

# LC n°7 (6) Dosages (Lycée)

correcteur : Martin Vérot

Présentée par Claire.

## Commentaires généraux

Il s'est agi de la première leçon de l'année et tous les ingrédients étaient là. L'entretien a été de bonne qualité et Claire ne s'est pas découragé ni n'a cherché à contourner les difficultés. Il faut viser à améliorer les aspects pédagogiques pour cette leçon (qui est faussement « facile »). Le fond scientifique était là et était maîtrisé, c'est l'aspect pédagogique qui peut encore être amélioré.

En terme de concept, le dosage par étalonnage repose très fortement sur la chaîne de mesure (sans oublier l'importance de la préparation de l'échantillon). Pour un titrage c'est plus compliqué, il faut :

- Avoir accès au réactif titrant avec une grande pureté (pour diminuer l'incertitude au maximum) ;
- Trouver une réaction quantitative et rapide, si possible spécifique à l'espèce titrée ;
- Trouver une méthode de suivi du titrage performante ;

L'un et l'autre sont tout autant utilisés mais les limitations et problématiques sont un peu différentes.

## I. Les programmes

### I. 1. Filière S

Réaction chimique : réactif limitant, stœchiométrie, notion d'avancement.  Dosage de solutions colorées par étalonnage. Loi de Beer-Lambert.	Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique. Interpréter en fonction des conditions initiales la couleur à l'état final d'une solution siège d'une réaction chimique mettant en jeu un réactif ou un produit coloré. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée à partir d'une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert.
<b>Contrôle de la qualité par dosage</b> Dosages par étalonnage : - spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ; - conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.  Dosages par titrage direct. Réaction support de titrage ; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.	Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.  Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité. Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.

### I. 2. Filière STL

#### Analyses physico-chimiques

En **classe de première**, l'analyse aborde des aspects qualitatifs relatifs aux tests d'identification et à l'analyse structurale, mais aussi des aspects plus quantitatifs avec la réalisation de dosages par étalonnage et une première approche des titrages, directs et indirects, avec des suivis colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique.

En **classe terminale**, ces thématiques sont prolongées et d'autres sont introduites. La préparation des solutions complète la description de la composition des solutions ainsi que les problèmes liés à leur conservation. Les dosages par étalonnage permettent d'étudier de manière plus approfondie les mesures conductimétriques. Les dosages par titrage, quant à eux, sont enrichis par des titrages mettant en jeu des réactions de précipitation et des indicateurs colorés. Les capteurs électrochimiques constituent une nouvelle thématique qui permet d'aborder la notion d'électrode spécifique et d'analyse en temps réel.

#### Modalités

La structure du programme ne doit pas être perçue comme une entrave à la liberté pédagogique du professeur. Par exemple, l'optimisation du rendement d'une synthèse peut être étudiée en mettant en œuvre simultanément un dosage d'un type nouveau ; un temps étant consacré ensuite pour structurer les différentes notions étudiées. Le professeur proposera un rythme et des activités d'apprentissage en articulation avec les enseignements obligatoires

## II. Introduction

L'introduction a été un tout petit peu rapide et la contextualisation aurait dû être mise plus en valeur. Il existe une multitude d'exemples de la vie courante liés aux contrôles de qualité (encore récemment, le dosage de perturbateurs endocriniens dans la vaisselle en plastique des cantines de la mairie de Bordeaux (10/09/2017)). C'est ce genre de contextualisation qui peut permettre de montrer que ce n'est pas « de la chimie pour de la chimie » mais un vrai enjeu sociétal (pour une fois que c'est simple de le montrer, autant en profiter).

Les dosages par étalonnage sont une sous-catégorie des dosages, tout comme les titrages.

## III. Dosage par étalonnage

Ici, il a manqué un message simple et transverse. Il faut différencier les spécificités liées au moyen de détection de la méthode générale du dosage par étalonnage.

Dans le cadre des programmes, le dosage par étalonnage consiste à :

1. Préparer une gamme étalon du composé ;
2. Faire une mesure du signal obtenu grâce à un appareil ;
3. En déduire le coefficient de proportionnalité entre signal détecté et concentration ;
4. Faire une mesure sur un échantillon inconnu pour remonter à la concentration via le coefficient déterminé à la première étape.

Un point important : tout ce qui va altérer la relation de proportionnalité va rendre caduc la méthode : espèces absorbant à la même longueur d'onde en UV-visible ou autres espèces ioniques en conductimétrie.

Le programme parle de conductivité par analogie à la loi de Beer-Lambert pour moi c'est signaler le comportement additif et proportionnel à la concentration lié au fait que les ions conduisent tous indistinctement le courant par *migration*.

Il faut faire attention au vocabulaire qui doit être précis : ion hydrogénécarbonate et pas autre chose. L'importance de se placer à  $\lambda_{\max}$  n'a pas été suffisamment soulignée à mon goût – c'est subjectif.

△ Ici, il y a eu plusieurs mauvais gestes techniques et expérimentaux : il faut garder la même cuve entre le blanc et la mesure car l'absorbance de cuves différentes est elle aussi différente. Si jamais vous avez fait la « bêtise », le mieux est de vérifier avec le jury que les deux cuves ont la même absorbance (ou pas) et du coup en déduire si vous avez bien fait une erreur ou non. D'autant plus qu'au question Claire a évoqué le problème du rinçage de la cuve avec la solution ce qui est effectivement très important et aurait mérité sa place dans la leçon.

Le fait de montrer l'échelle de teinte en tube était très bien et on aurait même pu passer plus de temps dessus.

Un petit commentaire aurait été le bienvenu sur la comparaison de la valeur expérimentale avec la valeur théorique.

## IV. Titrage direct

△ Écrire qu'à l'équivalence il y a égalité des quantités de matière est faux dans le cas général (ce n'est vrai que pour une stœchiométrie 1 : 1) et serait sanctionné à l'oral à mon avis. Il faut ici veiller à

ne pas dire d'erreur sans toutefois rentrer dans des considérations trop théoriques avec des formules génériques. Dire que la réaction de support nous permet de savoir combien de molécules de réactif titrant il faut ajouter par mole de réactif titré puis passer directement à l'exemple précis qui donne ici l'égalité.

Ici aussi il manquait un point simple mais qui n'a pas été suffisamment mis en valeur : lors d'un titrage, on part d'une solution avec un titre connu le plus précisément possible (le titrant) et la réaction de support nous impose une relation à l'équivalence qui permet alors de remonter au titre de la solution inconnue par déduction.

Sur le plan expérimental : dès que vous faites un dosage « colorimétrique » (avec indicateur de fin de réaction), pensez à mettre des tubes témoins pour pouvoir comprendre/montrer ce qui va se passer. Ici, l'explication de la rupture du changement de pente en conductimétrie n'a pas été suffisamment faite (c'est au programme).

Toute la manipulation a souffert d'un problème de reproductibilité qui n'a pas facilité les choses. Il ne faut pas hésiter à le dire clairement. D'autant plus qu'ici, en ne partant pas de la même bouteille de vinaigre, ce n'est pas très surprenant. Une des difficultés ici vient du fait de ne pas connaître la composition exacte du vinaigre et il a manqué un peu d'explications sur ce fait. On assimile le vinaigre à un mélange eau/acide acétique, mais il y a également d'autres composés **minoritaires**. De plus, on ne sait pas si ces composés sont acides, neutres ou basiques. Sur le fond des choses, comme ils sont présents à l'état de trace, ce n'est pas grave, mais il faut quand même le dire. Car le titre en acide peut être défini de plein de manières différentes (acidité volatile, permanente, etc..)

Il peut être envisageable d'utiliser un logiciel de simulation comme Dozzaqueux<sup>1</sup>. Cela permet alors de montrer la distribution des espèces et donc d'avoir le volume équivalent théorique. Si vous le faites, il faut l'anticiper car le logiciel n'est pas ultra simple d'utilisation et la base de données assez limitée.

## V. Conclusion

L'idée du tableau récapitulatif était très bonne, mais en insistant sur certains points au court de la leçon, il aurait pu permettre de renforcer la synthèse. Ici, beaucoup d'éléments ont été présentés rapidement dont une partie l'étaient pour la première fois.

## VI. Questions

Il ne faut pas être déstabilisé par des questions un peu bateau. (nom de l'acide acétique en nomenclature officielle par exemple)

Je n'ai pas posé de questions de calcul de pH, mais j'aurais pu...

## VII. Au-delà

Les titrages peuvent se répartir en plein de catégories.

Pour les titrages, il est possible de les classer par type de réactions mises en jeu :

1. Réaction acido-basique (vinaigre par la soude) ;
2. Réaction rédox (fer cérium/fer permanganate) ;
3. Réaction de précipitation (dosage des halogénures par l'argent) ;
4. Réaction de complexation (dureté de l'eau) ;

---

1. <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

Les titrages peuvent être directs, indirects, en retour.

Le suivi ou le dosage par étalonnage peut se faire par (la liste est non exhaustive) : pH métrie, potentiométrie, conductimétrie, gravimétrie, coulométrie, turbidimétrie, IR, RMN, CPV/CPG, ampérométrie. Et il existe des méthodes de dosage/titrages un peu moins connues : gravimétrie (pesée d'un solide), méthode des ajouts dosés (cf BUP 2014, 965, p 931 ou 2015, 978, p 1421), étalon interne, etc.

Pour les indicateurs de fin de réaction, il y a leur formule et zone de virage dans le Cachau.

Pour le principe et le fonctionnement du conductimètre, je vous invite à lire attentivement le BUP sur le sujet.[5] Mais un conductimètre mesure l'impédance. Certains électrochimistes aussi font des diagrammes de Nyquist!

Pour des subtilités sur le pH et pourquoi le pH à la demi-équivalence n'est pas toujours – rarement ? – égal au  $pK_a$ , idem, vous pouvez aller lire le BUP correspondant.[1]

Pour tout ce qui est appareillage, dosages et mesures en chimie, si vous voulez pousser la barre, je vous conseille le Harris[2] qui est très bien fait avec des encadrés très pertinents. Même s'il est en anglais, il est beaucoup plus digeste que les Skoog (disponibles en français).[3, 4]

## Références

- [1] Cécile CANLET et Jean-Pierre BAYLE. "Quel est le pH d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée?" In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 105.938(1) (2011), p. 1129–1146. DOI : 21089. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=21089](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=21089) (visité le 08/11/2013).
- [2] Daniel C HARRIS. *Quantitative chemical analysis*. English. OCLC : 901203226. New York, N.Y : Freeman, 2010. ISBN : 978-1-4292-1815-3.
- [3] Douglas A SKOOG. *Chimie analytique*. English. OCLC : 833077690. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-6295-5.
- [4] Douglas A SKOOG et al. *Principes d'analyse instrumentale*. French. OCLC : 52360596. Paris : De Boeck, 2003. ISBN : 978-2-7445-0112-8.
- [5] Thomas ZABULON. "Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie". In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 104.926 (2010), p. 777–795. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=20750](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750).