

LC07 – DOSAGES (L)

6 octobre 2015

Johan Pinaud & Dimitri Misiak

"Sloubi 1, sloubi 2, sloubi 3 [...] sloubi 324, sloubi 325!..."

PERCEVAL - CHANTE SLOUBI (EN GUETTANT
L'ÉQUIVALENCE)

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

C'est une leçon relativement basique, sur laquelle on peut se sentir à l'aise, mais il faut faire attention à ne pas être trop ambitieux. La priorité est à l'exploitation claire des résultats et non au nombre d'expériences/types de dosage présentés.

Cette année, le jury sera sensible à la comparaison des méthodes de conductimétrie et de pH-métrie ainsi qu'à la mise en parallèle des dosage par étalonnage spectrométrique et conductimétrique. Le thème "dosages" niveau lycée est limité aux réactions acido-basiques, et aux dosages directs.

La connaissance des appareils (pH-mètre, cellules, électrodes, etc..) et des lois (Beer-Lambert, etc..) est vivement conseillé pour répondre aux questions du jury.

Bibliographie

✦ *La chimie expérimentale-1. Chimie générale*, **JFLM**

✦ *Chimie PCSI*, **Fosset**, ou, *Chimie PCSI*, **Grélias**

✦ *Florilège de chimie pratique*, **Daumarie**

✦ *PC Spé TermS*, **Durandau**

→ Théorie des différentes méthodes de dosages.

→ Précision et détails sur les méthodes de dosages

→ Dosage colorimétrique de deux acides, dosage conductimétrique et pH-métrie de la glycine

→ Dosage par étalonnage par spectrométrie du sirop de menthe

Prérequis

- Spectre d'absorption et Loi de Beer-Lambert
- Réaction acido-basiques
- Indicateurs colorés
- Tableaux d'avancement
- Chimie organique (formule topologique, fonctions)

Expériences

- ☛ Dosage des colorants d'un sirop de menthe
- ☛ Dosage conductimétrique et pH-métrie de la glycine
- ☛ Dosage d'un mélange d'acides par deux indicateurs colorés

Table des matières

1	Dosage des colorants dans un sirop de menthe	2
1.1	Identification des colorants	2
1.2	Dosage par étalonnage spectrophotométrique	2
1.3	Discussion	3
2	Dosages potentiométriques de la glycine	3
2.1	Titration	3
2.2	Dosages pH-métrie et conductimétrique de la glycine	4
2.3	Comparaison des deux méthodes de titration	5
3	Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre	5
3.1	Acidité du vinaigre	5
3.2	Indicateurs colorés acido-basiques	6
3.3	Dosage colorimétrique de l'acide acétique	7

Introduction

Doser une espèce en solution, c'est déterminer la quantité de matière (ou la concentration) de cette espèce dans la solution. Les dosages sont majoritairement utilisés dans le contrôle de pureté, que ce soit la pollution de l'eau ou le rendement d'un procédé industriel, ainsi que pour le suivi de réactions chimiques.

Il existe deux types de dosages : ceux qui exploitent des grandeurs physiques liées aux espèces en solution, les dosages par étalonnage, et ceux qui utilisent une (ou des) réaction(s) chimique(s), les titrages.

Comment réaliser ces dosages ? Dans quel cas doit-on les utiliser ? Je vous propose d'étudier les dosages de différentes espèces afin d'explorer et de se familiariser avec les différentes techniques de dosages.

1 Dosage des colorants dans un sirop de menthe

1.1 Identification des colorants

Un sirop de menthe du commerce est de coloration verte. Cette couleur est obtenue par la présence de certaines espèces dans le sirop. Il faut identifier ces espèces colorantes afin de pouvoir les doser. On commence par quantifier la coloration verte du sirop par un tracé du spectre d'absorption. Ce spectre représente l'absorbance de la solution à la longueur d'onde considérée.



Spectre d'absorbance d'une solution de sirop de menthe diluée

Matériel : Spectrophotomètre

On montre la présence de deux pics d'absorbance centrée autour des longueurs d'ondes $\lambda_{tart} = 427 \text{ nm}$ et $\lambda_{bleu} = 639 \text{ nm}$. On compare ce spectre avec les spectres d'absorbance de solutions de tartrazine (E102) et de bleu patenté (E131). On en déduit que ces deux espèces sont la source de la coloration verte du fait de la forte absorbance dans le bleu ($\leq 500 \text{ nm}$) par la tartrazine et de la forte absorbance du jaune ($\approx 650 \text{ nm}$) par le bleu patenté.

Ces longueurs d'ondes sont caractéristiques de la tartrazine (E102) et du bleu patenté (E131), des colorants alimentaires très répandus dans l'industrie agro-alimentaire (bonbons Schtroumphys et Dragibus goût cerise, chips, corn flakes). On vérifie cette hypothèse en regardant les ingrédients du sirop de menthe.



Après avoir identifié les espèces colorantes dans le sirop de menthe, on va déterminer leur concentration.

1.2 Dosage par étalonnage spectrophotométrique

✍ Durandeau

Un dosage par étalonnage compare la solution contenant l'espèce à doser avec des solutions étalons contenant la même espèce en concentration connue.

C'est une technique qui reprend le principe des échelles de teinte. Au lieu de déterminer un encadrement de la concentration du colorant, on va en déterminer plus précisément sa valeur. On procède à la mesure d'une caractéristique physique de l'espèce à doser, ici l'absorbance.

On utilise dans ce dosage la spectrophotométrie. On compare l'absorbance de la solution contenant les espèces à doser et celles des solutions étalons. Des mesures à la longueur d'onde $\lambda_{tart} = 425 \text{ nm}$ permettent de tracer la courbe d'étalonnage qui relie l'absorbance à λ_{tart} avec la concentration en tartrazine. Il en va de même pour un étalonnage à $\lambda_{bleu} = 639 \text{ nm}$ qui relie l'absorbance et la concentration en bleu patenté.



Expérience [2] p.160

PC Spé TS, Durandau

⊖ 1h

Matériel : Spectrophotomètre

Le but de cette manipulation est de déterminer la concentration en tartrazine et en bleu patenté dans le sirop de menthe en réalisant un étalonnage avec des solutions de concentrations connues.

- On réalise les courbes d'étalonnage à partir de solutions de tartrazine (à $\lambda_{tart} = 425 \text{ nm}$) et de bleu patenté (à $\lambda_{bleu} = 639 \text{ nm}$) de concentrations connues.
- On mesure l'absorbance d'une solution de sirop de menthe diluée pour les deux longueurs d'ondes.
- On remonte aux concentrations des colorants à l'aide des courbes d'étalonnage.

Ce dosage repose sur la loi de Beer-Lambert qui exprime l'absorbance A :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \times l \times C_i,$$

avec I_0 l'intensité avant traversée de la solution (à la longueur d'onde λ , I l'intensité après traversée, C_i la concentration en l'espèce i , ϵ un coefficient dépendant de l'espèce et de la longueur d'onde considérées et l la longueur de solution traversée. Cette loi se trouve effectivement vérifiée par l'allure des courbes d'étalonnages.

Remarque

Dans l'expérience, le sirop de menthe est dilué environ 3 fois pour mesurer des absorbances relativement proches de 1 et ainsi rester dans le domaine de détection du spectrophotomètre. Au delà d'une absorbance de 2, les mesures du spectrophotomètre utilisé n'étaient plus en accord avec la loi de Beer-Lambert qui, elle, est valable pour toute concentration.

1.3 Discussion

Les concentrations obtenues sont de l'ordre de :

- Tartrazine : $C_{Tart} = 39 \text{ mg/L}$
- Bleu Patenté : $C_{Bleu} = 6 \text{ mg/L}$

On peut comparer les concentrations des colorants obtenues aux normes en vigueur, les Doses Journalières Admissibles (DJA) :

- Tartrazine : $DJA = 7.5 \text{ mg/kg}$
- Bleu Patenté : $DJA = 2.5 \text{ mg/kg}$

Les dosages par étalonnage sont rendus possibles car les espèces dosées présentent des propriétés physiques mesurables. On peut ainsi réaliser des dosages spectrophotométriques avec l'absorbance, et des dosages conductimétriques avec la conductivité des ions.

↓ Les espèces dosées précédemment peuvent être dosées grâce à une mesure physique avec le dosage par étalonnage. Ce n'est pas le cas de la majorité des espèces chimiques qui nécessite d'autres méthodes de dosage.

2 Dosages potentiométriques de la glycine

2.1 Titrage

Un titrage est un dosage qui met en jeu une ou plusieurs réactions chimiques. La réaction chimique impliquée se nomme alors la réaction de support du titrage. Elle admet comme réactifs l'espèce à titrer de concentration inconnue ainsi qu'une espèce titrante de concentration connue. Repérer la fin de cette réaction permet de remonter à la concentration en espèce titrée à partir de la quantité d'espèce titrante consommée. On parle alors d'atteindre et de repérer l'équivalence, c'est-à-dire l'instant où les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

Ce lien entre quantité d'espèce titrée et titrante est valide dans la mesure où la réaction de support du titrage est quantitative, rapide et unique.

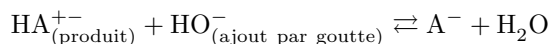
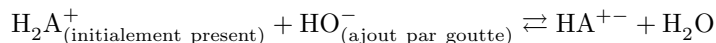
↓ On applique maintenant la méthode de titrage à une solution de glycine.

2.2 Dosages pH-métrique et conductimétrique de la glycine

La glycine est l'un des principaux acides aminés présent dans notre corps. C'est un constituant essentiel de l'ADN et il est à la base d'un grand nombre de protéines. La glycine a pour formule brute $C_2NO_2H_3$. Elle présente une fonction carboxylique ($-COOH$) et une fonction amine ($-NH_2$) plus ou moins protonées, ce qui fait d'elle un acide double dont les couples acido-basiques sont notés :



De la soude joue le rôle de solution titrante afin de déterminer la concentration de l'espèce dosée qui est la glycine protonée H_2A^+ . Les réactions de support de titrages sont :



La glycine étant un acide double, il y a bien deux réactions successives avec la soude afin de déprotonner la glycine deux fois. On s'attend alors à avoir deux équivalences pendant le titrage.

L'enjeu des titrages pH-métrique et conductimétrique est de mettre en évidence les équivalences en utilisant l'évolution du pH et l'évolution de la conductivité respectivement dans la solution titrée par rapport au volume de solution titrante versée. On peut alors repérer le volume équivalent V_{eq} qui est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence. La pH-métrie et la conductimétrie sont deux méthodes de potentiométrie dans la mesure où les appareils utilisés mesurent la ddp aux bornes de leurs électrodes. Le principe de la potentiométrie et des électrodes ne sera pas plus explicitée dans ce cours.



Dosages conductimétrique et pH-métrique de la glycine

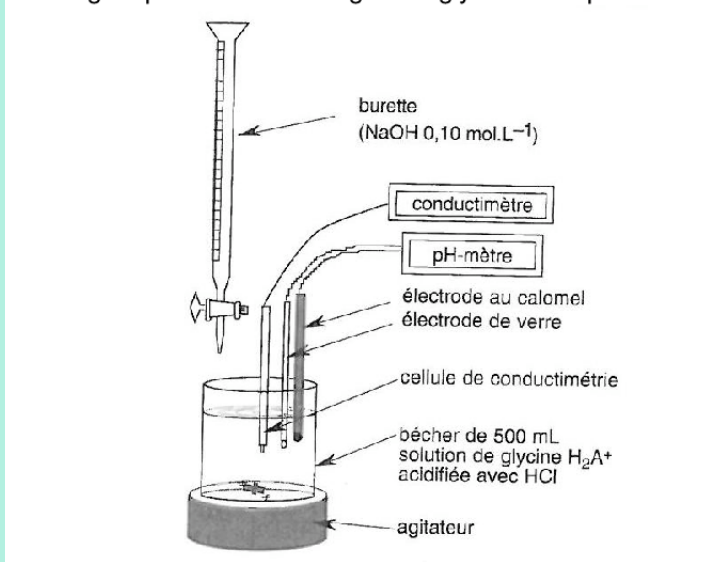
Daumarie p.204

⊖ 30 min

Matériel : pH-mètre (électrode de verre + CMS), Conductimètre

On compare ici deux méthodes de titrage potentiométrique, la pH-métrie et la conductimétrie, par dosage de la glycine, un acide faible possédant deux fonctions acides.

Montage expérimental du dosage de la glycine acide par la soude



- Titrage de $V_0 = 20 \text{ mL}$ de solution de glycine acidifiée par de la soude à la concentration $C = 0.10 \text{ mol/L}$
- Tracer de la courbe de pH en fonction du volume de soude versé V
- Tracer de la courbe de conductivité σ en fonction du volume de soude versé V

Pour le suivi pH-métrique, seule la concentration des différents acides et bases importe : $[\text{HO}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}^+]$, $[\text{HA}^{+-}]$, $[\text{A}^-]$. Une équivalence correspond à un point singulier de la courbe pour lequel le coefficient directeur de la tangente passe par un extremum. On repère ainsi le volume équivalent V_{eq} dans la zone de saut de pH par deux méthodes :

- la méthodes des tangentes,
- le tracé de la dérivée.

Pour le suivi conductimétrique, c'est la concentration de tous les ions présents en solution qui importe. Pour expliquer l'évolution de la conductivité de la solution, il faut prendre en compte les espèces des couple acidos-basiques mais aussi celles qui ne participent pas à la réaction telles que Cl^- (introduit par l'acide chlorydrique HCl), Na^+ (introduit par la solution titrante de soude). Une équivalence est repérée par un changement de pente de la courbe $\sigma = f(V)$.

On exploite les courbes de pH et de conductivité afin de repérer le volume équivalent. L'allure générale des courbes illustre également l'évolution de la concentration des espèces en solutions.

On observe deux équivalences repérées par deux volumes équivalents :

$$V_{eq,1} \approx 10 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_{eq,2} \approx 20 \text{ mL}$$

A partir de la première réaction de titrage, on peut établir un tableau d'avancement qui illustre l'évolution des concentrations des espèces autour de la première équivalence. Un rapide calcul (à expliciter) permet d'obtenir l'expression de la concentration en glycine H_2A^+ en fonction du premier volume équivalent :

$$[\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{init}} = C \times \frac{V_{eq,1}}{V_0} \approx 0.10 \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \approx 0.050 \text{ mol/L}$$

Cette valeur de la concentration est (heureusement) en accord avec la concentration de glycine préparée. On pourrait également vérifier ce résultat avec la seconde équivalence.

Remarque

La courbe de conductivité $\sigma = f(V)$ n'est pas formé de 3 segments de droites parfaits en raison de la dilution qui ne peut être négligée.

↓ *Le titrage a effectivement permis de remonter à la concentration en glycine. Quel a été l'intérêt d'utiliser deux méthodes de potentiométrie ?*

2.3 Comparaison des deux méthodes de titrage

La première équivalence est repérable par les deux méthodes de titrage et le premier volume équivalent $V_{eq,1}$ à la concentration en glycine H_2A^+ .

Néanmoins, la deuxième équivalence est très difficile à détecter avec le suivi pH-métrique mais peut être repérée par le suivi conductimétrique. En effet, le dosage pH-métrique ne peut distinguer les deux acidités (H_2A^+ et HA^{+-}) car la deuxième est trop faible.

↓ *Le dosage de la glycine a permis d'introduire des méthodes précises de titrage précise. Existe-t-il d'autres méthodes plus simples d'utilisation ?*

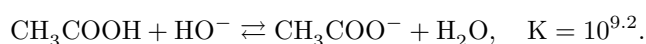
3 Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

3.1 Acidité du vinaigre

Le vinaigre est un produit dont on se sert en cuisine et pour l'entretien de sa maison. En effet, le vinaigre est composé d'acide acétique (ou acide éthanöique) de formule brute CH_3COOH . L'acide acétique possède une fonction carboxylique et donc un H acide. Il appartient au couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ lié à l'équilibre :



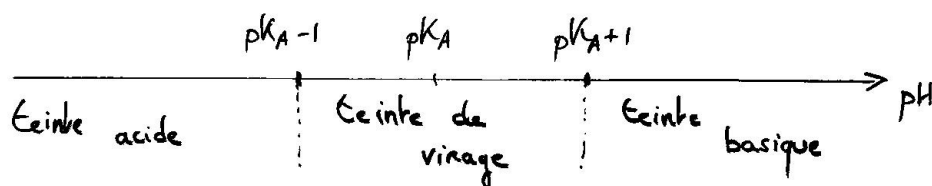
On souhaite déterminer la concentration d'acide acétique dans le vinaigre. Pour cela, on va effectuer un titrage de l'acide acétique par les ions hydroxydes contenus dans la solution de soude titrante. La réaction support de titrage est alors :



On recherche une méthode simple et efficace pour repérer l'équivalence de l'acide acétique. On s'appuie sur l'exploitation des courbes de pH.

3.2 Indicateurs colorés acido-basiques

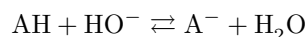
Les indicateurs colorés utilisés dans les réactions acido-basiques sont constitués de couples acides-bases dont les espèces conjuguées sont de teintes différentes : la teinte acide, la teinte basique et la teinte de virage (teinte intermédiaire).



pK_A et zones de virages de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	pK_A (25°C)	teinte acide	teinte basique
Jaune de méthyle	3,5	rouge	jaune
Helianthine	3,7	rouge	jaune
BBT	6,8	jaune	bleu
Phénolphthaleine	9	incolore	rose
Jaune d'alizarine	11,0	jaune	orange

Un indicateur coloré peut jouer le rôle d'un indicateur de fin de réaction. En effet, le changement de teinte de l'indicateur coloré peut servir à repérer le saut de pH lors du titrage :



Un titrage colorimétrique (qui utilise un indicateur coloré) associe alors la notion d'équivalence avec celle de changement de teinte.

On va mettre en application les indicateurs colorés et discuter de leurs conditions d'usages avec le titrage de l'acide acétique.

3.3 Dosage colorimétrique de l'acide acétique



Dosage de l'acide acétique dans du vinaigre

Daumarie p.189

⊖ 15 min

On titre ici du vinaigre commercial par de la soude. Le but est de repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré justement choisi.

- Titrages de $V_0 = 10 \text{ mL}$ de vinaigre par de la soude à $C = 1.0 \text{ mol/L}$.
- Un titrage avec la phénolphthaléine ($\text{pK}_A=9$) comme indicateur coloré adapté
- Un titrage avec de l'héliantine ($\text{pK}_A=3.7$) comme indicateur coloré non adapté

Le premier titrage avec la phénolphthaléine est témoin d'un changement de couleur soudain (à la goutte près) : la solution, jusqu'alors incolore, devient rose foncé. C'est le signe que l'équivalence est atteinte.

Par un calcul similaire au dosage précédent, on peut calculer la concentration en acide acétique C_0 et le titre du vinaigre (la quantité massique d'acide acétique pour 100 mL de vinaigre) :

$$\text{titre} = C_0 \times \frac{M(\text{ac. acétique})}{100 \text{ mL}} = C \times \frac{V_{eq}}{V_0} \times \frac{60 \text{ g/mol}}{100 \text{ mL}}.$$

On sait que le titre d'un vinaigre commercial est d'environ 8° , à comparer avec la valeur trouvée...

Le second titrage avec l'héliantine est beaucoup moins clair : le changement de couleur du rouge vers le jaune est très progressif. On ne peut pas repérer l'équivalence avec cet indicateur a priori.

On peut déduire de ces observations qu'un indicateur coloré peut jouer le rôle d'indicateur de fin de réaction et peut repérer l'équivalence lors d'un titrage si la zone de virage de l'indicateur est contenue dans le saut de pH du titrage, *i.e.* si la zone de virage est proche de l'équivalence.

Conclusion

Nous avons vu dans ce cours les deux grands types de dosages : les dosages par étalonnage et les titrages. Les dosages par étalonnage repose sur des mesures physiques et peuvent s'effectuer avec de la conductimétrie. Le principe de titrage va être généraliser à d'autres types de réactions chimiques. Cela permet la détermination de la concentration d'espèces de nature chimique différente (acides/bases, redox, précipité, ligands, etc..). On s'est ici limité aux dosages directs, mais d'autres variantes (indirect, par retour, par excès) existent et permettent certains titrages particuliers (réactions lentes, etc..).