement, CH_3COOH plus cher que HCl.

-Pour la spectroscopie, pourquoi utilise-t-on de l'acide nitrique et pas de l'acide chlorhydrique par exemple ? Tracer la règle du γ pour les couples redox pour les couples Cu^{2+}/Cu , H^+/H_2 et NO_3^-/NO . La règle du gamma n'est pas respectée avec HCl mais elle l'est pour HNO_3 . NO_3^- est meilleur oxydant.

-Pourquoi Cu^{2+} est-il absorbé ? Il réagit avec H_2O pour former un complexe octaédrique ce qui lève la dégénérescence sur les électrons et on observe une émission à la couleur complémentaire (cf. *Leçon sur les complexes*).

-Quelle loi régit l'absorbance ? Beer-Lambert. Validité de Beer-Lambert ? Il faut que la concentration $C < 0.1 \text{ mol/L}$

- Pourquoi on travaille au max d'absorption ? Pour la précision. Comment fait-on s'il y a plusieurs espèces qui absorbent sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde ? Si plusieurs espèces, il y a additivité des absorbance, donc il faudrait connaître l'absorbance des autres espèces qui absorbent pour avoir celle de notre espèce.

-Ecrire précisément la loi de Kohlrausch : $\sigma = \lambda \cdot C$. Du coup, c'est quoi le coefficient de proportionnalité entre concentration et conductivité ? C'est la conductivités molaire ioniques ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

-Autre méthode de titrage ? Titrage potentiométrique. Quelles électrodes si on fait un titrage potentiométrique ? https://fr.wikipedia.org/wiki/Titrage_potentiom%C3%A9trique

-Comment déterminer le pKa du couple mis en jeu ? à la demi-équivalence $\text{pH} = \text{pKa}$

-Vous avez mis la soude dans la burette et le vinaigre dans le bécher, pourrait-on faire l'inverse ? A quoi ressemblerait la courbe dans ce cas ? Quel serait le pH à l'équivalence ? alors pour moi la courbe serait inversé, on partirait sur le pH au début associé à la soude puis à la fin sur le pH dû au vinaigre, tandis qu'à l'équivalence le pH ne changerait pas pour moi. Mais méthode pas du tout intuitive (je ne suis pas sûre !!)

Remarques:

-Pour les courbes penser à relier les points + retracer les courbes sur Regressi proprement avec les valeurs en annexe

-Bien connaître le fonctionnement de chaque sondes.

Annexe données pour le tracé des courbes:

-Spectrophotométrie

m (mg)	a
0	0.055
25.1	0.055
50.6	0.121
103.8	0.231
206.2	0.452
300.6	0.649

Données utilisées pour le dosage par spectrophotométrie

-conductimétrie vinaigre :

<http://www.chimix.com/an11/cap11/caplp118.html>