

LC06 – DOSAGE

1^{er} juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : Lycée

Bibliographie



Prérequis

- Acide Base
- conductimétrie
- Spectrophotométrie, Beer Lambert
- indicateurs colorés

Expériences

- 👤 Dosage du sirop de menthe
- 👤 Titrage de l'acide du vinaigre

Table des matières

1	Dosage par étalonnage	2
1.1	Principe	2
1.2	Spectroscopie UV-visible	2
1.3	Conductimétrie	3
2	Titrage	4
2.1	Réaction support et titrage direct	4
2.2	Equivalence	4
2.3	Méthodes de repérage de l'équivalence	5
2.3.1	pH-métrie	5
2.3.2	Indicateur coloré	5
2.3.3	Suivi conductimétrique	6
3	Titrage du vinaigre	6
3.1	Par colorimétrie	6
3.2	Par conductimétrie	6
3.3	Par pH-métrie	7
3.4	Exploitation	7

Introduction

Un dosage a pour but de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution. Ainsi, chaque jour de nombreux dosages sont exécutés dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire ou de l'environnement afin de contrôler la présence d'espèces d'intérêt ou à risque. Par exemple, les prises de sang ne sont ni plus ni moins que des dosages du fer, du glucose et d'autres espèces dans notre corps dont la concentration influe sur notre état de santé.

Cette leçon a pour objectif de donner un catalogue de différentes techniques de dosage et comment choisir la bonne technique parmi ce catalogue pour doser une espèce en particulier.

1 Dosage par étalonnage

1.1 Principe

On appelle *espèce dosée* l'espèce dont on veut déterminer la concentration par dosage. Cependant, nous n'avons pas directement accès à cette concentration et il est donc impossible de la mesurer directement. Il faut donc pouvoir la relier à une grandeur physique mesurable.

Le principe du dosage par étalonnage est donc dans un premier temps de mesurer cette grandeur physique pour des solutions de concentration connue, appelées *solutions étalons*, et dans un second temps de mesurer la même grandeur physique pour la solution de concentration inconnue afin de comparer cette mesure aux valeurs étalons.

La grandeur physique en question peut par exemple être l'absorbance A ou la conductivité électrique σ de la solution. Ainsi, chaque solution étalon aura une valeur donnée d'absorbance ou de conductimétrie et on peut donc tracer A ou σ en fonction de la concentration des solutions étalons. Comme on le verra par la suite, on obtient une courbe, appelée *courbe d'étalonnage*. Dans les cas qui nous intéressent les courbes seront des droites, on parle de droite d'étalonnage.

Il suffit alors de placer le point correspondant à la solution dosée pour en déduire la concentration en espèce dosée.

1.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution. Celle-ci est reliée à la concentration des espèces colorées en solution par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A_\lambda = \sum_i \epsilon_{\lambda,i} l C_i$$

où A_λ est l'absorbance de la solution (sans unité), $\epsilon_{\lambda,i}$ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i à la longueur d'onde λ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}$), l est la longueur de la cuve (en dm) et C_i est la concentration molaire en espèce i (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

On remarque que A dépend de la longueur d'onde λ . Cependant, on se place en général à une longueur d'onde λ_{max} telle que l'absorbance de l'espèce dosée est maximale afin de minimiser les erreurs de lecture de A si on a une petite variation de λ .

Dans le cas simple où la solution ne comporte qu'une seule espèce colorée, on donc $A_{\lambda_{max}} = \epsilon_{\lambda_{max}} l C = kC$. On comprend donc bien pourquoi on obtient une droite d'étalonnage.

Dans le cas où les espèces sont multiples, on peut faire quelques approximations : si les concentrations des espèces secondaires sont faibles face à une espèce principale, on peut négliger celles-ci ; de même si l'absorbance de ces espèces est faible par rapport à l'espèce principale.

Validité : il faut que $A \leq 1$ car sinon le spectrophotomètre ne donnera pas des valeurs de A fiables.

À titre d'exemple, on va s'intéresser à la concentration en bleu de patenté dans du sirop de menthe.



Dosage par spectroscopie UV-visible du sirop de menthe

🔗 Guyon Hulin Petit

⌚ 5 min

Matériel :

- sirop de menthe
- spectromètre UV-visible + cuves
- bleu de patenté (masse molaire = 1160,45 g/mol)
- fioles jaugées
- propipettes

Peser quelques grains de bleu de patenté, les diluer avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée. Il sera sûrement nécessaire de diluer la solution mère plusieurs fois. Une fois la solution mère assez diluée, préparer des solutions étalons. Tracer le spectre d'absorption et trouver λ_{max} . On trouve $\lambda_{max} = 638$ nm.

Mesurer A pour les solutions étalons. Tracer la droite d'étalonnage. Mesurer A pour le sirop de menthe. En déduire la concentration en bleu de patenté.

On a déjà prévu en préparation les cuves de solution étalon, le spectre $A(\lambda)$. En direct on fait seulement un point de la droite d'étalonnage, et le point de mesure.

1.3 Conductimétrie

Pour un dosage par conductimétrie, on mesure la conductivité électrique σ de la solution. Il existe une loi similaire à la loi de Beer-Lambert pour la conductimétrie : c'est la loi de KOLHRAUSCH.

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

où σ est la conductivité électrique de la solution (en $S \cdot m^{-1}$, souvent on utilise des $mS \cdot cm^{-1}$), λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) et C_i est la concentration molaire en espèce i (en $mol \cdot L^{-1}$).

On peut donc également tracer une droite d'étalonnage et doser une espèce chimique de la même façon qu'avec un dosage par spectrophotométrie.

Les dosages par étalonnage ont le mérite d'être non-destructifs, i.e. que la solution dosée peut être récupérée après le dosage. Cependant, dans le cas où plusieurs espèces contribuent à l'absorbance ou à la conductivité de la solution, il faut utiliser une autre méthode.



2 Titration

Le titrage est un type de dosage particulier, qui est destructif de la solution dosée. On dit d'ailleurs qu'elle est *titrée* plutôt que dosée.

2.1 Réaction support et titrage direct

Un titrage se base sur l'introduction progressive suivie d'une espèce dite *titrante*, qui réagit avec l'espèce titrée selon une réaction support connue. Cette réaction support, dont on doit pouvoir suivre l'avancement avec précision, se doit d'être :

- **Totale :**

Un des réactifs est limitant

- **Rapide :**

On veut qu'elle se passe instantanément à l'échelle de nos appareils de mesure, afin de pouvoir la réaliser confortablement et sans dérive.

- **Unique (autour de la zone d'intérêt) :**

Seule l'espèce titrée réagit avec l'espèce titrante.

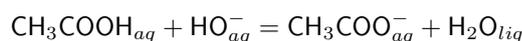
Par exemple, la réaction d'un acide fort sur une base faible (ou l'inverse) est une réaction totale (par définition d'acide fort), généralement rapide, et unique si l'on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

Si on nomme l'acide faible titré AH et la base forte titrante B⁻, la réaction de titrage est :



Exemple

Si on titre une solution aqueuse d'acide éthanóique, acide faible de pKa=4,7, de concentration c_1 , par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (HO⁻, Cl⁺) de concentration en ions hydroxyde c_2 , la réaction support sera :



Cette réaction répond bien à toutes les contraintes, car elle est rapide, totale, et unique.

2.2 Equivalence

On nomme équivalence du titrage le moment où les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. On peut alors écrire $n_{titre} = n_{titrant}$. Si les coefficients stoechimétriques sont différents, et que l'on a $\nu_1 A + \nu_2 B = C$, on doit le prendre en compte. Pour faire réagir ν_1 A il faut ν_2 B, donc

$$\frac{n_{titre}}{\nu_{titre}} = \frac{n_{titrant}}{\nu_{titrant}}$$

Dans notre exemple, on a $\nu = 1$, donc on peut écrire à l'équivalence

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

Ainsi, si on peut repérer avec précision l'équivalence et y mesurer V_2 , on peut remonter à la concentration c_1 .

2.3 Méthodes de repérage de l'équivalence

2.3.1 pH-métrie

Considérons la réaction acide-base $AH + B^- = A^- + BH$. Avant l'équivalence, tous les ions B^- sont directement consommés pour réagir avec AH . On a alors

$$pH = pK_A(AH/A^-) + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = pK_A(AH/A^-) + \left(\frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}\right)$$

On remarque qu'à la demi-équivalence, $C_B V_B = \frac{1}{2} C_A V_A$ et donc que $pH = pK_A$.

Après l'équivalence, on ajoute les ions B^- en excès et donc le pH devient soudainement basique : on observe donc un saut de pH à l'équivalence.

Pour repérer l'équivalence, on peut utiliser deux méthodes différentes :

- la méthode des tangentes
- on dérive le pH par rapport au volume d'espèce titrante et on regarde l'abscisse du pic.

2.3.2 Indicateur coloré

Lorsque le saut de pH a lieu, à l'équivalence, le pH passe brutalement de $\sim pK_a - 1$ à $\sim pK_a + 1$, donc si on a une espèce qui change de couleur dans ces eaux de pH là, elle change brutalement de couleur au moment de l'équivalence. On observe alors, au moment de l'équivalence, un changement de couleur de la solution, qui repère avec une précision relative l'équivalence.

La méthode de l'indicateur coloré est utilisée soit comme un premier jet rapide, pour bien déterminer les paramètres expérimentaux, soit pour une mesure approchée de la concentration.

Exemples d'indicateurs de pH

Indicateur	Couleur		pK _{ln}	domaine de pH
	Acide	Base		
Bleu de Thymol - 1 ^{ère} zone	rouge	jaune	1.5	1.2 - 2.8
Orange de Méthyle	rouge	jaune	3.7	3.2 - 4.4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4.7	3.8 - 5.4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5.1	4.8 - 6.0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7.0	6.0 - 7.6
Rouge de Phénol	jaune	rouge	7.9	6.8 - 8.4
Bleu de Thymol - 2 ^{ème} zone	jaune	bleu	8.9	8.0 - 9.6
Phénolphthaléine	incolore	fuschia	9.4	8.2 - 10.0

2.3.3 Suivi conductimétrique

Dans la plupart des dosages, les espèces qui réagissent sont des ions, et la variation de leur concentration fait grandement varier la conductivité de la solution. Ainsi suivre l'évolution de la conductivité permet de suivre l'avancement de la réaction, sous la forme de portions de droites.

En effet si on utilise la formule de Kohlrausch, $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$, et qu'on l'applique dans l'exemple du titrage du vinaigre, on a avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-} \times \frac{c_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda_{Na^+} \times \frac{c_2 V_2}{V_{tot}}$$

Et après l'équivalence on a

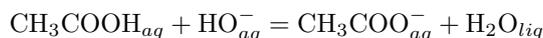
$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-} \times \frac{c_2 V_2^{eq}}{V_{tot}} + \lambda_{Na^+} \times \frac{c_2 V_2}{V_{tot}} + \lambda_{HO^-} \times \frac{c_2 (V_2 - V_2^{eq})}{V_{tot}}$$

Avec $V_{tot} = V_1 + V_2$. Dans l'approximation où $V_2 \ll V_1$, on a $V_{tot} \simeq V_1$, et on a bien des droites.

3 Titrage du vinaigre

Ici l'exemple que l'on va prendre va être le titrage de l'acide éthanóique contenu dans le vinaigre. Ce dosage pourrait en pratique être employé pour déterminer si un vin a tourné au vinaigre, avec plus de précision que simplement l'usage d'une sonde à pH.

On s'intéresse à la réaction



On considère que c'est la seule réaction qui a lieu dans le mélange.

3.1 Par colorimétrie



Titrage par colorimétrie



On utilise pour ce titrage le bleu de thymol dont les zones de virage sont à pH = 1.65 et pH = 9.2 (c'est la deuxième zone de virage qui nous intéresse). On trouve un volume équivalent V_{eq1} .

Il peut être intéressant de réaliser un titrage par colorimétrie une première fois en préparation afin de savoir à l'avance vers où se trouve le volume équivalent, ce qui sera utile lorsqu'on devra resserrer les points lors des titrages par conductimétrie et pH-métrie.

3.2 Par conductimétrie



Titrage par conductimétrie



On trace σ en fonction de $\frac{V}{V+V_0}$. Il faut penser à resserrer les points près de l'équivalence. On relève l'abscisse $\frac{V_{eq2}}{V_{eq2}+V_0}$

correspondant à la rupture de pente (pour cela, on modélise 2 droites avant et après l'équivalence). On en déduit V_{eq2} .

3.3 Par pH-métrie



Titration par pH-métrie



On trace le pH en fonction de V . Il faut penser à resserrer les points près de l'équivalence. On trouve V_{eq3} soit par la méthode des tangentes, soit par la dérivée du pH.

3.4 Exploitation

A l'équivalence, $C_0V_0 = C_BV_{eq}$. On en déduit

$$C_B = C_0 \frac{V_0}{V_{eq}}$$

Conclusion

On a vu différentes méthodes pour déterminer la concentration d'une espèce dosée dans une solution. Cependant, il existe d'autres méthodes pour obtenir ce genre d'information, comme par exemple d'autres types de titrages tel que les titrages indirects et les titrages en retour.