

# Leçon 7 (6) : Dosages

3 octobre 2017

« Entre les deux, mon cœur valence ! » J.-Y. Magna

Claire Crousier & Salomé Tallegas

**Niveau** : Lycée

## **Bibliographie** :

- *Techniques expérimentales, A.S. Bernard et al., p.39*
- *Physique Chimie terminale S, enseignement spécifique, hachette, p.463-486*
- *Des expériences de la famille acide-base, D. Cachau-Herreillat, p.259*
- *Des expériences de la famille Rédox, D. Cachau-Herreillat, 3F6 p.296*
- *Breal J. Mesplede 100 manip de chimie Manip 31*

<b><u>Prérequis</u></b> :	<b><u>Expériences</u></b>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Acide base</li><li>▪ Conductimétrie</li><li>▪ Spectrophotométrie, Beer Lambert</li><li>▪ Indicateurs colorés</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Dosage des ions permanganate dans le Dakin</li><li>▪ Titrage de l'acide acétique dans le vinaigre</li></ul>

## **Table des matières** :

- I. Dosage par étalonnage
  - I.1 Principe
  - I.2 Application : dosage du permanganate contenu dans le Dakin
- II. Titration directe
  - II.1 Principe et définition de l'équivalence
  - II.2 Dosage par conductimétrie
  - II.3 Dosage par pH-métrie
  - II.4 Dosage par colorimétrie
  - II.5 Application : Dosage de l'acide acétique contenu dans le vinaigre

Les dosages sont indispensables dans un contexte toujours croissant de contrôle de qualité (au quotidien (dureté de l'eau, analyses de sang, micropolluants ...) ou lors de scandales sanitaires comme dans le traitement de l'eau (Flint, 2016 ou l'agroalimentaire). Un dosage consiste ainsi à déterminer avec la plus grande précision la quantité de matière (ou concentration) d'une espèce chimique en solution.

On trouve deux grands types de dosage :

- Les dosages par étalonnage (non destructives) qui s'appuient sur la mesure d'une grandeur physique de la solution dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce chimique à doser.
- Les dosages par titrage (méthodes destructives) qui font intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

Je vous propose d'étudier les dosages de différentes espèces afin d'explorer et de se familiariser avec les différentes techniques de dosage.

## I- Dosage par étalonnage

### **I.1. Principe :**

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la quantité de matière d'une espèce en solution en exploitant une grandeur physique caractéristique de la solution à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie. Ces grandeurs physiques sont proportionnelles à la concentration et peuvent être l'absorbance déterminée grâce à un spectrophotomètre, la conductivité électrique ou conductance grâce à un conductimètre... On détermine la concentration par lecture sur le graphe ou à partir de l'équation modélisant le graphe. C'est une méthode non destructive.

### **I.2. Application : Dosage d'une solution de Dakin**

Ce dosage peut s'effectuer dans le cadre de solutions colorées telles que le Dakin, produit de la vie quotidienne. Le Dakin est un dérivé de l'eau de javel utilisé comme antiseptique (développé lors de la première guerre mondiale) et est constitué d'ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  (0,065 mol/L), de dihydrogénate de sodium  $\text{NaHCO}_3^-$  (20 g/L) et de permanganate de potassium  $\text{MnO}_4^-$ . La couleur rose du Dakin est due à la présence des ions permanganate, qui est un bon indicateur du vieillissement de la solution. Ici, notre objectif est de mesurer la teneur en  $\text{MnO}_4^-$  du Dakin. On prépare préalablement diverses solutions étalons de  $\text{MnO}_4^-$  dans la gamme  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/L afin de préparer une échelle de teinte.

On mesure ainsi l'absorbance de ces solutions grâce à un spectrophotomètre afin de tracer le graphe  $A = f(C)$  et d'obtenir la courbe d'étalonnage.

La loi de Beer-Lambert donne en effet une relation linéaire entre l'absorbance A et la concentration

$$\text{d'une espèce donnée : } A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec  $I_0$  l'intensité avant traversée de l'échantillon, I après traversée, C la concentration de l'espèce en mol/L,  $\varepsilon$  en (L/mol/cm, dépend de la température, de  $\lambda$ , du solvant) et l en cm la longueur de la cuve. Cette loi est additive.

*Mise en œuvre :*

On a préalablement effectué une échelle de teinte dans la gamme des concentrations qui nous intéresse : de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol/L. A vue d'œil, on voit que le Dakin se situe plutôt dans les solutions médianes (tube 4-3).

Faire le blanc, puis enregistrer le spectre absorption d'une solution permanganate (pic à 520 nm) et de la solution de Dakin (pic similaire) pour déterminer le max d'absorbance (minimise les erreurs). Les montrer au jury.

Faire attention au sens de la cuve et à ne toucher que les bords opaques de la cuve. Grâce au modèle linéaire de la droite d'étalonnage, on remonte à la concentration de l'échantillon de la liqueur de Dakin en mesurant son absorbance.

On trouve :  $C_{dakin} = \frac{A}{2091} = 6,05 * 10^{-5} \text{ mol/L}$ , soit 9,6 mg/L, ce qui correspond bien à l'indication commercial 1 mg de  $\text{MnO}_4^-$  pour 100 mL de solution ( $M(\text{MnO}_4^-)=158 \text{ g/mol}$ ).

Cette méthode est intéressante mais souffre de certaines limites : solution doit être colorée et la dilution doit être suffisante ( $C < 10^{-2}$  mol/L car sinon diffusion et réfraction). En effet, A doit être  $< 2$  (sinon saturation) : comme vous pouvez le voir, la courbe n'est plus linéaire au-delà d'un certain seuil. Montrer la courbe)

La solution doit être mono-soluté, homogène (pas de bulle/précipité), ne doit pas réagir à la lumière.

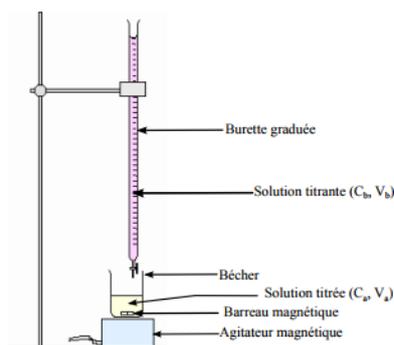
Il est aussi possible de doser par conductimétrie proportionnelle à la concentration dans le cas des solutions ionisées.

Transition : Les solutions doivent être soit colorées, soit ionisées pour le dosage par étalonnage, et il faut une solution qui puisse servir d'étalon, et il faut qu'il n'y ait qu'une seule espèce responsable de la grandeur physique mesurée ... Ce n'est pas le cas de la majorité des espèces chimiques qui nécessite d'autres méthodes de dosage. Ici, nous regarderons le cas du vinaigre blanc, dont la concentration d'acide acétique va être déterminé par titrage direct.

## II- Titrage direct :

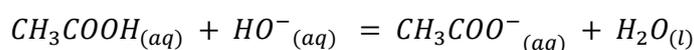
### **II.1. Principe et définition de l'équivalence :**

Le titrage direct est une technique de dosage mettant en jeu une ou plusieurs réactions chimiques. Elle est donc destructive. La réaction de support de titrage doit être quantitative, rapide et unique, et son point de fin de titrage doit être détectable.



**Figure 1 : Mise en œuvre pratique d'un dosage par titrage**

Application : Ici, l'objectif est de doser l'acide acétique contenu dans le vinaigre blanc. Sur la bouteille, il est marqué un degré d'acidité de 8°. L'acide acétique est un acide faible de Bronsted et intervient dans le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $\text{pK}_A = 4,76$  à 25°C. On peut donc utiliser une base forte, ici la soude NaOH pour titrer cette espèce, selon la réaction :



Le point d'équivalence est le point théorique pour lequel les réactifs sont introduits dans les conditions stœchiométriques, et le réactif titré est entièrement consommé. Le volume équivalent est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

Dans notre cas, on a :  $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_{\text{versé}}(\text{HO}^-)$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \cdot V_0 = [\text{HO}^-] \cdot V_{eq} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{[\text{HO}^-] \cdot V_{eq}}{V_0}$$

Il peut être trouvé soit par colorimétrie soit par le suivi d'une grandeur physique qui varie fortement à l'équivalence. Le volume mesuré expérimentalement est appelée volume de fin de titrage, et un titrage est d'autant plus réussi que la méthode utilisée permet d'évaluer un volume de fin de titrage proche du volume équivalent (sinon titrage par excès ou défaut).

Au cours de cette expérience, nous comparerons 3 méthodes de titrage direct pour repérer le point de fin de titrage.

## **II.2 Titrage conductimétrique**

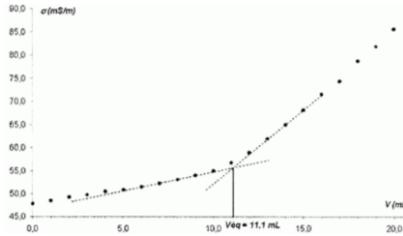
Dans le cas où l'espèce à titrer fait intervenir une (ou plusieurs) espèce(s) ioniques. On peut relier à la concentration ionique la valeur de la conductivité grâce à la loi de Kohlrausch qui traduit la capacité d'un ion à conduire le courant électrique :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$$

Avec  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique ( $\text{S} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$ ) qui est caractéristique de la capacité d'une espèce à conduire le courant,  $\sigma$  la conductivité totale de la solution en  $\text{S}/\text{m}$ ,  $C_i$  en  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,  $k$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ )

Limites : solution ionisée et dilution suffisante ( $C < 10^{-2} \text{ mol}/\text{L}$ ), et mono-soluté

Si l'intervention des ions et dilution sont négligeables,  $\sigma=f(V)$  est constitué de deux droites, dont l'abscisse du point d'intersection correspond à l'équivalence. Cette méthode a une bonne précision.

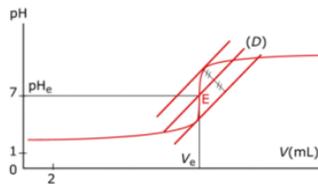


On trouve  $V_{eq} = 15,43 \pm 0,07$  mL

### II.3 Titrage pH-métrique

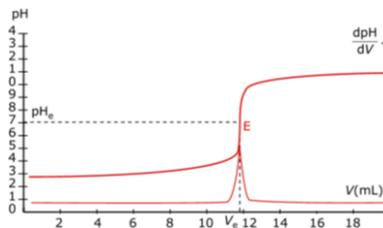
Dans le cas des réactions de titrage acido-basique. La brusque variation de pH pour la courbe  $pH=f(V_{réactif\ ajouté})$  permet de repérer l'équivalence du titrage.

Méthode des tangentes parallèles : tracer 2 tangentes avant et après le saut de pH. Tracer la parallèle à ces 2 tangentes, équidistante de celles-ci. L'abscisse de son intersection avec la courbe détermine le volume à l'équivalence. Simple mais long à mettre en œuvre



On trouve :  $V_{eq} = 15,39 \pm 0,07$  mL

Méthode de la courbe dérivée :



On trace le graphe  $dpH/d(VB)=f(VB)$ , l'équivalence correspond à l'extremum de cette courbe

On trouve :  $V_{eq} = 15,33 \pm 0,07$  mL

Méthode plus complexe, mais donne un repérage facile avec une bonne précision, même si l'extrémum est approximé. Il est particulièrement important d'avoir resserré les points proches de l'équivalence.

### II.4 Titrage par colorimétrie

Un changement de teinte du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence, il peut être facilité par un indicateur de fin de réaction. Un des réactifs/produits est en effet coloré ou un indicateur coloré/ de fin de réaction est ajouté à la solution (en faible quantité).

La détection se fait visuellement. La mise en œuvre est simple, rapide, de faible précision, et nécessite de connaître la valeur du pH à l'équivalence ou formation d'un complexe coloré.

Un indicateur coloré acido-basique est en effet un couple acide/base dont les 2 espèces n'ont pas la même teinte. Si sa zone de virage [pKa-1 ; pKa+1] contient le pH à l'équivalence, il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Ici on utilise le bleu de thymol (C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>S), espèce qui observe deux virages autour de ses deux pKa 1,65 et pKa, celui qui nous intéresse ici 9,2) :

$$\text{On trouve } V_{eq} = 15,3 \pm 0,2 \text{ mL}$$

### II.5 Application : dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

Au final, on peut remonter à la concentration d'acide acétique dans le vinaigre commercial :

$$C_a = \frac{C_s * V_{eq} * V}{(V_a * V_0)} = 1,53 \pm 0,05 \text{ mol/L}$$

Degré d'acidité :  $D = C_a * M_a * 0,1 = (9,2 \pm 0,3)^\circ$ .  $M_a = 60,1 \text{ g/mol}$

Valeur légèrement supérieure à celle indiquée par le fabricant (8°).

### Conclusion :

Nous avons vu dans ce cours les deux grands types de dosages : les dosages par étalonnage et les titrages. Les dosages par étalonnage reposent sur des mesures physiques et conviennent pour des solutions colorées ou ionisées. Le principe de titrage va être généralisé 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..). 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. On s'est ici limité aux dosages directs, mais d'autres variantes (indirect, par retour) existent et permettent certains titrages particuliers (réactions lentes, oxydoréduction etc..)

	Dosage par étalonnage		Titration directe		
	Non destructif		Destructif		
Grandeur	A	$\sigma$	pH	$\sigma$	Colorimétrie
Composé	Monosoluté coloré	Monosoluté ionique	acido/basique	Ionique	Coloré / indicateur
Limites expérimentales	$C < 10^{-2} \text{ mol/L}$ $A < 2$	$C < 10^{-2} \text{ mol/L}$	Réaction rapide, unique, quantitative		
Étalonnage	Oui, $\lambda_{max}$ à déterminer	Non	Oui (2 étalons)	Non	Non
Outils mathématiques	$A = k * C$ Regression linéaire	$\sigma = k' * C$ Regression linéaire	Tangentes Dérivée	Droites	Visuel
Incertitudes	Dilution Appareil		Manipulation (Lecture) Méthodes graphiques/visuelle C solution titrante		

Remarques : Remplacer la phénolphtaléine ?

Attention le Dakin ne doit pas être trop vieux car perd de son titre en MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et perd de sa couleur

Les solutions de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et celle contenant l'indicateur coloré ne doivent pas être jetées à l'évier

Maximiser les volumes à mesurer pour minimiser l'incertitude relative, pour avoir  $V_{eq}$  le plus important