

# LC07 - DOSAGES

30 mars 2017

Alexia Barbosa De Lima & Pierre Ragueneau

*J'en ai ma dose!!!*  
AUTEUR INCONNU

## Niveau

Lycée

## Bibliographie

- ↗ *Physique Chimie TermS*, **Durandeu Durupthy** → Pour construire la leçon, dosage par étalonnage
- ↗ *Chimie TermS*, **Durupthy** → Pour construire la leçon
- ↗ *Travaux pratiques de Physique Chimie*, **BURI** → Pour les expériences

## Prérequis

- Beer Lambert et spectro
- acide base
- oxydoreduction
- conductimétrie, loi de Kohlrausch

## Expériences

- ☞ Dosage du cuivre dans un laiton
- ☞ Titration de l'ion hydrogénocarbonate dans l'Hépar

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Dosage par étalonnage</b>	<b>2</b>
1.1	Principe . . . . .	2
1.2	Application : Dosage du Cuivre dans le Laiton . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Titration</b>	<b>3</b>
2.1	Principe . . . . .	3
2.2	Suivi de la réaction de titration . . . . .	4
2.2.1	pH-métrie . . . . .	4
2.2.2	Indicateur coloré . . . . .	4
2.2.3	Conductimétrie . . . . .	4
2.3	Application : Titration des ions $\text{HCO}_3^-$ dans l'eau d'Hépar . . . . .	5

## Introduction

Doser une espèce en solution, c'est déterminer la quantité de matière (ou la concentration) de cette espèce dans la solution. Ils peuvent être utilisés pour la détermination de concentration, dans le contrôle de pureté ou 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 par étalonnage

### 1.1 Principe

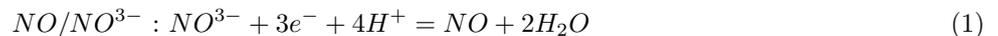
Pour un dosage par étalonnage, on peut commencer par faire la liste des grandeurs qui varient avec la concentration : l'absorbance, la conductivité, l'indice de réfraction, la taille des pics RMN. On cherche à avoir un lien entre ces deux grandeurs afin d'établir une courbe d'étalonnage dans la gamme correspondante

On peut se demander, à quoi servent les dosages. Par exemple, lors du recyclage, il peut servir à savoir la composition exacte des matériaux. On peut aussi contrôler la qualité d'un alliage, le laiton, composé de cuivre, de zinc et de plomb. Comme le zinc est moins cher, celui-ci est intéressant industriellement.

### 1.2 Application : Dosage du Cuivre dans le Laiton

Dans le laiton, comme on veut s'intéresser au cuivre, on veut pouvoir le distinguer du zinc. On sait que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est coloré en solution aqueuse, avec une couleur bleue. On propose alors de dissoudre le laiton et on utilise pour cela de l'acide nitrique. Il faut faire extrêmement attention lorsqu'on manipule cet acide. Premièrement parce qu'on l'utilise en solution concentrée, donc précaution habituelles en portant des lunettes, une blouse et des gants. Deuxièmement, parce qu'il dégage un gaz nocif, roux et est donc à manipuler impérativement sous hotte.

On a alors une réaction d'oxydoréduction qui apparaît. On peut tout d'abord écrire les demi équations des couples mis en jeu :



En additionnant (1) avec (2), on trouve l'équation de la réaction.

Maintenant que la solution est faite, on peut chercher à l'analyser afin de remonter à sa concentration en cuivre. Comme on a une espèce colorée, on choisit de mesurer l'absorbance grâce à un spectrophotomètre. On utilise également la loi de Beer-Lambert :

$$A = c\epsilon l$$

Cette loi est linéaire entre A et c et simple d'utilisation. l représente la largeur de la cuve, communément de 1cm et  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire, dépendant de la longueur d'onde.

Pour utiliser cette loi, il faut être dans des conditions particulières :

- Solution homogène : pas de bulle, ni précipité
- Pas de suspension solide
- Ne doit pas réagir à la lumière
- $c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  sinon diffusion et réfraction
- $A < 2$
- La loi est additive

Pour réaliser l'étalonnage, on crée une échelle de teinte, dans l'ordre des concentrations qui nous intéressent, ici de 0 à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec une solution de sulfate de cuivre. On peut voir à vue d'œil que la solution contenant le laiton se situe entre les deux et troisième tube à essai.

En pratique, on commence par faire le blanc. Ensuite, on enregistre le spectre d'absorption de la solution de sulfate afin de déterminer le maximum d'absorbance. Ceci est utile pour minimiser les erreurs dues aux autres métaux, augmenter la sensibilité et enfin diminuer l'impact d'une erreur sur la longueur d'onde.

Lors de la mesure au spectromètre, il y a certaines précautions à prendre : faire attention au sens de la cuve et ne pas mettre les doigts dessus.

Ensuite, on réalise la droite d'étalonnage puis on mesure l'absorbance de notre solution inconnue.

On remonte à la concentration grâce au coefficient directeur  $a_1$  de la droite d'étalonnage et la formule suivante :

$$c = \frac{A}{a_1}$$

Pour réaliser la solution, on a procédé à une dilution qu'il faut prendre en compte dans le calcul du pourcentage massique, ou titre massique  $x$ , de cuivre dans le laiton :

$$x = \frac{cV_{\text{fiolle}}M}{m}$$

On trouve  $x = 58,3 \pm 0,6\%$ . Pour les incertitudes, regressi donne l'incertitude sur le coefficient directeur de la droite, et les autres incertitudes liées à la formation des solutions sont négligeables. Donc l'incertitude de  $x$  dépend de celle de  $c$ . On rappelle la composition de ce laiton qui est CuZn39Pb2 donc  $x_{\text{thé}} = 59\%$ . On peut donc dire que le pourcentage massique donné par l'étiquette correspond à celui trouvé par notre dosage.

Transition : On peut maintenant se demander si ce genre de dosage est valable en toutes circonstances. Par exemple, on veut savoir si on peut faire pareil avec les ions hydrogénocarbonates. en effet, ceux-ci sont utiles dans plein de fonctionnement de notre organisme comme la digestion comme la régulation du pH du sang. Ces ions sont donc recommandés dans certains cas (diabète, obésité) et fortement déconseillés dans d'autre (cardiaque, hypertension). Il est donc nécessaire de savoir les doser, mais la méthode précédente n'est pas réalisable.

## 2 Titration

### 2.1 Principe

Ce type de dosage va utiliser une réaction dite support du titrage, qui consomme l'espèce qu'on veut doser et dont on peut suivre l'avancement. Celle ci doit être :

- totale (présence d'un réactif limitant)
- rapide (évite la dérive des instruments, confort)
- unique (seulement espèce concernée)

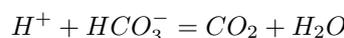
Il faut également une grande constante de réaction (ici constante d'acidité).

Si on fait réagir de l'acide chlorhydrique avec des ions hydrogénocarbonates en solution, on observe la création de bulles. Si on teste ce gaz, on peut mettre en évidence la présence de  $\text{CO}_2$ . On voit alors qu'une réaction entre en jeu et que celle ci vérifie les propriétés citées précédemment.

On remarque que l'ion  $\text{HCO}_3^-$  est une espèce amphotère, jouant le rôle d'un acide ou d'une base. Il intervient dans deux couples  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$   $\text{p}K_A = 6,4$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$   $\text{p}K_A = 10,3$ . On peut tracer le diagramme de prédominance et se rendre compte que seul le premier couple peut intervenir.

Donc la réaction se produisant est acidobasique et met en jeu les couples suivant :  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ . Ceci explique les observations faites lors de cette manip d'introduction.

On peut donc utiliser cette réaction pour titrer les ions  $\text{HCO}_3^-$



Transition : pour l'étudier, il faut pouvoir la suivre et déterminer l'équivalence.

## 2.2 Suivi de la réaction de titrage

Definition de l'équivalence : Lorsque les réactifs sont introduits en proportion stoechiométrique. On peut donc noter l'équation suivante :

$$\frac{n_{titré}}{coeff_{titré}} = \frac{n_{titrant}}{coeff_{titrant}} \quad (3)$$

Appliqué à notre cas, les coefficients stoechiométriques étant égaux à 1, on a :

$$cV_0 = c_t V_{eq} \quad (4)$$

Avec  $c$  la concentration molaire en ion hydrogénocarbonate,  $c_t$  celle de l'acide chlorhydrique,  $V_0$  volume de la solution titrée et  $V_{eq}$  celui de solution titrante introduit.

On peut suivre le titrage et déterminer le volume équivalent par plusieurs méthodes et on décide ici d'illustrer trois possibilités : pH-métrie, conductimétrie et indicateur coloré. Mais, il est important de savoir que chacune des méthode se suffit à elle même et que normalement l'utilisation d'une seule permet de mener à bien le dosage.

### 2.2.1 pH-métrie

Pour le pH, on se sert de la relation suivante :

$$\begin{aligned} pH &= pk_A + \log[base][acide] \\ pH &= pk_A + \log[HCO_3^-]/PCO_2 = pk_A + \log(c/PCO_2) \end{aligned}$$

la forme acide étant gazeuse, cela simplifie le calcul et on voit bien que le pH est directement lié à la concentration étudiée. C'est équation est seulement exacte avant l'équivalence.

### 2.2.2 Indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acidobasique avec des acide et base conjuguées de couleur différente. Pour savoir quel indicateur coloré prendre, on réalise un dosage rapide ou on utilise un outil de simulation afin de déterminer le pH à l'équivalence (le calcul est possible aussi).

Il faut que la zone de virage  $[pk_A-1; pk_A+1]$  soit contenue dans le saut de pH. On regarde plusieurs indicateurs susceptibles de fonctionner et on choisit e-le vert de Bromocrésol.

### 2.2.3 Conductimétrie

Ici, on se sert de la formule de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i c_i \quad (5)$$

On connaît les conductivité molaire ioniques  $\lambda_i$  ( $mS.m^2.mol^{-1}$ ) des ions présents :

- $\lambda_{H^+} = 34,98$
- $\lambda_{Cl^-} = 7,63$
- $\lambda_{HCO_3^-} = 4,45$

Lorsqu'on fait le bilan de matière lors du titrage, on voit que  $[Cl^-]$  augmente à tout instant. Avant l'équivalence,  $[HCO_3^-]$  diminue et  $[H^+]=0$  et après l'équivalence,  $[H^+]$  augmente et  $[HCO_3^-]=0$

On aura donc deux pentes de droites. Avant l'équivalence la pente sera négative et après l'équivalence elle sera positive et de valeur absolue plus grande.

## 2.3 Application : Titration des ions $\text{HCO}_3^-$ dans l'eau d'Hépar

On réalise maintenant l'expérience décrite par le schéma ci dessus avec  $V_0 = 50\text{mL}$ ,  $c_t = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . On veut que le saut de pH et les pentes des droites de conductimétrie soient assez franches, donc il faut des concentrations assez élevées. C'est pour ceci qu'on va titrer l'eau pure sans dilution. On cherche à déterminer  $V_{eq}$  des trois manières possibles ici grâce a nos instruments et de les comparer. **Pour l'indicateur coloré**, la mesure se fait à l'oeil pour repérer l'équivalence, en s'aidant de témoins de couleur. On trouve  $V_{eq1} = \dots$ .

Pour les deux autres méthode, la prise de points est indispensable. Ici, on cherche à rajouter des points sur nos courbes faites en préparation (environ 2 avant et 2 après l'équivalence).

Grâce aux courbes, on peut déterminer le volume équivalent.

### Pour la conductimétrie

On observe deux droites comme expliqué précédemment. Le volume équivalent se trouve à l'intersection des deux. On a  $V_{eq2} = \dots$ .

Pour estimer les incertitudes, on utilise les pentes maximale et minimales possibles grâce aux incertitudes sur la verrerie.

### Pour la pH-métrie

On peut utiliser par exemple la méthode des tangentes, ou la méthode de la dérivée. Le volume équivalent se trouve au centre du saut de pH.

Ici, pour s'affranchir des incertitudes sur cette méthode, on décide de réaliser une série de 10 mesures et calculer un écart type. (utilisation de Gum)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (6)$$

On trouve alors  $V_{eq3} = \dots$ .

A l'équivalence et grace à ces volumes équivalents, on peut trouver la concentration :

$$c = \frac{c_t V_{eq}}{V_0} \quad (7)$$

Pour comparer à la valeur indiquée sur la bouteille, on transforme celle ci en concentration massique :

$$C_m = cM \quad (8)$$

On trouve  $C_m = \dots \pm \dots \text{ g/L}$  et sur la bouteille est indiqué  $383,7 \text{ mg/L}$ . On voit donc que la teneur en ions hydrogénocarbonate est respectée (ou pas!).

## Conclusion

Comme nous avons pu le vérifier, les dosages sont très utiles dans de nombreux domaines. On peut illustrer toutes les techniques proposées dans ce cours dans un tableau récapitulatif.

Si ces méthodes ne conviennent pas, il existe d'autres dosages, par exemple les dosages potentiométriques ou même les dosages indirects lorsque le dosage de l'espèce recherchée est impossible.

## Commentaires