

LC 07 – DOSAGES (LYCÉE)

20 octobre 2016

"Allô ? T'es en agreg et tu sais pas ce qu'il y a dans le vinaigre ! ? Non mais allô quoi"

Noémie Dagès & Clément Gouiller

CLEMBILA

Niveau : Lycée

Bibliographie

- *Physique Chimie TS - programme 2012, Bordas*¹ → Dosage du degré d'acidité du vinaigre.
- *Chimie TS - programme 2012, Xavier Bataille, Belin* → Spectrophotométrie p170.
- *Physique Chimie TS - programme 2012, JFLM, Micro-méga* → Dosage du Dakin
- *Physique Chimie TS - programme 2012, Dulaurans, Hachette* → Contenu du cours

Prérequis

- Conductimétrie
- Réactions acido-basiques
- Spectrophotométrie

Expériences

- ☞ Dosage par étalonnage du Dakin
- ☞ Titrage pH-métrique, colorimétrique et conductimétrique du vinaigre blanc

Table des matières

1	Dosage par étalonnage	2
1.1	Principe	2
1.2	Contrôle qualité du Dakin par spectrophotométrie	2
1.3	Dosage par étalonnage par conductimétrie	3
2	Titration directe	3
2.1	Définition et principe	3
2.2	Relations à l'équivalence d'un titrage	3
3	Repérer l'équivalence d'un titrage	4
3.1	Titration du degré d'acidité du vinaigre blanc	4
3.2	Interprétation et exploitation	4
3.2.1	Suivi pH-métrique	4
3.2.2	Suivi conductimétrique	4
3.3	Outil numérique : Simulwin	4

Introduction

Réaliser un dosage c'est déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution. Les dosages nous entourent au quotidien sans que nous le sachions. En effet, dans les domaines de l'environnement, de la santé ou de l'agroalimentaire, ils sont utilisés pour réaliser des contrôles de qualité. Par exemple, la concentration en nitrates dans l'eau du robinet est continuellement vérifiée pour vérifier qu'elle ne dépasse pas 50mg/L , dose à partir de laquelle on considère que les nitrates deviennent nocifs. On peut également citer les prises de sang qui ne sont rien d'autre que des dosages du fer, du glucose et de plein d'autres substances dans notre corps pour vérifier que leurs concentrations ne sont ni trop fortes ni trop faibles.

Quelles techniques de dosages existe-t-il ? Comment choisir laquelle utiliser ?

1 Dosage par étalonnage

1.1 Principe

↗ Dulaurans TS

Réaliser un dosage par étalonnage, c'est déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution en comparant une grandeur physique, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons²

La grandeur physique peut être l'absorbance ou la conductivité électrique. Explication du tracé d'une courbe d'étalonnage (on mesure A ou σ pour chaque solution étalon et on reporte les points sur une même droite.) La détermination de la concentration se fait soit par lecture sur la courbe d'étalonnage, soit par calcul à partir de l'équation modélisant la courbe d'étalonnage.

↓ *On va illustrer le principe général sur un exemple avec le dosage par étalonnage spectrophotométrique du Dakin.*

1.2 Contrôle qualité du Dakin par spectrophotométrie

La couleur rose du Dakin est due uniquement à la présence d'ions permanganate (MnO_4^-). C'est un bon indicateur de vieillissement de cette solution car ce sont les premiers ions dont la concentration varie si la solution vieillit. Nous allons comparer l'absorbance du Dakin à celle de solutions de permanganate de concentration connue et ainsi effectuer un dosage par étalonnage. Le spectre du MnO_4^- possède un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde $\lambda = 530\text{nm}$, nous allons donc faire nos mesures à cette longueur d'onde. On rappelle que la loi de Beer-Lambert peut s'écrire :

$$A = kc$$

c est la concentration molaire en l'espèce qui absorbe la lumière (en mol.L^{-1}), k est une constante qui dépend de la longueur d'onde, de l'espèce étudiée et de la longueur de la cuve spectrophotométrique.

Dosage par étalonnage du Dakin

↗ JFLM TS p468

⊖ 5min

On trace la courbe d'étalonnage, on mesure l'absorbance du Dakin et on en déduit sa concentration en permanganate soit graphiquement soit en calculant le coefficient directeur de la droite. ATTENTION : dans certaines références il est indiqué de diluer le Dakin 10 fois, ce qui n'est pas nécessaire (il est déjà très peu concentré). Les solutions étalons ont été faites en préparation, seule la solution servant à la mesure est réalisée pendant la leçon. On n'oublie pas de traiter les incertitudes :) $\rightarrow \Delta A = k\Delta c$ avec $\Delta A = 0.05 * A$.

↓ *La méthode par spectrophotométrie n'est applicable qu'à des solutions colorées. Pour des solutions qui ne le sont pas, une autre méthode de dosage par étalonnage est d'utiliser la conductimétrie.*

2. Solutions de concentrations connues dont on a mesuré la grandeur physique en question.

1.3 Dosage par étalonnage par conductimétrie

L'utilisation de cette méthode nécessite la présence d'ions en solution, puisque la conductimétrie consiste à mesurer le courant entre deux plaques conductrices, courant créé par les espèces chargées. La loi à utiliser est la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce i , caractéristique de sa capacité à conduire le courant et s'exprime en $S.m^2.mol^{-1}$, c_i la concentration de l'espèce i en $mol.m^{-3}$ et σ la conductivité totale de la solution (en $S.m^{-1}$).

Ces méthodes ont l'avantage de ne pas être destructives, c'est-à-dire qu'on peut récupérer la solution après avoir mesuré son absorbance ou sa conductivité. Cependant, elles ne sont utilisables que si une seule espèce est responsable de la grandeur physique que l'on mesure (la conductivité ou l'absorbance). Lorsqu'elles ne sont pas applicables, on a recours à des titrages.

2 Titrage direct

2.1 Définition et principe

Un titrage direct est un dosage mettant en jeu une réaction chimique, appelée réaction support de titrage. L'espèce à titrer est donc détruite, on dit que cette méthode est destructive. Une réaction de titrage doit être totale, rapide, unique et associée à la modification d'au moins une grandeur physique caractéristique de la solution (pH, conductivité, etc.).

Voici le montage classique d'un titrage. On y définit la solution titrée (contenant l'espèce de concentration inconnue, dans un volume V_0) et dans la burette la solution titrante de concentration connue.

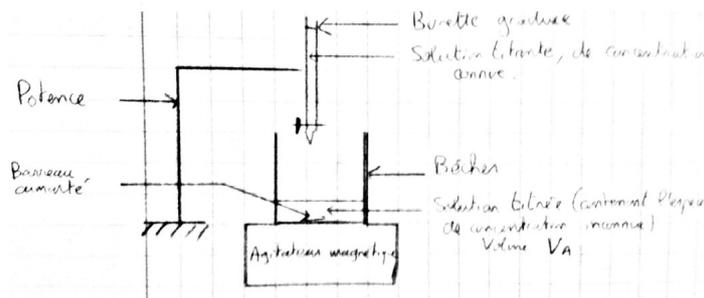


FIGURE 1 – Schéma burette etc.

Prenons par exemple le vinaigre, qui contient de l'acide éthanóïque CH_3COOH qu'on peut titrer par de la soude (Na^+ , OH^-). Sur la bouteille, il est indiqué que son "degré d'acidité" vaut 8, supposons que nous voulions le vérifier. CH_3COOH est le réactif titré et HO^- le réactif titrant.

2.2 Relations à l'équivalence d'un titrage

L'équivalence du titrage est l'instant précis où le réactif titré a été entièrement consommé, c'est-à-dire que les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

Le volume équivalent est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

Prenons pour exemple la réaction de l'acide éthanóïque avec la soude (le plus innocemment du monde) : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$, l'équivalence est atteinte lorsque :

$$\frac{n_0(CH_3COOH)}{1} = \frac{n_{versé}(HO^-)}{1} = [HO^-]V_{eq}$$

On en déduira donc :

$$[CH_3COOH] = \frac{[HO^-]V_{eq}}{V_0}$$

À l'équivalence, on a une relation qui nous donne $[CH_3COOH]$ où la seule inconnue est le volume équivalent. Il faut donc pouvoir repérer cet instant clé. Nous allons étudier les différentes méthodes au programme.

3 Repérer l'équivalence d'un titrage

Poursuivons notre exemple de titrage du degré d'acidité du vinaigre :



Cette réaction est bien quantitative.

3.1 Titrage du degré d'acidité du vinaigre blanc

Titrage par la soude du vinaigre

✎ Bordas

⊖ 5min

Diluer 10 fois le vinaigre commercial. Prélever 10 mL de cette solution et ajouter 20 mL d'eau et quelques gouttes de phénolphthaléine. Mesure de la conductivité, pH en fonction du volume. On note le volume pour lequel la solution a changé de couleur.

3.2 Interprétation et exploitation

3.2.1 Suivi pH-métrique

On explique comment déterminer le volume par la méthode des tangentes. Par cette méthode, l'outil de Régressi donne : $V_{eq\text{tangentes}} = \dots \pm \dots$

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques : $n_{CH_3COOH} = n_{OH^-}$ donc $C_{acide} V_{acide} = C_{titrant} V_{eq}$ donc $C_{acide} = \frac{C_{titrant} V_{eq}}{V_{acide}} = \dots \text{mol/L}$

Donc dans le vinaigre, $C_{vinaigre} = 10 * C_{acide} = \dots \pm \dots \text{mol/L}$

Le degré d'acidité correspond à la masse d'acide éthanóïque contenue dans 100g de vinaigre. On pourrait montrer aisément que $degré = C_{vinaigre} * (100g / \rho_{vinaigre}) * M_{CH_3COOH} = \dots \pm \dots$ (on attend 8degré).

En fonction du temps : Parler de $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ qui donne à la demi-équivalence $pH = pKa$. C'est une exploitation possible de la courbe de titrage, et on tombe sur la bonne valeur (4,9).

3.2.2 Suivi conductimétrique

L'équivalence est ici repérée par l'intersection des deux droites obtenues expérimentalement. Expliquer ce qu'il se passe avant et après l'équivalence (quels ions apparaissent, disparaissent). Cf figure. De ce fait, c'est normal d'avoir des droites de pente positive et le fait que la seconde droite ai un coefficient directeur plus grand est dû au fait que $\lambda_{CH_3COO^-}^0 < \lambda_{HO^-}^0$ SAUF que expérimentalement on a pas des droites (c'est pq on n'a pas pris en compte la dilution). On vérifie qu'on obtient pareil qu'en pH-métrie.

3.3 Outil numérique : Simulwin

En fonction du temps : discussion sur l'indicateur coloré : un bon IC doit avoir sa zone de virage incluse dans le saut de pH observé, et centrée si possible. Cela ne fonctionne bien que si le saut de pH est très violent.

Grâce à des logiciels de simulation, il est possible de prévoir les variations de plusieurs grandeurs physiques lors de l'ajout de la solution titrante. Par exemple, voici le logiciel Simulwin.

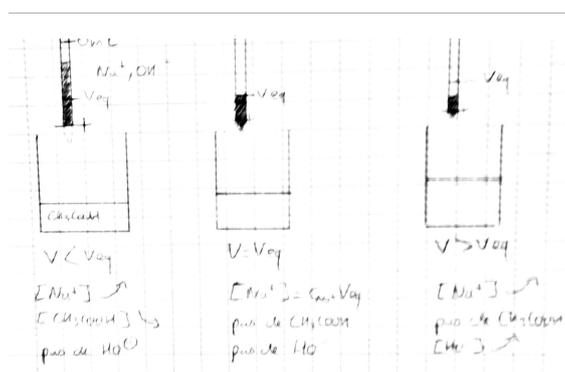


FIGURE 2 – Que se passe-t-il dans le bécher pendant le titrage ?

Simulation du titrage de l'acide éthanoïque par la soude

🔗 Notre imagination débordante ...

⌚ 5 min

On remplit notre bécher et la burette, on choisit les grandeurs physiques à observer (pH, conductivité), on trace les courbes, on superpose le diagramme de prédominance de la phénolphtaléine, puis d'un autre IC non adapté et on commente.

On peut alors définir un autre type de dosage : le dosage colorimétrique qui s'appuie sur le changement de couleur de la solution. Le choix de l'indicateur est donc crucial.

Conclusion

Il existe différents types de dosages. Il faut réfléchir à quelle méthode utiliser en fonction de la situation :

- Si la solution ne contient qu'une espèce, et que celle-ci est colorée ou ionique, on choisit le dosage par étalonnage qui convient
- Si l'espèce à doser appartient à un couple acide/base, on peut effectuer un suivi pH-métrique
- Si la conductivité subit une rupture de pente suffisamment franche, on peut effectuer un suivi conductimétrique

Il faut retenir qu'il n'y a pas une méthode meilleure que les autres, il faut simplement vérifier que celle utilisée donne une incertitude raisonnable. Une bonne méthode pour tenter de prévoir quel suivi sera efficace est de passer par une simulation numérique.

Les dosages sont à la base de nombreux contrôles de qualité comme nous avons pu le vérifier. **Ouverture :** Il existe d'autres types de dosages comme le dosage potentiométrique qui s'appuie sur l'oxydoréduction. Parfois, on ne peut pas doser directement l'espèce recherchée, on peut alors faire un titrage indirect.