

LC07 : DOSAGES (LYCÉE)

17 avril 2019

" *Dosis sola facit venenum : Seule la dose fait le poison.*"

Clémentine Rouvière & Corentin Pacary

Barbe Bleue, **Amélie Nothomb** (et **Paracelse** avant elle)

Niveau : Lycée

Bibliographie

- *Physique-Chimie T^{le}S*, **Hatier** → le coeur de la leçon
 - *Chimie Term S*, **Belin** → le coeur de la leçon
 - *Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille* → Dosage de l'acide acétique
- Acide-base**

Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Notion d'absorbance-Loi de Beer-Lambert
- Indicateurs colorés
- Tableau d'avancement

Expériences

- ☞ Dosage spectrophotométrique du bleu de patenté dans le sirop de menthe
- ☞ Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

Table des matières

1	Dosages par étalonnage	2
1.1	Spectrophotométrie UV-visible	2
1.2	Conductimétrie	3
1.2.1	Résistance, Conductance et conductivité	3
1.2.2	Loi de Kohlrausch	4
1.2.3	Analogie avec la spectrophotométrie	4
2	Titrages	4
2.1	Réaction support et titrage direct	4
2.2	Equivalence	5
2.3	Repérer l'équivalence	5

Introduction

Un dosage permet de déterminer très précisément la quantité de matière ou concentration d'une espèce dissoute en solution. C'est pourquoi ils sont indispensables dans un contexte de contrôle de qualité omniprésent (dureté de l'eau, analyse de sang, médicaments...). L'utilisation de cette technique aurait ainsi pu éviter de nombreux scandales sanitaires, on peut penser notamment à l'affaire Flint et à son eau contaminée en plomb. Cette technique est aussi très utilisée pour réaliser le suivi cinétique d'une réaction ou pour déterminer le rendement d'un procédé industriel.

Il existe deux grands types de dosages :

- Dosage par étalonnage : méthode non destructive qui s'appuie sur l'utilisation de solutions étalon,
- Titration : méthode destructive puisqu'elle met en jeu une réaction chimique.

L'idée n'est pas de présenter une liste exhaustive de tous les paramètres physiques et de toutes les transformations chimiques utilisables lors d'un dosage mais d'illustrer le principe général en répondant aux questions suivantes : dans quels cas un dosage peut-il être utilisé ? Comment réaliser un dosage et quelles sont ses limitations ?

1 Dosages par étalonnage

Dosage par étalonnage : Détermination de 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 étalons. L'intérêt de cette technique est qu'elle est non destructive mais elle n'est pertinente que si les solutions étalons ont été préparées de telle sorte que leur concentration en l'espèce d'intérêt est parfaitement connue.

↓ *Il est possible de réaliser un dosage par étalonnage en s'appuyant sur de nombreuses grandeurs physiques, je vais m'intéresser pour le moment à l'une des caractéristique les plus évidentes des solutions : leur couleur.*

1.1 Spectrophotométrie UV-visible

En réalisant le spectre d'une solution colorée, on peut déterminer les espèces colorées qu'elle contient puisque l'absorbance est une grandeur additive. Ainsi, en réalisant le spectre du sirop de menthe on s'aperçoit qu'il contient de la tartrazine et du bleu de patenté puisqu'on retrouve les mêmes bandes d'absorption. Dans une gamme de longueurs d'onde on s'aperçoit que seul le bleu de patenté à une absorbance non nulle. Je vous rappelle alors l'expression de l'absorbance dans cette gamme de longueur d'onde :

$A_\lambda = \epsilon_\lambda \ell c$	ϵ coefficient d'absorption molaire en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ℓ longueur de la cuve en cm c concentration molaire en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
---------------------------------------	---

Ainsi, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en bleu de patenté en solution.

↓ *Je vais alors m'appuyer sur le dosage du bleu de patenté dans le sirop de menthe pour illustrer la réalisation d'un dosage par étalonnage avec un spectrophotomètre UV-visible.*

Choix de la longueur d'onde de travail On veut étudier la concentration en bleu de patenté dans le sirop de menthe. On se place alors à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption par le colorant est maximum λ_{max} pour minimiser les incertitudes.

Ici $\lambda_{max} = 638 \text{ nm}$.

Construction de la droite d'étalonnage Comme la loi de Beer-Lambert nous dit que l'absorbance à la longueur d'onde choisie est proportionnelle à la concentration en bleu de patenté, si on retrouve le coefficient directeur, on peut alors retrouver la concentration dans la solution qui nous intéresse grâce à une mesure d'absorbance.

Or d'après la loi de Beer-Lambert le coefficient directeur est donné par $\epsilon \cdot l$. l est la longueur de la cuve qu'on connaît mais le problème est que le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde et de la température entre autres. Il faut donc déterminer la pente à chaque dosage. C'est pour cela qu'on utilise des solutions étalons, ce sont des solutions contenant l'espèce d'intérêt avec des concentrations différentes, qu'on connaît le plus précisément possible. En mesurant l'absorbance des solutions étalons, il est alors possible de construire ce qu'on appelle la droite d'étalonnage, c'est la droite qui donne la relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.

Droite d'étalonnage

Tracée au préalable et affichée au tableau

Dosage du bleu de patenté dans le sirop de menthe

✍ Guyon Hulin Petit

⊖ 5 minutes

Matériel

- Sirop de menthe Frigolet
- Spectro-photomètre UV-visible
- Colorants alimentaires

Mesure de l'absorbance de la solution de sirop, déduction de la quantité de colorant On a $pente = (valeur) = \frac{A}{c}$
DJA = 2.5 mg · kg⁻¹.

La modélisation linéaire me donne le coefficient directeur $\epsilon \cdot l = 0.1578L/mol$ et l'absorbance du sirop de menthe à 638 nm est $A=0.509$, donc la concentration en bleu de patenté est 3,23 mg/L. J'avais dilué avec un facteur 20, donc la concentration en bleu de patenté dans le sirop de menthe vaut 64,52 mg/L.

Ne pas oublier la dilution

Sachant que la DJA est de 2,5 mg/kg, pour une personne de 80 kg, il faudrait boire 3L de sirop de menthe pure par jour pour dépasser la DJA.

↓ *Le dosage par étalonnage par spectrophotométrie permet de déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution en exploitant la relation linéaire entre la concentration et l'absorbance. Cependant, on peut être intéressés par de nombreuses espèces qui ne sont pas colorées. Comment faire pour déterminer leur concentration ? On peut utiliser une autre grandeur physique. Par exemple, solution avec des ions : courant.*

1.2 Conductimétrie

En effet, dans un circuit électrique, on sait que le courant est dû au déplacement des électrons. De la même façon, dans une solution contenant des ions on va pouvoir observer un courant électrique. On peut aussi intuitivement se dire que le courant sera proportionnel au nombre d'ions dans la solution et donc à la concentration. Mesurer le courant électrique pourrait permettre de remonter à la concentration d'ions en solutions.

1.2.1 Résistance, Conductance et conductivité

Cependant, il est bien plus aisé en pratique de déterminer une résistance qu'un courant pour une solution. Ceci revient au même puisque la loi d'Ohm, nous permet de remonter au courant : $I = \frac{U}{R}$.

On définit la conductance $G = \frac{1}{R}$ en Ω^{-1} ou Siemens (S) ce qui permet d'avoir ici une grandeur proportionnelle au courant. La conductance mesure alors la facilité de la solution à conduire le courant, puisque c'est l'inverse d'une résistance qui définit la facilité de la solution à s'opposer au passage du courant.

1.2.2 Loi de Kohlrausch

On peut exprimer la conductance en fonction de la concentration en ions, par exemple, pour de l'eau salée, qui contient des ions sodium et chlorure : $G = k\lambda_{Na^+}c_{Na^+} + k\lambda_{Cl^-}c_{Cl^-}$.

Comme k dépend de la cellule conductimétrique, on introduit la conductivité : $\sigma = \lambda_{Na^+}c_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}c_{Cl^-}$. De la même façon que la loi de Beer-Lambert lie l'absorbance et la concentration en espèces colorée, on a une loi qui lie la conductivité et la concentration en ions, c'est la loi de Kohlrausch :

$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$	σ conductivité en $S \cdot m^{-1}$ λ conductivité molaire ionique de l'espèce l'espèce X_i en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ c_i concentration molaire en l'espèce X_i en $mol \cdot m^{-3}$
---------------------------------	---

1.2.3 Analogie avec la spectrophotométrie

	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Phénomène physique	Absorption	Courant électrique
Grandeur Q	Absorbance A	Conductivité σ
Loi linéaire reliant Q et la concentration c	loi de Beer-Lambert	Loi de Kohlrausch

On en tire dans les deux cas une droite d'étalonnage à partir de solutions dont la concentration en l'espèce d'intérêt est connue le plus précisément possible. La mesure de la grandeur (absorbance ou conductivité) de la solution permet alors de remonter à la concentration.

↓ *Le dosage par étalonnage est rendu possible car la concentration des espèces peut être déterminée à partir de solutions étalons que l'expérimentateur réalise en connaissant parfaitement la concentration. Comment faire lorsqu'on ne peut pas utiliser d'étalon*

2 Titrages

2.1 Réaction support et titrage direct

Les titrages mettent en jeu une ou plusieurs réactions chimiques appelées réactions support du titrage. On ne s'intéresse qu'à un type de titrage qui s'appelle le titrage direct, il ne met en jeu qu'une réaction qui permet de remonter à la concentration de l'espèce d'intérêt. Cette réaction peut être de diverses nature : acido-basique, rédox, précipitation, complexation... du moment qu'elle respecte certaines conditions.

Condition sur la réaction chimique : totale, rapide et unique (quantitative)
--

Du fait de la grande diversité des réactions mises en jeu, de nombreuses espèces peuvent être dosées par titrage direct.

Notamment, la réaction entre l'acide acétique et la soude est une réaction acido-basique qui respectent les conditions précédentes. On peut donc l'utiliser pour doser l'acide acétique, appelé le réactif titrant, par la soude, le réactif titré. Or, l'acide acétique est responsable de l'acidité du vinaigre, il peut alors être intéressant pour le consommateur de déterminer la concentration en acide acétique dans un vinaigre.

Il faut que le titre du réactif titrant soit connu le plus précisément possible

↓ *Pour pouvoir remonter à la concentration en l'espèce qui est dosée, on va verser petit à petit le réactif titrant dans le bécher. Le réactif titré est alors consommé peu à peu au fur et à mesure que le réactif titrant est versé et qu'ils réagissent ensemble. Au bout d'un moment, on va atteindre un point appelé l'équivalence.*

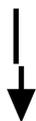


2.2 Equivalence

L'équivalence est définie comme étant la situation où le réactif titrant et le réactif titré sont présents en solution en proportions stoechiométriques. Les deux réactifs sont alors totalement consommés.

L'avantage des réactions acide/base, c'est qu'en général, il y a une stoechiométrie 1-1 comme on peut le voir avec la réaction entre l'acide acétique et la soude, on en tire à l'équivalence : $n_{CH_3COOH,initial} = n_{OH^-,versé}$ et $n_{OH^-} = C_b V_e q$.

On peut alors remonter à la quantité de matière de l'acide acétique dans le vinaigre.



On sait maintenant que la relation à l'équivalence permet de remonter à la concentration en acide acétique. La question maintenant est de savoir quand se trouve l'équivalence, quel est le volume versé à l'équivalence.

2.3 Repérer l'équivalence

Dans le cas de la réaction entre l'acide acétique et la soude, il n'y a aucune espèce colorée, on ne va donc pas pouvoir utiliser l'absorbance, en revanche on peut voir qu'il y a plusieurs espèces chargées (Na^+ , OH^- , CH_3COO^-), la conductimétrie va donc nous aider. De plus, on a ici une réaction acido-basique donc on se doute que le pH va aussi être une grandeur d'intérêt.

Colorimétrie Choix de l'indicateur coloré

Une première façon, d'exploiter le pH est d'utiliser un indicateur coloré. IL en existe plusieurs auxquels on a facilement accès (BBT, hélianthine, phénolphaléine).

On a vu que lorsqu'on réalise le dosage, on ajoute peu à peu de la soude en solution. Avant l'équivalence, la soude est consommé donc le pH reste aux alentours de 4, puis après l'équivalence la soude n'est plus consommée et sa concentration augmente dans le bécher. Le pH va alors fortement augmenter jusqu'à 10. Il y a donc un brusque saut de pH au moment où l'équivalence est dépassée. Il faut donc un IC dont la zone de virage contienne ce pH final et soit au-dessus du pKa du couple de l'acide acétique. Il indiquera alors la fin de la réaction, le moment où la totalité de l'acide aura été consommé, on pourra donc avoir une valeur de volume équivalent au moment où la solution changera de couleur. Ici, on choisit donc la phénolphaléine.

Montrer l'indicateur coloré choisi dans deux tubes à essai, un acide et un basique : quand il y a seulement de l'acide, solution incolore, puis quand il y a seulement de la soude, solution rose.

Nous allons donc ajouté cet indicateur dans le bécher. A l'équivalence, on aura un changement de couleur, la solution deviendra rose.

Je vais maintenant réaliser le dosage par suivi pH-métrique et conductimétrique. Je sais que l'équivalence se situe aux environs de 13,4 mL, je vais donc me rapprocher de cette valeur et réaliser quelques points.

Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

🔪 Cachau-hercillat

⌚ 5 min

Matériel

On réalise des points en se plaçant juste avant l'équivalence. Le pH augmente brusquement et l'indicateur change de couleur (noter le $V_{eq,colorimétrie}$), il n'y a plus d'acide acétique donc la concentration augmente vite, d'où la rapide augmentation du PH. On constate aussi une augmentation de la conductimétrie mais on ne peut rien dire dessus.

Vous pouvez voir les courbes que j'ai réalisées en préparation, en bleu, la courbe de pH et en rouge, la courbe de conductimétrie. Nous allons maintenant exploiter ces courbes pour remonter à la concentration d'acide acétique dans ce vinaigre.

pH-métrie On a précédemment réalisé le dosage complet, et voici la mesure du pH en fonction du volume de soude versé. Comme prévu, on voit nettement un saut de pH. On peut avoir une estimation grossière du volume équivalent $V_{eq,pH,oeil} = \dots(13,8)mL$.

Cependant, on se doute que cette méthode n'est pas très précise. La courbe étant raisonnablement symétrique, on peut utiliser une autre méthode pour déterminer plus précisément l'équivalence.

Méthode des tangentes :

On trace une première droite proche de la zone de virage, on cherche ensuite la droite parallèle tangente à la courbe $pH=f(V)$ de l'autre côté de l'équivalence. On trace une sécante perpendiculaire à ces deux droites, puis la médiatrice du segment formé. L'intersection avec la courbe $pH=f(V)$ nous donne le pH et le volume versé à l'équivalence $V_{eq,pH,tangentes} = \dots(13,5)mL$.

Enfin, il existe une autre méthode pour déterminer le volume équivalent.

Méthode de la dérivée : On dérive simplement la courbe $pH=f(V)$ et on regarde le maximum de variation, on obtient $V_{eq,pH,dérivée} = \dots(13,5)mL$.

Espèce chimique	Na^+	HO^-	CH_3COO^-
Avant l'équivalence	↗	0	↗
Après l'équivalence	↗	↗	→

Conductimétrie

Loi de Kohlraush : $\sigma = \lambda_{Na^+}c_{Na^+} + \lambda_{OH^-}c_{OH^-} + \lambda_{CH_3COO^-}c_{CH_3COO^-}$

Or que ce soit avant ou après l'équivalence, la concentration en ions augmente donc on s'attend à ce que la conductivité augmente.

De plus, avant l'équivalence, la conductivité est une fonction affine de $\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}$, comme on l'a vu dans la partie 1 : $\sigma_{av} = a_{av}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) + b_{av}$.

De la même façon, après l'équivalence, la conductivité est une fonction affine de $\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}$: $\sigma_{ap} = a_{ap}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) + b_{ap}$.

Enfin, comme on a $\lambda_{HO^-} = 19.86 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} > \lambda_{CH_3COO^-} = 4.09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, la pente de σ_{av} doit être plus faible que la pente de σ_{ap} .

On a donc deux portions de droite : un pour la partie avant l'équivalence et un pour après. C'est bien ce qu'on observe sur notre courbe, et le changement de pente, soit leur point d'intersection, correspond au volume équivalent. On obtient donc un cinquième volume équivalent $V_{eq,\sigma} = \dots(13,9)mL$.

Finalement Le volume équivalent mesuré nous permet de remonter à la concentration en acide acétique du vinaigre : $c_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_0}$. Il faut penser à prendre en compte le fait que l'on a dilué notre vinaigre avant de l'introduire dans le bécher, avec un facteur de dilution $\delta = 20$. Alors $c_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_0} \delta$ Il faut alors choisir un volume équivalent parmi les 5 possibilités, $V_{eq,pH,dérivée}$ et $V_{eq,pH,oeil}$ donne une bonne estimation mais les incertitudes sont trop grandes. LA façon dont on a réalisé le dosage colorimétrique a aussi une incertitude importante. Le choix doit donc se faire entre la méthode des tangentes en pH-métrie et la conductimétrie. Les portions de droite n'étant pas très belles, on choisit plutôt la méthode des tangentes.

La concentration en acide acétique dans le bécher est donc : $c_a = \dots(1.35)mol/L$.

N'oublions pas les incertitudes :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} \quad (1)$$

On peut négliger ΔC_b car pour titrer on prend une solution dont le titre est connu précisément (faite à partir d'un solide généralement) $\frac{\Delta C_b}{C_b} \simeq 10^{-3}$ et ΔV_0 car on a utilisé une pipette jaugée pour délivrer les 20 mL soit $\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{0.001}{20} = 5.10^{-4}$. On a donc :

$$\frac{\Delta C}{C} \simeq \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \simeq 1.10^{-2} \quad (2)$$

Donc $c_a = \dots(1.35) \pm \dots(0.01)mol/L$

On remonte ainsi à la concentration massique : $C_m = C_a \cdot M$ ($M = 60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). Et au degré d'acidité qui est défini par la masse d'acide acétique dans 100 g de vinaigre : $D = \frac{C_a}{d_{vinaigre} \cdot \rho_{eau}} \simeq 0.1 C_m = \dots(8.1) \pm \dots(0.6)$.

$$\frac{\Delta D}{D} \simeq \frac{\Delta C}{C} .$$

Ceci correspond bien à la valeur donnée par le fabricant.

Finalement, on a mesuré le volume équivalent de différentes manières : par colorimétrie en utilisant un indicateur coloré dont la zone de virage correspond au saut de pH prévu, par suivi pH-métrique, où on tire profit des propriétés acido-basiques de la réaction, et par conductimétrie par utilisation de la présence d'ions en solution.

La méthode de titrage directe est donc efficace pour déterminer la concentration d'une espèce en solution lorsqu'on ne peut pas réaliser une gamme de solutions étalons. Cependant, pour que cette technique de dosage soit pertinente, il faut que la réaction support du titrage soit rapide, quantitative, unique mais aussi que l'équivalence soit facilement repérable comme ici avec un changement de couleur d'un incateur coloré, un saut de pH ou un changement de pente de la conductivité.

Conclusion

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. Lorsqu'on peut réaliser une gamme de solutions étalons et qu'on a une relation de proportionnalité directe entre la concentration de l'espèce d'intérêt et une grandeur physique comme l'absorbance ou la conductimétrie, on peut réaliser un dosage par étalonnage. Lorsque ce n'est pas le cas et qu'on a une réaction chimique qui met en jeu l'espèce d'intérêt et qui respecte les conditions (rapide quantitative et totale), on peut réaliser un dosage direct. Il existe d'autres types de titrages quand on n'a pas directement une réaction quantitative avec l'espèce qu'on veut titrer : indirect, en retour... Par exemple, si on veut titrer la concentration en vitamine C dans le jus de citron, on va plutôt utiliser un titrage en retour.