

# LC 06 – Dosages

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

**Niveau : Lycée Terminale S (c'est la partie Contrôle de qualité par dosage).**

## Commentaires du jury

### Bibliographie

- ♣ *Chimie TermS (2012)*, **Belin** → Base de la leçon + vinaigre
- ♣ *Physique-Chimie TleS*, **Hatier JFLM** → bases + dosage du Dakin
- ♣ *Des expériences de la famille Acide-base*, **Cachau-Herreillat** → Manip vinaigre
- ♣ *Physique-chimie 1ère S (2012)*, *Hachette, Dulaurans-Durupthy* → Dakin
- ♣ *Travaux pratiques de chimie tout prêts*, **Barilero** → TP Dakin p30

### Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Tableau d'avancement
- Indicateurs colorés
- Absorbance-Loi de Beer-Lamber (1er)
- Conductivité (non, c'est nouveau en TermS, c'est explicité dans le programme de le faire par analogie avec Beer Lambert!)

### Expériences

- ☞ Vinaigre
- ☞ Au choix : dakin ou bleu pathenté du sirop de menthe

## Table des matières

<b>1 Dosage par étalonnage</b>	<b>3</b>
1.1 Spectrophotométrie UV-visible	3
1.2 Conductimétrie	5
<b>2 Titrages</b>	<b>7</b>
2.1 Réaction support et titrage directe	7
2.2 Equivalence	8
2.3 Repérer l'équivalence par pHmétrie	9
2.4 Repérer l'équivalence par colorimétrie	10
2.5 Repérer l'équivalence par conductimétrie	11
2.6 Degrés du vinaigre	12
<b>1 Dosage par étalonnage</b>	<b>16</b>
1.1 Spectrophotométrie UV-visible	16
1.2 Conductimétrie	17
<b>2 Titrages</b>	<b>18</b>
2.1 Réaction support et titrage directe	18
2.2 Equivalence	18
2.3 Repérer l'équivalence par colorimétrie	18
2.4 Repérer l'équivalence par pHmétrie	19
2.5 Repérer l'équivalence par conductimétrie	19
2.6 Degrés du vinaigre	20

## Préparation

Préparation : on peut faire des simulations sur Dozzaqueux (pH, conductimétrie et colorimétrie), des résultats de dosage sur internet ont été reportés dans un regressi (cf. sources Laura).

Plan : on peut sauter la cellule conductimétrique.

Manip : Dozzaqueux possible

Passage : bien écrire les définitions au tableau, être clair.

Questions : structure de la phénolphtaléine, techniques expérimentales des dosages (cf. fiche), électrode de verre (cf. Bernard), utilisation de l'acétate de vinyle, son polymère, double-couche électronique (cellule conductimétrique (BUP 926), dosage iodométrique, méthode de Winkler pour O<sub>2</sub> de l'eau,

## Placement

Le programme de Terminale S porte précisément sur le **contrôle de qualité par dosage**. On va essayer de bien se limiter à ça ici, car sinon en vrai dosage déjà vu en première. Le but étant ici d'utiliser ces méthodes pour un domaine précis. Choix : sirop de menthe ou Dakin, c'est kifkif. *En STL. En classe de première, l'analyse aborde des aspects qualitatifs relatifs aux tests d'identification et à l'analyse structurale, mais aussi des aspects plus quantitatifs avec la réalisation de dosages par étalonnage et une première approche des titrages, directs et indirects, avec des suivis colorimétrique, conductimétrique et pHmétrique. En classe terminale, ces thématiques sont prolongées et d'autres sont introduites. La préparation des solutions complète la description de la composition des solutions ainsi que les problèmes liés à leur conservation. Les dosages par étalonnage permettent d'étudier de manière plus approfondie les mesures conductimétriques. Les dosages par titrage, quant à eux, sont enrichis par des titrages met- tant en jeu des réactions de précipitation et des indicateurs colorés. Les capteurs électrochimiques constituent une nouvelle thématique qui permet d'aborder la notion d'électrode spécifique et d'ana- lyse en temps réel*

## Préparation

- Spectre des ions permanganate, noter  $\lambda_{max}$
- Dosage du Dakin : faire les solutions étalons, mesurer l'absorbance, faire la droite d'étalonnage.
- Préparation de la solution de Dakin *je sais pas si on la fait en direct, à voir, mais tester au moins une fois*
- Préparer les incertitudes du dosage du Dakin
- Réaliser le titrage colorimétrique, pH-métrique et conductimétrique de l'acide acétique dans le vinaigre.
- Préparer un bécher avec de l'acide acétique (vinaigre) et un avec de la soude, avec la phénolphtaléine à côté
- Préparer le montage pour le dosage pH-métrique, conductimétrique, colorimétrique de l'acide acétique
- Préparer les calculs et incertitudes du dosage du Dakin

## Introduction

**Définition : dosage** Un dosage est l'action qui consiste à déterminer la quantité d'une substance précise (l'analyte) présente dans une autre ou dans un mélange (la matrice).

**Intérêt des dosages** Ils sont indispensables en pour :

- la santé : contrôler la teneur en principe actif d'un médicament, qui à trop forte dose devient nocif.
- la médecine : dépistage de maladies lors d'analyse sanguine *Il faut que le pH soit tamponné dans la zone [7,2 ; 7,6], sinon le pH du liquide endocrinien est modifié, il y a modification de la fréquence et de l'amplitude respiratoire, c'est le coma ou la mort.*
- l'hygiène : dureté de l'eau (teneur en ion calcium et magnésium)
- l'industrie : suivi cinétique d'une réaction, détermination du rendement d'un procédé industriel

L'utilisation de cette technique aurait ainsi pu éviter des scandales sanitaires, comme l'affaire Flint (2016, [article Le Monde](#)) et à son eau contaminée en plomb. *Le scandale a été suffisant pour que les autorités sanitaires de la ville soient mises sous tutelle. Ils ont triché sur les points de prélèvements (dans les quartiers neufs avec des canalisations sans plomb au lieu d'aller dans les vieux quartiers) et pas sur la mesure quantitative en elle-même. Mais les problèmes d'analyse chimique quantitative sont légions : pesticides, polluants dans les couches pour bébé (24 janvier 2017, 60 millions de consommateurs), perturbateurs endocriniens dans les cheveux des enfants (20 avril 2017, 60 Millions de consommateurs), contamination à la mélamine du lait pour bébé en Chine (2008, 94 000 personnes touchées!) et la liste est quasi interminable.*

**Définition : dosage par étalonnage, titrage** On distingue (i) le dosage par étalonnage, non destructif, qui s'appuie par comparaison avec des solutions étalon (ii) le dosage par titrage, destructif, qui s'appuie sur une réaction chimique.

**Objectif** Les techniques de dosages sont nombreuses. On ne va pas présenter une liste exhaustive. On va 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 Dosage par étalonnage

**Définition : dosage par étalonnage** Un dosage par étalonnage désigne la 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.

**Intérêt** 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. On va commencer par une des caractéristiques les plus évidentes : la couleur de la solution. C'est déjà ce qu'on fait instinctivement quand on juge à l'oeil la quantité de sirop de menthe (bleu patenté) versée dans la boisson !

### 1.1 Spectrophotométrie UV-visible

**Conditions d'application** Lorsqu'une espèce est colorée, on peut envisager d'utiliser la spectrophotométrie UV-visible.

**Dakin** On montre une étiquette. La solution de Dakin est un liquide antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses, de couleur rose et à l'odeur d'eau de Javel. Le principe actif est les ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  à 0,065 mol/L (soit 0.05%). Le permanganate de potassium  $\text{MnO}_4^-$  a un rôle de conservation : il stabilise les ions hypochlorite vis-à-vis de la lumière UV. Le dihydrogénate de sodium  $\text{NaHCO}_3^-$  à 20 g/L sert de tampon. L'activité maximale de la solution ainsi obtenue est pour un pH de 5. La couleur rose du Dakin est due uniquement à la présence d'ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . C'est un bon indicateur de vieillissement de cette solution car ce sont les premiers ions dont la concentration varie si la solution vieillit. *Les solutions d'hypochlorite ayant un pH élevé (aux alentours de 9), la solution est tamponnée avec du dihydrogénophosphate de sodium. L'activité maximale de la solution ainsi obtenue*

est pour un pH de 5. Le permanganate a bien un rôle de conservation : c'est que les ions hypochlorite peuvent réagir à la lumière et le permanganate permet d'éviter la photodécomposition

**Bonus : utilisation des ions permanganate en chimie organique** Il est utilisé comme oxydant : le manganèse y est à son degré d'oxydation le plus élevé (+VII). Les permanganates sont notamment utilisés pour la synthèse de produits chimiques (oxydation), en titrage par oxydoréduction. De plus, on place toujours le permanganate dans la burette (et non dans le bécher) car le produit de la réaction, à savoir  $Mn^{2+}$ , peut réagir avec le permanganate non réduit selon :  $2MnO_4^-(aq) + 3Mn^{2+}(aq) + 2H_2O = 5MnO_2(s) + 4H^+$  Cette réaction est à l'origine du précipité brunâtre observé dans les solutions de permanganate "âgées" ou si l'on mêle un peu de réducteur à une solution de permanganate.

**Echelle de teinte** Ici, notre objectif est de mesurer la teneur en  $MnO_4^-$  du Dakin. On prépare préalablement diverses solutions étalons de  $MnO_4^-$  dans la gamme  $10^{-5} - 10^{-4}$  mol/L afin de préparer une échelle de teinte. Pour doser le permanganate, il est effectivement plus de faire le titrage direct (il y a sinon médiamutation entre  $Mn^{2+}$  et  $MnO_4^-$  pour former  $MnO_2$ ).

### Détermination visuelle d'un encadrement de la concentration

**Sur diaporama** Visuellement, avec l'échelle de teinte, on peut proposer un encadrement de la concentration en Dakin avec l'échelle de teinte. La teinte de la solution est comparée à celles des solutions de l'échelle de teinte et les deux solutions qui s'en rapprochent le plus (celle qui est un peu plus foncée et celle qui est légèrement plus claire) fournissent un encadrement de la concentration de la solution. Si par exemple la solution est plus claire que la solution fille S2 mais plus foncée que la solution fille S3 alors sa concentration est comprise entre celles de ces deux solutions :  $C(S3) < C(\text{solution}) < C(S2)$

↓ On peut faire plus quantitatif avec la loi de Beer-Lambert.

**Principe** On rappelle la loi de Beer-Lambert *J.H. Lambert (1760) énonce la linéarité avec la longueur du milieu et A. Beer (1852) énonce la linéarité du coefficient en fonction de la concentration*

$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda)lc_i$	$A(\lambda)$ absorbance de la solution à la longueur d'onde $\lambda$ $\epsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce $i$ en L/mol/cm. $c_i$ concentration molaire en l'espèce $i$ en mol/L $c$ longueur de la cuve en cm
---	--

On a donc une relation linéaire (après le blanc) entre  $A$  et  $c$ , ce qui est la forme mathématique la plus simple et pratique pour interpoler des valeurs. On fait un schéma pour rappeler la définition de  $A = \log(I_0/I) > 0$ .

**Dépendances du coefficient d'extinction molaire** Pour pouvoir trouver la concentration, il va nous falloir connaître le coefficient d'absorption molaire, qui dépend d'un peu de l'espèce, du solvant, de la longueur d'onde, de la température. On va donc avoir besoin de construire nous même un étalon.

### Dosage du Dakin

↗ Physique-Chimie 1èreS, Dulaurans, Durupthy et ↗ JFLM TS Hatier p468

**Données :** étiquette du flacon pour 100mL « Solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif - permanganate de potassium 0,0010 g - dihydrogénophosphate de sodium dihydraté - eau purifiée ». Masse molaire du permanganate de potassium :  $M = 158,034g/mol$ . On peut alors **comparer les deux**.

**Préparation** Le Dakin ne doit pas être trop vieux car perd de son titre en  $MnO_4^-$  et perd de sa couleur. 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 de  $MnO_4^-$  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. 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.

**Faire le blanc** Faire le blanc permet de s'affranchir de l'absorbance du solvant et de toutes les espèces chimiques présentes dans "le blanc", ainsi de la réflexion due à la cuve.

**Rincer la cuver avec la solution** Il faut garder la même cuve et la rincer avec la solution à mesurer.

**Spectre d'absorption** On mesure le spectre en direct. On relie le maximum d'absorption à la couleur de la solution. Le spectre du  $\text{MnO}_4^-$  possède un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde  $\lambda = 530\text{nm}$ .

**Intérêts du maximum d'absorption** L'intérêt de se place au maximum d'absorption  $\lambda = 530\text{nm}$  est (i) augmenter la sensibilité  $dA/dc = \epsilon_\lambda l$  (ii) minimiser l'incertitude sur  $A_\lambda$  que puisque  $dA_\lambda/d\lambda = 0$ , une variation de  $\lambda$  (due au spectrophotomètre) induit une variation de  $A$  du deuxième ordre. La haute valeur d'absorbance permet d'utiliser des solutions plus diluées, et donc de rester dans le cadre des approximations de la loi de Beer-Lambert).

**Courbe d'étalonnage** Vidéo : <https://youtu.be/dLEE0KhVCJE?t=355> On reporte les valeurs et on trace la courbe d'étalonnage. 🚫 Dans la vidéo, les incertitudes ne sont pas traitées.

**Détermination de la concentration (graphique et algébrique)** On mesure l'absorbance du Dakin et on en déduit sa concentration en permanganate d'abord graphiquement puis algébriquement avec les paramètres de la régression linéaire.

**Incertitudes** 🚫 Dans la vidéo, les incertitudes ne sont pas traitées, on discute de leurs origines. Les sources d'incertitudes peuvent venir de la verrerie de dilution, du spectrophotomètre.

**Résultats et commentaires** Si on trouve une concentration plus faible que celle de la bouteille, c'est que la solution a vieilli.

**Discussion et limites** Cette méthode est intéressante mais souffre de certaines limites.

- la solution doit être colorée, homogène (pas de bulle/précipité), non fluo/phosphorescente
- la solution doit être assez diluée  $c < 10^{-2}$  mol/L pour rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert. A forte concentration, la solution peut ne plus être limpide, il y a formation d'agrégats et phénomène de diffusion
- l'absorbance doit être assez faible  $A < 2$  pour ne pas saturer le spectrophotomètre
- à la longueur d'onde de travail, une seule espèce doit absorber significativement (*sinon régression multilinéaire à plusieurs variables*).

### Saturation du spectrophotomètre

On montre un domaine de non respect de la loi de Beer-Lambert. Par exemple, on montre la saturation à très haute absorbance de l'appareil. En pratique, on veut sa placer à  $c < 10^{-2}\text{mol/L}$ ,  $A < 2$  C'est ce qui justifie la dilution (sauf que on en fait pas ici, oupsi).

Le dosage par étalonnage par spectrophotométrie permet de déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution en exploitant une relation linéaire entre la concentration et l'absorbance, dans un certain domaine de validité. 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, un solution avec des ions mobiles conduit le courant.

## 1.2 Conductimétrie

**Conduction électrique dans une solution ionique** 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, entités chargés, un courant électrique peut circuler. En première approximation, lorsqu'on impose une tension, le courant est 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.

**Résistance, conductance** Faire la mesure évoquée revient à mesurer la résistance de la solution. On définit la conductance  $G = \frac{1}{R}$  en  $\Omega$  ou en 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.

**Principe du conductimètre facultatif** La cellule conductimétrique est composée de deux plaques de platine platiné (noir) de surface  $S \sim 1 \text{ cm}^2$  séparés d'une longueur  $l \sim 1 \text{ cm}$ . Pour cela, il impose une différence de potentiel  $U$  entre les plaques **ODG**:  $U$  entre 10 et 200 mV, pour ne pas faire d'électrolyse. *Cette tension imposée est alternative* **ODG**: *qqes 100 Hz au kHz selon la gamme (la fréquence augmente lorsque la conductance augmente), pour éviter la polarisation des plaques et faible pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution. S'il y a des couples red/ox en solution, la tension alternative permet de ne pas biaiser la composition du système en créant une double couche électronique. Lorsque l'appareil change de calibre, la fréquence de mesure change, il peut y avoir discontinuité des mesures. On peut forcer la gamme pour éviter ce problème* Le conductimètre mesure la conductance  $G = 1/R$  en Siemens. On en déduit la conductivité  $\sigma$  (S/m) en négligeant les effets de bord, avec  $G = \sigma/K$  avec  $K = l/S$  constante de cellule. *Des fabricants définissent  $G = k\sigma$  où  $k$  est en m.* **ODG**:  $\sigma \sim 1 \text{ S/m}$  pour des solutions aqueuses contre  $\sigma \sim 10^7 \text{ S/m}$  dans le cuivre.

**Bonus : agitation** L'école française recommande de ne pas agiter lors de la mesure de conductimétrie pour ne pas perturber les lignes de champ électrique par des mouvements de convection forcée.

**Bonus : constante de cellule** La valeur de  $K$  est méconnue car la surface exacte des plaques est difficile à évaluer puisque le noir de platine ne constitue pas un dépôt homogène. De plus la valeur de  $S$  peut varier suite à une altération de l'état de surface des plaques (rayure, adsorption de molécules). Pour la mesurer, il faudrait faire un étalonnage du conductimètre avec une solution étalon de KCl.

**Conductivité, loi de Kohlrausch** La conductance exprime la facilité à conduire le courant et donc on s'attend à ce qu'elle augmente avec la concentration. La dépendance la plus simple est une dépendance linéaire et additive, comme pour la loi de Beer-Lambert. Par exemple, pour de l'eau salée, qui contient des ions sodium et chlorure :  $G = k\lambda_{\text{Na}^+}c_{\text{Na}^+} + k\lambda_{\text{Cl}^-}c_{\text{Cl}^-}$  où  $k$  en est un paramètre géométrique qui dépend de la cellule conductimétrique. On introduit alors la conductivité :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}c_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}c_{\text{Cl}^-}$$

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, qui est aussi une loi linéaire et additive. :

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

*Il faut bien faire attention, car en conductimétrie, les ions que l'on considère habituellement comme spectateurs, comme  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ont un impact sur la conductivité. Il ne faut donc pas les oublier.*

### Analogie avec la spectrophotométrie

	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Pour quelles solutions ?	Solutions colorées	Solutions ioniques
Phénomène physique	Absorption	Courant électrique
Grandeur mesurée	Absorbance $A$	Conductivité $\sigma$
Loi linéaire grandeur-concentration	loi de Beer-Lambert	Loi de Kohlrausch
Validité	solution diluée	solution diluée

**Dosage par étalonnage** En suivant le même principe 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. *On ne va pas faire de dosage par étalonnage mais on va utiliser la conductimétrie pour la suite.*

**Limite : dilution et spécificité** Il faut des solutions diluées pour rester dans le domaine de linéarité  $C < 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Pour cela, on peut toujours diluer plus. Une limite fondamentale est la spécificité du dosage : en conductimétrie, s'il y a d'autres ions qui participent à la conduction, on ne peut pas directement remonter à la concentration d'un composé. En effet, la technique de la droite d'étalonnage n'est pas applicable, lorsqu'il y a d'autres ions en solution qui contribuent à la conductivité ou lorsque sa composition exacte n'est pas connue avec précision.

**Bonus : méthode des ajouts dosés** On peut alors utiliser la méthode des ajouts dosés, qui peut corriger des effets de matrice multiplicatifs : si la linéarité est toujours valable, on ajoute des quantités connues d'analyte  $\Delta V$  à la

solution inconnue, ce qui donne des incréments  $\Delta C$  après correction de volume. En tracer signal( $\Delta C$ ), l'ordonnée à l'origine donne la concentration inconnue. [ref. BUP](#)

## Message sur le dosage

### Dosage par étalonnage

étalonnage = grandeur physique + loi physique + étalons

1. Préparer une gamme étalon du composé ;
2. Faire une mesure du signal obtenu grâce à un appareil ;
3. En déduire le coefficient de proportionnalité entre signal détecté et concentration ;
4. Faire une mesure sur un échantillon inconnu pour remonter à la concentration via le coefficient déterminé à la première étape.

**Bonus : carte mentale** Un dosage, c'est un capteur avec une gamme d'utilisation et des limitations intrinsèques. Quel que soit le principe physique ou la relation, il y a toujours des limites à la mesure (en général à très haute et très basse concentration, mais sans avoir aucun moyen d'anticiper quelles sont les concentrations limites). L'étalonnage est important : c'est à cette étape qu'il est possible de déterminer quelles sont les valeurs extrémales qui définissent l'intervalle dans lequel la relation est vérifiée (qu'elle soit linéaire ou non).

**Interférences** Si le mélange est complexe, d'autres espèces peuvent venir perturber la mesure, par exemple une espèce absorbant à la même longueur d'onde en spectrophotométrie ou n'importe quelle espèce ionique en conductimétrie. *Pour l'illustrer, il est possible d'introduire un colorant autre que celui mesuré ayant une absorbance non nulle pour montrer que le signal évolue alors qu'on est clairement pas en train de toucher à la concentration de l'espèce à laquelle on veut remonter. (ou d'ajouter KI pour du sérum physiologique pour montrer le même effet).*

Comment faire si on n'a pas de méthode de détection physique, par exemple si la solution est incolore et sans ions ? Ou encore qu'il y a beaucoup d'espèces qui contribuent à l'absorbance et à la conductivité ? Pour éliminer les phénomènes d'interférences, il y a différentes solutions : soit faire de la chimie séparative pour se ramener à un système simple, soit chercher à avoir des méthodes plus spécifiques et que c'est justement possible en utilisant des réactions chimiques. En effet, le nombre de propriétés physiques mesurables facilement et précisément n'est pas infini alors que des réactions possibles, il y en a un sacré paquet.

## 2 Titrages

✿ Pour les aspects expérimentaux, on peut aussi faire des simulations sur Dozzaqueux (pH, conductimétrie et colorimétrie).

### 2.1 Réaction support et titrage direct

**Réaction support du titrage** 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. Du fait de la grande diversité des réactions mises en jeu, de nombreuses espèces peuvent être dosées par titrage direct. La réaction peut être de diverses nature : acido-basique, rédox, précipitation, complexation... du moment qu'elle respecte certaines conditions :

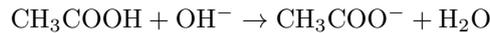
La réaction support doit être

- quantitative, pour être sûr d'avoir tout consommé
- rapide, (temps d'évolution petit par rapport à l'intervalle entre les mesures/les ajouts)
- unique, pour être sûr que l'on titre uniquement l'espèce voulue

### Acide acétique et vinaigre

Le vinaigre est un vin rendu aigre par fermentation acétique (*par des bactéries*) et employé comme condiment. Il contient de l'acide acétique ou en nomenclature officielle : acide éthanique. *Il est aussi utilisé comme solvant ou transformé en acétate de vinyle, le monomère du PVAC, utilisé comme colle. Historiquement, le premier dosage était effectué avec le carbonate de potassium  $K_2CO_3$ , la fin du dégagement gazeux signifiant le point de fin de titrage.*

**Degré de vinaigre, objectif** Depuis, 2005, le droit français impose une teneur acétique minimale de 6 grammes d'acide acétique pour 100 millilitres pour avoir droit à la dénomination « vinaigre de vin ». Sur la bouteille de vinaigre est indiqué un degré d'acidité de 8 degrés, c'est-à-dire 8 g d'acide acétique pour 100 mL. On se place du point de vue d'un industriel qui veut faire un contrôle qualité et le vérifier. L'acide acétique est un acide faible de Bronsted et intervient dans le couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  de  $pK_A = 4,76$  à 25 C. On peut donc utiliser une base forte comme la soude NaOH pour doser l'acide acétique selon la réaction



où l'acide acétique est appelé le réactif titré et la soude NaOH est le réactif titrant. Il faut alors que le titre du réactif titrant soit connu le plus précisément possible.

**Bonus : préparation industrielle de la soude** La soude est obtenue par électrolyse du chlorure de sodium (NaCl). La soude s'obtient pour le moment majoritairement par une électrolyse avec cathode de mercure (anode : titane ; cathode : mercure). Cette opération produit en même temps du chlore, de la soude en solution et de l'hydrogène.

↓ 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

### Définition : équivalence, volume équivalent

L'équivalence est la situation où 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. C'est la réaction de support nous permet de savoir combien de molécules de réactif titrant il faut ajouter par mole de réactif titré. [Faire un tableau pour expliquer l'équivalence.](#)

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$HO_{(aq)}^-$	$\rightarrow CH_3COO_{(aq)}^-$	$+H_2O_{(l)}$
Initial	$C_0V_0$	$X$	0	0
Avant l'équivalence	$C_0V_0 - C_1V_1$	0	$C_1V_1$	$X$
À l'équivalence	$C_0V_0 - C_1V_{eq} = 0$	0	$C_1V_{eq}$	$X$
Après l'équivalence	0	$C_1(V_1 - V_{eq})$	$C_1V_{eq}$	$X$

(1)

**Application à la réaction** Dans cette réaction, il y a une stœchiométrie 1-1 comme on peut le voir avec la réaction entre l'acide acétique et la soude. On en tire à l'équivalence que  $n_{CH_3COOH,initiale} = n_{OH^-,verse}$  et  $n_{OH^-} = CbV_{eq}$ . Ainsi, on a ramené la mesure de concentration à la mesure d'un volume. Ainsi, lors d'un titrage, on part d'une solution avec un titre connu le plus précisément possible (le titrant) et la réaction de support nous impose une relation à l'équivalence qui permet alors de remonter au titre de la solution inconnue par déduction.

**Repérage de l'équivalence, fin de titrage** 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*).

↓ Mais comment on peut repérer cette équivalence ? On va donner plusieurs méthodes. 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.



## 2.3 Repérer l'équivalence par pHmétrie

➤ Données expérimentales [http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_exp/phmetrie/dosag\\_vinaigre.htm](http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/phmetrie/dosag_vinaigre.htm)

### Montage pour le dosage

**Dilution** On dilue le vinaigre, on a expliquer pourquoi après.

**Description du montage** Pour un dosage, on met généralement le réactif à titrer, éventuellement dilué, dans un bécher. Le but est de faire des ajouts contrôlés de réactif titrant. Pour cela on utilise une burette graduée. *On pourrait inverser les deux je pense en vrai*

**Suivi pH-métrique** Dans notre cas, on va suivre le montage par pH-métrie, c'est-à-dire qu'on veut mesurer le pH de la solution après chaque ajout. Pour cela, on utilise un pH-mètre et une électrode de verre.

**Réalisation du dosage** Vidéo : <https://youtu.be/s7rJMkjmEqs?t=143> On prend des mesures tous les mL au début. Quand le pH varie plus, on resserre les points de mesure.

**Courbe obtenue** On obtient une courbe avec une forte variation de pH, qu'on appelle saut de pH. C'est ce saut qui indique l'équivalence.

**Interprétation du saut de pH** 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 donc 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. [On commente tout cela avec le tableau d'avancement.](#)

**Choix de la dilution** Si on n'avait pas dilué, il aurait fallu ajouter un volume supérieur à celui de la burette pour observer le saut de pH. Si on avait trop dilué de sorte que le volume à l'équivalence soit de 1mL seulement, on n'utilise pas pleinement la capacité de la burette pour effectuer une mesure précise. De plus, plus la solution est diluée, moins le saut de pH est marqué. En pratique, on a une idée approximative de la concentration inconnue et on calcule à l'avance le facteur de dilution pour que l'équivalence soit autour de 15 mL pour une burette de 25 mL.

**Bonus : pH théorique à l'équivalence** C'est la demi-somme des pKA des deux couples.

### Exploitation du dosage

**Estimation grossière du volume équivalent** Comme prévu, on voit nettement un saut de pH. On peut avoir une estimation grossière du volume équivalent.

**Méthode des tangentes.** ➤ Vidéo pour un rappel *Celle-ci s'appuie sur la symétrie de la courbe et n'est valable que pour des courbes symétriques. S'entraîner à le dessiner au tableau, puis le faire sur Regressi* On trace une première droite proche de la zone de virage, on cherche ensuite la droite parallèle tangente à la courbe  $\text{pH}=f(V)$  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  $\text{pH}=f(V)$  nous donne le pH et le volume versé à l'équivalence. Pour les incertitudes, on peut faire deux essais en déplaçant légèrement les tangentes pour voir dans quelle mesure  $V_{\text{eq}}$  est affecté. On peut le faire directement sur Regressi : <https://youtu.be/H8y1iRnTWdo?t=263>

**Méthode de la dérivée** Faire directement sur le logiciel avec <https://youtu.be/H8y1iRnTWdo?t=298> On dérive simplement la courbe  $\text{pH}=f(V)$  et on regarde le maximum de variation, on obtient... Attention aux problèmes d'échantillonnage : il faut prendre des points resserrés.

**Incertitudes** Sur transparent, suivre Bernard p.49 et Cachau

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

On peut négliger  $\Delta C_b$  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  $\Delta V_0$  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 :

$$\frac{\Delta C}{C} \simeq \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \simeq 1.10^{-2} \quad (3)$$

Donc  $c_a = \dots(1.35) \pm \dots(0.01) \text{ mol/L}$ . On parle d'élargissement et d'intervalle de confiance. De plus, il faut être conscient des problèmes de répétabilité qui peuvent être bien supérieurs à l'incertitude de type B indiquée par vos instruments. La répétabilité/reproductibilité du protocole est source d'étalement !

**Comparaison des trois méthodes** On peut comparer les 3 méthodes, dire laquelle à le moins d'incertitudes (de lecture).

**Bonus : demi-équivalence** On peut aussi lire le pKa du couple de l'acide éthanique à la demi-équivalence. En fait, il y a un écart dû à l'hydrolyse (réaction acide-base avec H<sub>2</sub>O) et aux coefficients d'activité. Par exemple, à cause de l'hydrolyse, le pH du mélange est alors supérieur au pKa au en milieu acide et inférieur en milieu basique. cf. BUP

## 2.4 Repérer l'équivalence par colorimétrie

**Titration colorimétrique, indicateur coloré** Lors de la réaction acido-basique, le pH change (acide plus basique). Une première façon d'exploiter ce changement d'acidité est de faire un titrage colorimétrique. Pour cela, on utilise un indicateur coloré. Un indicateur coloré acido-basique est en effet un couple acide/base dont les 2 espèces n'ont pas la même teinte. *Tableau avec les différents indicateurs colorés.*

Indicateur	pK <sub>A</sub> à 25°	milieu acide	milieu basique	zone de virage
Hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	9,6	incolore	rose	8,0 – 9,9

**Choix de l'indicateur coloré acido-basique** Comment choisir un indicateur coloré ? Un indicateur coloré convient si sa zone de virage [pK<sub>A</sub>-1 ; pK<sub>A</sub>+1] est contenue dans le saut de pH [schéma, Bernard p47]. Ici, on choisit donc la phénolphthaléine. *De plus, le volume versé pour parcourir l'intégralité de l'intervalle doit être le plus faible possible afin d'éliminer au maximum le biais de la position de l'intervalle de virage. Il y a des indicateurs colorés rédox comme le bleu de méthylène (cf. Bernard).*

### Illustration de l'indicateur coloré

Verser quelques gouttes de l'indicateur coloré choisi dans deux tubes à essai, un avec l'acide acétique pur et l'autre avec la soude basique : quand il y a seulement de l'acide, solution incolore, puis quand il y a seulement de la soude, solution rose

### Suivi colorimétrique

**Démarche** On va donc ajouter cet indicateur dans le bécher. A l'équivalence, on aura un changement de couleur, la solution deviendra rose. On peut faire une première fois rapide puis une deuxième fois plus lentement au voisinage de l'équivalence.

**Visualisation** Cette technique demande de juger à l'oeil un changement de couleur. Pour le faciliter, on place un témoin et une feuille blanche sous le bécher pour aider la visualisation.

**Obsolète : dosage de l'acide acétique dans le vinaigre**

⚡ Cachau-hercillat ou

Belin page 138. On prend en parallèle des mesures de pH et de conductimétrie. On explique qu'on l'exploitera ensuite.

**Préparation** On teste une fois pour repérer le volume équivalent. Ensuite, on réalise des points de pH et conductimétrie, en s'arrêtant juste avant l'équivalence.

**Présentation** On place un témoin et une feuille blanche sous le bécher pour aider la visualisation. A l'équivalence, le pH augmente brusquement et l'indicateur change de couleur. On note le volume équivalent. Après l'équivalence, il n'y a plus d'acide acétique. Comme on verse de la soude, le pH augmente.

**Volume équivalent** On mesure un volume équivalent  $V_{eq,col} = \dots \pm 0.05mL$  où l'incertitude est donné par le volume d'une goutte.

↓ En utilisant les propriétés de la solution avant et après l'équivalence, on peut avoir une incertitude plus petite que celle de la goutte.

## 2.5 Repérer l'équivalence par conductimétrie

⚡ Tableau de données (dilution par 10) <http://www.chimix.com/an11/cap11/caplp118.html>

**Bilan de variations des espèces ioniques** Sur transparent, à compléter. On fait un bilan de variations des espèces ioniques avant et après l'équivalence :

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

**Variation de la conductivité** De plus, on écrit la loi de Kohlraush :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} c_{Na^+} + \lambda_{OH^-} c_{OH^-} + \lambda_{CH_3COO^-} c_{CH_3COO^-}$$

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

**Rupture de pente** Ne pas oublier la dilution. De plus, avant l'équivalence, la conductivité est une fonction affine de  $n_v$ , de pente  $\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-}$ , 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  $n_v$ , de pente  $\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}$  :

$$\sigma_{ap} = a_{ap}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) + b_{ap}.$$

Enfin, comme on a

$$\lambda_{HO^-} = 19.86 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} > \lambda_{CH_3COO^-} = 4.09 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

, la pente de  $\sigma_{av}$  doit être plus faible que la pente de  $\sigma_{ap}$ . 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. La rupture de pente correspond au point d'intersection et se produit au volume équivalent.

**Non-nécessité de resserrer les points** Contrairement à un titrage pH métrique, il n'est pas nécessaire de resserrer les points expérimentaux aux abords de l'équivalence. Le but n'est pas de repérer un point particulier, p.ex. un saut, mais une rupture de pente. On exploite donc l'ensemble des points pris au cours du titrage et pas seulement ceux au voisinage de l'équivalence.

**Non-nécessité de l'étalonnage** La valeur numérique de  $K$  importe peu si on fait des suivis conductimétriques où on repère un changement qualitatif de la conductivité.

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

## 2.6 Degrés du vinaigre

**Mesure finale du volume équivalent** On prend celui avec le moins d'incertitudes, sûrement la pH-métrie avec la méthode des tangentes, on ne fait pas de moyenne, cela tue l'intérêt d'avoir fait plusieurs méthodes.

**Calcul de la concentration d'acide éthanique dans le vinaigre** En prenant compte de la dilution, on remonte à la concentration en acide éthanique dans le vinaigre. On la calcule, avec incertitudes.

On a alors  $c_{\text{titrant}} = \frac{c_{\text{soude}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{titrant}}}$ . En prenant compte d'une dilution de  $\delta = 10$  ou  $20$ , on a donc :  $c_{\text{vinaigre}} = \delta \frac{c_{\text{soude}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{titrant}}}$ .

**Degré d'acidité** On remonte à la concentration massique avec  $M_{\text{acide}} = 60 \text{ g/mol}$ . Ensuite, on obtient le degré d'acidité qui est défini par la masse d'acide acétique dans 100g de vinaigre. ( $D = C_{\text{massique}} / d_{\text{vinaigre}} \rho_{\text{eau}}$ ,  $d = 1,05$   $\rho_{\text{eau}} = 10^{-3} \text{ g/L}$ , avec incertitudes. Comparer à l'étiquette.

**Bilan des méthodes** 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 titration 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 indicateur coloré, un saut de pH ou un changement de pente de la conductivité.

## Message sur les titrages

### Titration

titration directe = réaction support + méthode de suivi

Le choix de la réaction chimique se base généralement sur les propriétés de l'espèce : on va logiquement s'orienter vers de la pH-métrie pour une espèce acido-basique, de la potentiométrie pour une espèce rédox (mais attention aux surtensions), etc. De même, la méthode de suivi est lié aux espèces impliquées (les réactions de précipitations d'espèce ioniques auront tendance à pouvoir être suivies par conductimétrie vu qu'on va former une espèce insoluble non conductrice et que les  $\lambda^0$  sont généralement du même ordre de grandeur).

**Limites** Un autre facteur important est de pouvoir accéder à des espèces titrantes avec une grande pureté. L'incertitude sur la pureté est souvent de l'ordre du pourcent là où celle de la verrerie est d'un ordre de grandeur plus faible en général.

## 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. 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...

**Ouverture** Titrage de la concentration en vitamine C dans le jus de citron, on va plutôt utiliser un **titrage en retour**.

## Compléments

### Compléments

**Catégories de réaction support et exemples** Les titrages peuvent se répartir en plein de catégories. Pour les titrages, il est possible de les classer par type de réactions mises en jeu : 1. Réaction acido-basique (vinaigre par la soude); 2. Réaction rédox (fer cérium/fer permanganate); 3. Réaction de précipitation (dosage des halogénures par l'argent); 4. Réaction de complexation (dureté de l'eau);

**Méthodes de titrage** Les titrages peuvent être directs, indirects, en retour. Le suivi ou le dosage par étalonnage peut se faire par (la liste est non exhaustive) : pH métrie, potentiométrie, conductimétrie, gravimétrie, coulométrie, turbidimétrie, IR, RMN, CPV/CPG, ampérométrie. Et il existe des méthodes de dosage/titrages un peu moins connues : gravimétrie (pesée d'un solide), méthode des ajouts dosés, étalon interne...

**Étalon primaire** Un étalon primaire une référence avec une qualité métrologique la plus pure, la plus haute. Cela peut être un objet physique ou une création par convention internationale. *Ex : Étalon primaire de température thermodynamique constitué d'une cellule à point triple de l'eau, l'ancien prototype international du kilogramme en tant qu'objet choisi par convention*

**Dureté de l'eau** Le titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau, est l'indicateur de la minéralisation de l'eau. Elle est due uniquement aux ions calcium et magnésium.

**Eau désionisée** Eau que l'on a fait passer à travers une résine échangeuse d'ions afin de remplacer les ions (calcium, magnésium, sodium, potassium, sulfate, chlorure...) par des ions H<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup>.

**Compléments techniques** Pour les indicateurs de fin de réaction, il y a leur formule et zone de virage dans le Cachau. Pour le principe et le fonctionnement du conductimètre, je vous invite à lire attentivement le BUP 926 sur le sujet. Mais un conductimètre mesure l'impédance. Certains électrochimistes aussi font des diagrammes de Nyquist! Pour tout ce qui est appareillage, dosages et mesures en chimie, si vous voulez pousser la barre, je vous conseille le Harris qui est très bien fait avec des encadrés très pertinents. Même s'il est en anglais, il est beaucoup plus digeste que les Skoog (disponibles en français).

### Questions

- **Dakin** Utilisation des ions permanganate en chimie organique? Réduction. D'où viennent les propriétés antiseptiques du Dakin? Les ions hypochlorites, c'est un oxydant ou un réducteur
- Dosage par étalonnage réalisé en 2<sup>nde</sup>, 1<sup>S</sup> et TS. Quelles différentes compétences en objectif?
- Pb de conservation des solutions
- Notion d'étalon primaire
- Préparation industrielle de la soude
- Autre technique d'analyse vue en lycée susceptible d'être utilisée/dosage? RMN, IR.
- Contrôle qualité eau : dosage d'autres espèces chimiques? Nitrates, fluorures, plomb...
- Dosage possible en chimie orga?
- Dosage de polyacides? polybase?

- Eau « désionisée » ? Eau « bouillie » ?
- Comment faire une CCM du sirop de menthe en s'affranchissant des problèmes dus au saccharose ? Que signifie le terme sucre "inverti" sur les ingrédients du sirop de menthe ?
- Qu'est-ce qu'un dosage indirect ? Dosage de l'eau, qu'est-ce qu'on dose dans l'eau ? O<sub>2</sub> par méthode de Winkler. A quoi ça correspond la représentation d'un indicateur coloré sur dozzaqueux ? Comment on choisit un indicateur coloré ? Vous avez un indicateur qui ne soit pas un couple acide-base ? Donc, comment ça marche l'empois d'amidon ? Dans quel cas on l'utilise ? C'est quoi le degré d'acidité du vinaigre, sa définition ? La méthode des doubles-tangentes, mathématiquement comment ça marche ?
- Expliquer les courbes de titrage ? existe-t-il des réactions totales en solution aqueuse ? donnez-nous un exemple ? vous avez donné le résultat du dosage d'un intervalle de largeur l'incertitude type, quelle précision cela donne-t-il ?
- couleur de la solution de Dakin, domaine de validité et paramètres intervenant dans la loi de Beer Lambert, utilisation du logiciel Regressi, choix d'un indicateur coloré, choix du bleu de thymol, intérêt d'un dosage et qui fixe les réglementations.
- Pourquoi l'ion hydroxyde a une conductivité molaire limite plus élevée que l'ion sodium ? Pourquoi la méthode colorimétrique est-elle moins précise que la méthode conductimétrique ? D'où viennent les incertitudes ? Où se situent les incertitudes dans un dosage par étalonnage ? Est-ce que la dilution modifie la courbe de pH ? De conductivité ? (j'avais mentionné que le volume équivalent n'était pas modifié, la question portait sur l'allure de la courbe et ses valeurs) Quelles sont les limites de validité de Beer-Lambert ? Dans quelles conditions peut-on utiliser la méthode des tangentes ? Quelles sont les unités et significations des termes de la loi de Beer-Lambert ?
- De quoi est constituée l'électrode de verre ? Quelle relation entre potentiel de l'électrode et concentration des ions H<sup>+</sup> ? Sur votre courbe de dosage de l'acide phosphorique du Coca, le deuxième volume équivalent n'est pas le double du premier. Est-ce que c'est normal ? Comment l'expliquez vous ? La dilution pour le dosage ne modifie pas la quantité de matière mais est-ce que c'est vraiment sans effet ? Donner la relation entre le pH et la concentration de l'acide (pC). Diagramme de prédominance pour l'acide phosphorique (espèces et pK<sub>a</sub>) Vous avez dit que la limite du spectro est une absorbance de 3, comment ça se fait ? Quelle est la relation entre l'absorbance et l'intensité ? Comment on isole l'intensité transmise ? (La relation réciproque du log, qu'est-ce que c'est ?) - Retour sur les valeurs trouvées pendant le passage et problème de facteur 10.
- Principe de la spectrophotométrie ? Pourquoi utilisé la phénolphtaléine comme indicateur coloré de fin de réaction ? Qu'elles sont les techniques de détermination de V<sub>eq</sub> lors d'un saut ? Principe de la sonde de conductimétrie ? Continue alternatif ? ODG tension ? Structure de bleu de patenté ?
- Retour sur l'interprétation de la chute de conductivité lors du dosage du coca-cola. Rôle des couples H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la régulation du pH sanguin. Quel est l'intérêt de tamponner le sang ? Donner la réaction d'oxydation de la vitamine C. Parler des oxydations en chimie organique, de leur cinétique. Définir précisément "dosage" et "titrage". Donner la différence entre "dosage indirect" et "dosage en retour". Qu'est-ce qui est bleu dans un dosage iodométrique ? Qu'est-ce que "l'empois" d'amidon ? Comment mettre en relief, devant des élèves, que deux colorants sont présents dans le sirop de menthe ? Comment faire une CCM du sirop de menthe en s'affranchissant des problèmes dus au saccharose ? Que signifie le terme sucre "inverti" sur les ingrédients du sirop de menthe ?
- Diagramme E-ph du chlore ? Comment faire du dichlore ? C'est quoi la dismutation du chlore ? Diagramme E-pH du manganèse ? Lister les oxydes de manganèse. Ils sont de quelle couleur ? Vous connaissez quoi comme diagramme E-pH ? Ordre de grandeur de la ddp aux bornes d'un conductimètre ? Précision ? Fréquence ? Les plaques de la cellule sont faites en quoi ? Courbe intensité-potential associée ? Que fait le noir animal sur le vin ? Pourquoi est-ce qu'il y a du fer dans le vin ? Pourquoi en mettre à ce pH dans votre échelle de teinte ? Pourquoi est-ce que vous avez du refaire l'échelle de teinte ? Quelle est la réaction lente qui la fait disparaître ? Comment fonctionne le prisme compensateur qui vous sert à régler l'équipénombre du réfractomètre ? L'indice optique ça dépend de quoi ? Faut-il que la loi soit linéaire ? Existe-t-il une loi reliant l'indice et la concentration ? Comment faire un étalonnage avec des sucres ? Y-a-t-il une loi pour la polarimétrie ? Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de quoi ? Formule du saccharose ? C'est quoi un sucre simple ? On le représente comment ?
- Comment être sûr qu'une réaction chimique a atteint l'équilibre ? Comment marche un conductimètre ? Comment fonctionne la sonde du pH-mètre ? Quel est la différence avec une électrode de verre classique ? Limites de la sonde ?
- Sur le dosage spectro : validité de Beer-Lambert ? - Pourquoi on travaille au max d'absorption ? Y a-t-il des cas où on ne choisit pas le max ? Comment fait-on s'il y a plusieurs espèces qui absorbent sur l'ensemble de la plage

de longueur d'onde ? Utilisation des ions permanganate en chimie organique ? D'où viennent les propriétés anti-septiques du Dakin ? Les ions hypochlorites, c'est un oxydant ou un réducteur ? Sur le dosage conductimétrique : écrire précisément la loi de Kohlrausch (j'avais juste écrit une relation de proportionnalité comme c'est fait dans les bouquins de Terminale, je ne crois pas que les conductivités molaires soient au programme). Du coup, c'est quoi le coefficient de proportionnalité entre concentration et conductivité, en fonction des conductivités molaires ? Autres méthodes de dosage des ions chlorure ? Quel produit on utilise ? Quelles électrodes si on fait un titrage potentiométrique ? Pourquoi une telle concentration en ions chlorure dans le sérum phy ? Sur le titrage : comment expliqueriez-vous à un élève que le pH joue un rôle, alors qu'il n'y a pas d'ions oxonium dans votre réaction de titrage ? Comment déterminer le pKa du couple mis en jeu ? Autre méthode que celle des tangentes pour repérer l'équivalence ? - Vous avez mis la soude dans la burette et le vinaigre dans le bécher, pourrait-on faire l'inverse ? A quoi ressemblerait la courbe dans ce cas ? Quel serait le pH à l'équivalence ?

## Préparation

- Spectre des ions permanganate, noter  $\lambda_{max}$
- Dosage du Dakin : faire les solutions étalons, mesurer l'absorbance, faire la droite d'étalonnage.
- Préparation de la solution de Dakin *je sais pas si on la fait en direct, à voir, mais tester au moins une fois*
- Préparer les incertitudes du dosage du Dakin
- Réaliser le titrage colorimétrique, pH-métrique et conductimétrique de l'acide acétique dans le vinaigre.
- Préparer un bécher avec de l'acide acétique (vinaigre) et un avec de la soude, avec la phénolphtaléine à côté
- Préparer le montage pour le dosage pH-métrique, conductimétrique, colorimétrique de l'acide acétique
- Préparer les calculs et incertitudes du dosage du Dakin

## 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 (2016, [https://www.lemonde.fr/planete/article/2016/01/18/l-austerite-aboutit-a-empoisonner-l-eau-d-une-ville-du-michigan\\_4848860\\_3244.html](https://www.lemonde.fr/planete/article/2016/01/18/l-austerite-aboutit-a-empoisonner-l-eau-d-une-ville-du-michigan_4848860_3244.html)) 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,
- Titrage : 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 ?

*Remarque : le programme de Terminale S porte précisément sur le **contrôle de qualité par dosage**. On va essayer de bien se limiter à ça ici, car sinon en vrai dosage déjà vu en première. Le but étant ici d'utiliser ces méthodes pour un domaine précis. Choix : sirop de menthe ou Dakin, c'est kifkif.*

## 1 Dosage 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. On va commencer par une des caractéristique les plus évidentes : la couleur de la solution.*

### 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.

Rappel : expression de l'absorbance d'après la loi de Beer-Lambert  $A(\lambda) = \epsilon lc$ . On a donc une **relation linéaire** entre A et c, ce qui est bien pratique pour interpoler des valeurs.

### Dosage du Dakin

⚡ Physique-Chimie 1èreS, Dulaurans, Durupthy et ⚡ JFLM TS Hatier p468

La solution de Dakin est un liquide antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses, de couleur rose et à l'odeur d'eau de Javel. 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.

**Choix de la longueur d'onde :** le spectre du  $MnO_4^-$  possède un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde  $\lambda = 530nm$ . *Le faire et le montrer.* On se place à cette longueur d'onde pour minimiser les incertitudes.

Solution mère  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$

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.

**Donnée :** étiquette du flacon pour 100mL « Solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif – **permanganate de potassium 0,0010 g** – dihydrogénophosphate de sodium dihydraté – eau purifiée ». Masse molaire du permanganate de potassium :  $M = 158,034g/mol$ . On peut alors **comparer les deux**.

*Limites :  $C < 10^{-2} mol/L$ ,  $A < 2$ . Hypothèses : solution (i) limpide, (ii) pas de fluo ni phosphorescence, (iii) concentrations faibles (pas de formation d'agregats).*

Commentaire de Martin : Il faut être conscient des limites du modèles, **il peut donc être intéressant de montrer un domaine de non respect de la loi** (le plus simple est sûrement de montrer la saturation à très haute absorbance de l'appareil). C'est ce qui justifie l'effet de la dilution (sauf que on en fait pas ici, oupsi).

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 intéressé 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

*La je pense il faire un choix, soit on met conductivité en prérequis soit non et on explique clairement. J'aime bien l'idée de l'expliquer puisque ça rajoute vraiment du contenu dans la leçon au lieu de faire catalogue*

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.

**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 :  $I = UR$ . On définit la conductance  $G = \frac{1}{R}$  en  $\Omega$  ou en 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.

**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 colorées, on a une loi qui lie la conductivité et la concentration en ions, c'est la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad \left| \begin{array}{l} \sigma \text{ conductivité en } S m^{-1} \\ \lambda \text{ conductivité molaire ionique de l'espèce } X_i \text{ en } S m^2 mol^{-1} \\ c_i \text{ concentration molaire en l'espèce } X_i \text{ en } mol m^{-3} \end{array} \right.$$

### Analogie avec la spectrophotométrie

	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Phénomène physique	Absorption	Courant électrique
Grandeur Q	Absorbance A	Conductivité $\sigma$
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.

*Limites : il ne faut pas d'autres ions,  $C < 10^{-2} \text{ mol/L}$*

↓ *Mais le dosage par étalonnage est très spécifique, il faut des espèces colorés dans l'UV-visible, ou des ions (et pas trop). Il sera parfois nécessaire d'avoir une autre méthode, le titrage.*

## 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 (à l'origine du goût acide). Il faut alors que le titre du réactif titrant soit connu le plus précisément possible.

Bilan de la réaction :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

↓ *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 que  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{initiale}} = n_{\text{OH}^-, \text{verse}}$  et  $n_{\text{OH}^-} = C b_{\text{V}_{\text{eq}}}$ . *Faire un tableau pour expliquer l'équivalence.*

En mesurant ce volume équivalent, on peut alors remonter aux concentrations initiales. On va vouloir mesurer la concentration d'acide acétique dans le vinaigre et le comparer aux valeurs données par le fabricant (*en degrés*).

↓ *Mais comment on peut repérer cette équivalence ? On va avoir plusieurs méthodes. 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), 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.*

### 2.3 Repérer l'équivalence par colorimétrie

Lors de la réaction acido-basique, le pH change (acide plus basique). Une première façon d'exploiter ce changement d'acidité est de faire un **titrage colorimétrique**. Pour cela, on utilise un indicateur coloré *Tableau avec les différents indicateurs colorés*.

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 consommée 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 (pKa=4,8). 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 **phénolphtaléine**.

*Commentaire : Pour le choix d'un indicateur coloré, le jury a fait une remarque dans le rapport de l'an dernier indiquant qu'il fallait que l'équivalence soit dans l'intervalle de virage mais aussi que le volume versé pour parcourir l'intégralité de l'intervalle soit le plus faible possible afin d'éliminer au maximum le biais que cela introduirait.*

### Illustration de l'indicateur coloré

Montrer l'indicateur coloré choisi dans deux tubes à essai, un avec l'acide acétique pur et l'autre avec la soude 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.

### Dosage de l'acide acétique dans le vinaigre

☛ Cachau-heraillat ou

Belin page 138

On prend en parallèle des mesures de pH et de conductimétrie. On explique qu'on l'exploitera ensuite.

On réalise des points en se plaçant juste avant l'équivalence. Le pH augmente brusquement et l'indicateur change de couleur (**noter le  $V_{eq}$  de colorimétrie**), il n'y a plus d'acide acétique donc la concentration augmente vite, d'où la rapide augmentation du pH.

On prend donc le volume équivalent, et en fonction de temps on exploite pH et conductimétrie mais **SURTOUT faire l'exploitation finale en retrouvant le degrés du vinaigre**.

## 2.4 Repérer l'équivalence par pHmétrie

On sort la courbe qu'on vient de faire, puis on dit qu'on avait fait plus de points en préparation et on sort la courbe d'avant (si elles se ressemblent sinon oups!).

Comme prévu, on voit nettement un **saut de pH**. On peut avoir une **estimation grossière** du volume équivalent.

**Méthode des tangentes** : on trace une première droite proche de la zone de virage, on cherche ensuite la droite parallèle tangente à la courbe  $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$  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  $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$  nous donne le pH et le volume versé à l'équivalence **s'entraîner à la faire**.

**Méthode de la dérivé** La faire.

On peut comparer les 3 méthodes, dire laquelle à le moins d'incertitudes (de lecture).

## 2.5 Repérer l'équivalence par conductimétrie

*Faire le tableau sur transparent et le compléter, même les formules d'après au cas il reste pas tant de temps que ça.*

Espèce chimique	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Avant l'équivalence	↗	0	↗
Après l'équivalence	↗	↗	→

Loi de Kohlraush :  $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}c_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$

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  $\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ , comme on l'a vu dans la partie 1 :  $\sigma_{av} = a_{av}(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + b_{av}$ .

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

Enfin, comme on a  $\lambda_{\text{HO}^-} = 19.86 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} > \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4.09 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , la pente de  $\sigma_{av}$  doit être plus faible que la pente de  $\sigma_{ap}$ .

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 :

	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	$C < 10^{-2}$ mol/L $A < 2$	$C < 10^{-2}$ mol/L	Réaction rapide, unique, quantitative		
Étalonnage	Oui, $\lambda_{\max}$ à déterminer	Non	Oui (2 étalons)	Non	Non
Outils mathématiques	$A = k \cdot C$ Regression linéaire	$\sigma = k' \cdot C$ Regression linéaire	Tangentes Dérivée	Droites	Visuel
Incertitudes	Dilution Appareil		Manipulation (Lecture) Méthodes graphiques/visuelle C solution titrante		

## 2.6 Degrés du vinaigre

Soit on prend une moyenne, soit on prend celui avec le moins d'incertitudes, sûrement la pHmétrie avec la méthode des tangentes.

On a alors  $c_{\text{titrant}} = \frac{c_{\text{soude}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{titrant}}}$ . En prenant compte d'une dilution de  $\delta = 10$  ou  $20$ , on a donc :  $c_{\text{vinaigre}} = \delta \frac{c_{\text{soude}} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{titrant}}}$ .

La calculer + incertitudes (sur la dilution, mesure de  $V_{\text{titrant}}$ ,  $V_{\text{eq}}$ ,  $c_{\text{soude}}$  connue ?).

On remonte à la concentration massique avec  $M_{\text{acide}} = 60 \text{ g/mol}$ .

Et au **degré d'acidité** qui est défini par la masse d'acide acétique dans 100g de vinaigre. ( $D = C_{\text{massique}} / d_{\text{vinaigre}} \rho_{\text{eau}}$ ,  $d = 1,05$ ,  $\rho_{\text{eau}} = 10^{-3} \text{ g/L}$  et on trouve  $D \approx 8.1$  ?). Comparer à l'étiquette.

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 indicateur 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**.

## Compléments/Questions

### Compléments

Catégories des titrages :

- Réaction acido-basique (vinaigre par la soude)
- Réaction rédox (fer cérium/fer permanganate)
- Réaction de précipitation (dosage des halogénures par l'argent)
- Réaction de complexation (dureté de l'eau)

**Titration indirecte** : (i) en retour :  $A + B$  en excès connu puis on titre l'excès de B. (ii) par déplacement :  $A + B$  en excès inconnu donne C, puis on titre C.

Quand ? 1) il n'existe pas d'indicateur pour repérer la fin de la réaction principale 2) la réaction devient extrêmement lente quand le nombre de molécules résiduelles tend vers zéro. Si, en fin de titrage, on doit attendre une minute entre la chute d'une goutte et le moment où la réaction qu'elle crée se produit, on perd patience. On a meilleur temps d'ajouter tout de suite un grand excès, et de titrer cet excès.

**Méthodes de dosage par étalonnage :** pH métrie, potentiométrie, conductimétrie, gravimétrie, coulométrie, turbidimétrie, IR, RMN, CPV/CPG, ampérométrie. Et il existe des méthodes de dosage/titrages un peu moins connues : gravimétrique (pesée d'un solide), méthode des ajouts dosés (cf BUP 2014, 965, p 931 ou 2015, 978, p 1421), étalon interne, etc.

**Dosage de "l'eau" = autre dosage de la "santé".** On peut par exemple doser les ions chlorures dans l'eau avec des ions argents. <https://labolycee.org/la-qualite-de-leau-du-robinet-un-enjeu-de-sante-publique>

**Solution de Dakin : random facts** Elle est à base d'hypochlorite de sodium à 0,5 % de chlore actif (soit 5 000 ppm) additionnée de permanganate de potassium pour la stabiliser vis-à-vis de la lumière UV2.

Les solutions d'hypochlorite ayant un pH élevé (aux alentours de 9), la solution est tamponnée avec du dihydrogénophosphate de sodium par exemple. L'activité maximale de la solution ainsi obtenue est pour un pH de 53.

## Questions

- En quoi dosage colorimétrique n'est pas très quantitatif? Comment ça peut le devenir? Zone de virage d'un indicateur coloré : 2 unités de pH. Indicateur coloré : couple acide-base. Peut on avoir des bons dosages avec un indicateur coloré? Changement de couleur à 1 goutte près? La condition pour avoir un virage à une goutte près : il faut un saut brutal et coïncidence entre le saut de pH et la zone de virage de l'indicateur. Pas choisir le dosage du lait car la zone de virage trop faible (? ou autre indicateur, ou voir si on peut augmenter la concentration de la soude, but de ce dosage là : permet de montrer un application des dosages proche du quotidien). Dépendance du saut de pH en fonction de la concentration de la solution titrante? Si la solution est plus diluée, le saut de pH sera plus étalé.
- Loi de Beer-Lambert, quelles sont les conditions? "fortement dilué"? pas trop, il faut viser un absorption entre 0.2 et 1.5, et donc en fonction du coefficient d'absorption molaire, on va pouvoir plus ou moins dilué la solution.
- Quel est l'intervalle de concentration mesurable par méthode spectro? Dépend du domaine de mesure idéal pour le spectro. Domaine idéal d'absorbance du spectro? On vise des absorbances autour de 1. En gros entre 0.2 et 1.5. On dilue en conséquence. Incertitude sur la burette. Valeur indiquée par le fabricant? Tolérance. L'incertitude provient de la lecture du zéro, la lecture de l'équivalence. Volume d'une goutte? (0.05 mL). Dates de Beer-Lambert?
- Combien de moles dans un litre d'eau?
- Diluées pour pas qu'il y ait d'agglomérats qui changent le coefficient d'absorption.
- Erreur : différence entre la valeur réelle et la valeur mesurée, n'est jamais connue.
- pH mètre : la solution ne doit pas être trop acide ou trop basique (les ions  $\text{Na}^+$  peuvent passer à travers la membrane).
- Dosage par étalonnage réalisé en 2nde, 1S et TS. Quelles différentes compétences en objectif?
- Préparation industrielle de la soude
- Autre technique d'analyse vue en lycée susceptible d'être utilisée/dosage
- Contrôle qualité eau : dosage d'autres espèces chimiques?
- Dosage possible en chimie orga?
- Vous avez parlé du dosage de l'eau, qu'est-ce qu'on dose dans l'eau? Comment?
- **Pourquoi l'ion hydroxyde a une conductivité molaire limite plus élevée que l'ion sodium?** La conductivité molaire est d'autant plus grande que les ions sont petits. *Je sais pas si c'est le cas ici.*

## Commentaire

- Le fait de montrer l'échelle de teinte en tube était très bien et on aurait même pu passer plus de temps dessus.
- Sur le plan expérimental : dès que vous faites un dosage « colorimétrique » (avec indicateur de fin de réaction), pensez à mettre des tubes témoins pour pouvoir comprendre/montrer ce qui va se passer.

- Une des difficulté ici vient du fait de ne pas connaître la composition exacte du vinaigre et il a manqué un peu d'explications sur ce fait. On assimile le vinaigre à un mélange eau/acide acétique, mais il y a également d'autres composés minoritaires. De plus, on ne sait pas si ces composés sont acides, neutres ou basiques. Sur le fond des choses, comme ils sont présents à l'état de trace, ce n'est pas grave, mais il faut quand même le dire. Car le titre en acide peut être défini de plein de manières différentes (acidité volatile, permanente, etc..)
- Il peut être envisageable d'utiliser un logiciel de simulation comme Dozzzaqueux 1. Cela permet alors de montrer la distribution des espèces et donc d'avoir le volume équivalent théorique. Si vous le faites, il faut l'anticiper car le logiciel n'est pas ultra simple d'utilisation et la base de données assez limitée.
- Pour le principe et le fonctionnement du conductimètre, je vous invite à lire attentivement le BUP sur le sujet. (Thomas ZABULON. "Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie". In : Bulletin de l'Union des Physiciens 104.926 (2010), p. 777–795. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=20750](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750) ) Mais un conductimètre mesure l'impédance.
- Pour des subtilités sur le pH et pourquoi le pH à la demi-équivalence n'est pas toujours – rarement ? – égal au pKa, idem, vous pouvez aller lire le BUP correspondant. (ref : Cécile CANLET et Jean-Pierre BAYLE. "Quel est le pH d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée?" In : Bulletin de l'Union des Physiciens 105.938(1) (2011), p. 1129–1146. DOI : 21089. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=21089](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=21089) ).

## Passage

Intro : applications, contrôle qualité alimentaire, environnemental (eau, gaz dissous), tests sanguins (fer, glucose, cholestérol). 2 catégories : destructeurs (titrage), non-destructeur (par étalonnage). (d'autres ?)

I) dosage par étalonnage 1) Méthodologie. Etape 0. Choix de la grandeur physique X. Etape 1. Etablir la loi physique qui relie concentration et grandeur physique X. Etape 2. Faire les étalons : dilutions à partir d'une solution mère. Les concentrations sont connues. Etape 3. Tracer la courbe d'étalonnage. Etape 4. Lire sur la courbe. Bilan : dosage par étalonnage = grandeur physique + loi physique + étalons. 2) exemples de lois. Loi de Beer-Lambert. Schéma. Définition de A. Enoncé de la loi de Beer-Lambert. Loi de Kohlrausch. Enoncé. Loi de Snell-Descartes. **rentrer dans les détails pour les limites des lois, conditions d'applicabilité.** Manip : dosage par étalonnage des ions  $\text{MnO}_4^-$  dans le Dakin. Ion permanganate : stabilise le produit active dans le Dakin pour qu'il ne se dégrade pas sous rayonnement UV. Comparaison qualitative des couleurs : on a déjà un encadrement de la concentration. D'abord : mesurer le spectre d'absorption. Longueur d'onde de travail : longueur d'onde d'absorption maximale.

II) Dosage par titrage. 1) Méthodologie. Réaction de support de titrage. Réaction rapide, unique, quantitative. Définition et détermination de l'équivalence. Dosage de l'acide lactique (produit de dégradation du lactose) par la soude. Degré d'ornique, réglementation, limite=18.

## Questions en vrac

Qu'est-ce qu'un dosage indirect ? Vous avez parlé du dosage de l'eau, qu'est-ce qu'on dose dans l'eau ? Comment ? A quoi ça correspond la représentation d'un indicateur coloré sur dozzaqueux ? Comment on choisit un indicateur coloré ? Vous avez un indicateur qui ne soit pas un couple acide-base ? Donc, comment ça marche l'empois d'amidon ? Dans quel cas on l'utilise ? C'est quoi le degré d'acidité du vinaigre, sa définition ? La méthode des doubles-tangentes, mathématiquement comment ça marche ? pouvez-vous expliquer les courbes de titrage ? existe-t-il des réactions totales en solution aqueuse ? donnez-nous un exemple ? vous avez donné le résultat du dosage d'un intervalle de largeur l'incertitude type, quelle précision cela donne-t-il ? Couleur de la solution de Dakin, domaine de validité et paramètres intervenant dans la loi de Beer Lambert, utilisation du logiciel Regressi, choix d'un indicateur coloré, choix du bleu de thymol, intérêt d'un dosage et qui fixe les réglementations. Limitations : saturation du spectrophotomètre, Beer Lambert qui devient NL. Pourquoi l'ion hydroxyde a une conductivité molaire limite plus élevée que l'ion sodium ? Pourquoi la méthode colorimétrique est-elle moins précise que la méthode conductimétrique ? D'où viennent les incertitudes ? Où se situent les incertitudes dans un dosage par étalonnage ? Est-ce que la dilution modifie la courbe de pH ? De conductivité ? (j'avais mentionné que le volume équivalent n'était pas modifié, la question portait sur l'allure de la courbe et ses valeurs) Quelles sont les limites de validité de Beer-Lambert ? Dans quelles conditions peut-on utiliser la méthode des tangentes ? Quelles sont les unités et significations des termes de la loi de Beer-Lambert ? De quoi est constituée l'électrode de verre ? Quelle relation entre potentiel de l'électrode et concentration des ions  $\text{H}^+$  ? Sur votre courbe de dosage de l'acide phosphorique du Coca, le deuxième volume équivalent n'est pas le double du premier. Est-ce que c'est normal ? Comment l'expliquez vous ? Vous avez dit que la dilution pour le dosage ne modifie pas la quantité de matière mais est-ce que c'est vraiment sans effet ? Donner la relation entre le pH et la concentration de l'acide (pC). Diagramme de prédominance pour l'acide phosphorique (espèces et pKa). Vous avez dit que la limite du spectro est une absorbance de 3, comment ça se fait ? Qu'elles sont les techniques de détermination de  $V_{eq}$  lors d'un saut ? Principe de la sonde de conductimétrie ? Continue alternatif ? ODG tension ? Structure de bleu de patenté ? Comment être sûr qu'une réaction chimique a atteint l'équilibre ? Comment marche un conductimètre (il y a une explication assez détaillée dans le « Réaction Chimique » de Prunet) ? Comment fonctionne la sonde du pH-mètre ? Quel est la différence avec une électrode de verre classique ? Limites de la sonde ? Diagramme E-ph du chlore ? Comment faire du dichlore ? C'est quoi la dismutation du chlore ? Diagramme E-pH du manganèse ? Lister les oxydes de manganèse. Ils sont de quelle couleur ? Vous connaissez quoi comme diagramme E-pH ? Ordre de grandeur de la ddp aux bornes d'un conductimètre ? Précision ? Fréquence ? Les plaques de la cellule sont faites en quoi ? Courbe intensité-potentiel associée ? Que fait le noir animal sur le vin ? Pourquoi est-ce qu'il y a du faire dans le vin ? Pourquoi ce mettre à ce pH dans votre échelle de teinte ? Pourquoi est-ce que vous avez du refaire l'échelle de teinte ? Quelle est la réaction lente qui la fait disparaître ? Comment fonctionne le prisme compensateur qui vous sert à régler l'équipénombre du réfractomètre ? L'indice optique ça dépend de quoi ? Faut-il que la loi soit linéaire ? Existe-t-il une loi reliant l'indice et la concentration ? Comment faire un étalonnage avec des sucres ? Y-a-t-il une loi pour la polarimétrie ? Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de quoi ? Formule du saccharose ? C'est quoi un sucre simple ? On le représente comment ? Retour sur l'interprétation de la chute de conductivité lors du dosage du coca-cola. Rôle des couples  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  dans la régulation du pH sanguin. Quel est l'intérêt de tamponner le sang ? Donner la réaction d'oxydation de la vitamine C. Parler des oxydations en chimie organique, de leur cinétique. Définir précisément "dosage" et "titrage" (j'avais oublié de le faire en intro). Donner la différence entre "dosage indirect" et "dosage en retour". Qu'est-ce qui est bleu dans un dosage iodométrique ? Qu'est-ce que "l'empois" d'amidon ? Comment mettre en relief, devant des élèves, que deux colorants sont présents dans le sirop de menthe ? Comment faire une CCM du sirop de menthe en s'affranchissant des problèmes dus au saccharose ? Que signifie le terme sucre "inverti" sur les ingrédients du sirop de menthe ?