

## Leçon de Chimie 7 : Dosages

Nicolas-Alexandre Goy

Le 16 Mai 2017

**Niveau :** Lycée : Terminale STL-SPCL

**Pré-requis :** Réaction chimique (notion d'équilibre), tableau d'avancement, pH-métrie (réactions acides-bases), conductimétrie (réactions redox), spectrophotométrie (couleurs), notion d'indicateur coloré (test caractéristique) + dilution (échelle de teinte). Chimie organique (représentations et notion d'estérification).

**Objectifs :** Définir les différentes formes de dosage ainsi que les méthodes de mesure permettant de connaître les propriétés physico-chimiques de la solution qui varient selon l'étalonnage ou le titrage (type de réaction).

**Bibliographie :** [1] : *Physique-Chimie TS, enseignement spécifique*, Collection Dulaurans-Durupthy, Hachette Education  
[2] : *Chimie 1èreS*, Collection Espace-lycée, Bordas  
[3] : *Montages de chimie inorganique et générale : 34 thèmes et 70 expériences*, F. Brénon-Audat, F. Rafflegeau et D. Prévotéau, Editions Dunod  
[4] : *La chimie expérimentale, tomes 1 (chimie générale) et 2 (chimie organique)*, J-F. Le Maréchal, Edition Dunod

**INTRODUCTION :** Depuis des siècles, l'Homme utilise des substances chimiques à des fins domestiques, industrielles ou curatives. Ces substances ont des propriétés physico-chimiques connues ou inconnues, et contiennent des molécules en quantité contrôlée. Il peut être cependant dangereux d'utiliser certains produits de façon abusive (concentration limite en principe actif d'un médicament). Le but ici est alors de proposer des méthodes d'analyse chimique quantitative.

### I. Définition générale d'un dosage [1]

Réaliser un dosage c'est déterminer, avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique donnée en solution. Nous avons besoin d'une ou plusieurs solutions connues, contenant ou non, cette espèce en quantité connue. Les dosages sont utilisés dans le domaine de la santé (médicaments), de l'environnement (toxicologie) et du contrôle de qualité. Il existe deux grands types de dosages.

### II. Dosages par étalonnage

#### A. Définition

Ici on détermine la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution contenant cette espèce à la même grandeur mesurée sur des solutions étalons. On utilise alors une loi reliant : propriété  $\phi$   $\Leftrightarrow$  concentration de l'espèce.

## B. Utilisation de la spectrophotométrie [2]

Nous pouvons nous poser la question : qu'y a-t-il dans une solution commerciale de Dakin? Il y a du permanganate de potassium violet :  $KMnO_4$ . L'exemple se tient aussi sur ce qu'il y a dans une boisson : le Powerade. Ici la réponse est : le bleu brillant (un colorant alimentaire). Pour cela, nous allons utiliser la loi de Beer-Lambert en milieu dilué :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \sum_i \epsilon_{i,\lambda} l C_i \quad (1)$$

Avec  $\epsilon_{i,\lambda}$  est le coefficient d'absorption massique de l'espèce  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée,  $A$  est l'absorbance de la solution (log décimal de l'inverse de la transmittance). Cette formule est utile lorsque nous avons des espèces colorées (notamment une seule absorbant à une longueur d'onde précise).

Ici on cherche à savoir si la concentration en bleu brillant :  $M = 792g/mol$  contenue dans le Powerade ne dépasse pas la limite supportable par le corps humain :  $c_{max} = 100mg/L$ . La méthode ici est la suivant :

⇒ Prendre une solution de powerade et la décolorer au noir de carbone (ou très grande dilution) pour pouvoir faire le blanc du spectrophotomètre.

⇒ Réaliser le spectre du bleu brillant ayant une teneur d'environ  $c_1 = 3mg/L$ . On constate que  $\lambda_{max} = 630nm$ , ce qui correspond à la couleur complémentaire de la solution.

⇒ On trace  $A = f(c)$  pour des concentrations allant entre 1 à 5 mg/mol afin d'avoir un étalonnage (échelle de teinte, si là ça sature, c'est que le spectro est pourri).

⇒ On dilue 2 fois la solution de Powerade et on obtient son absorbance  $A_m = 0.304$  que l'on relie avec l'ajustement linéaire à la concentration, soit :  $C_m = 2.68mg/L$  ce qui nous permet de dire que le Powerade est dans les normes vis-à-vis du colorant.

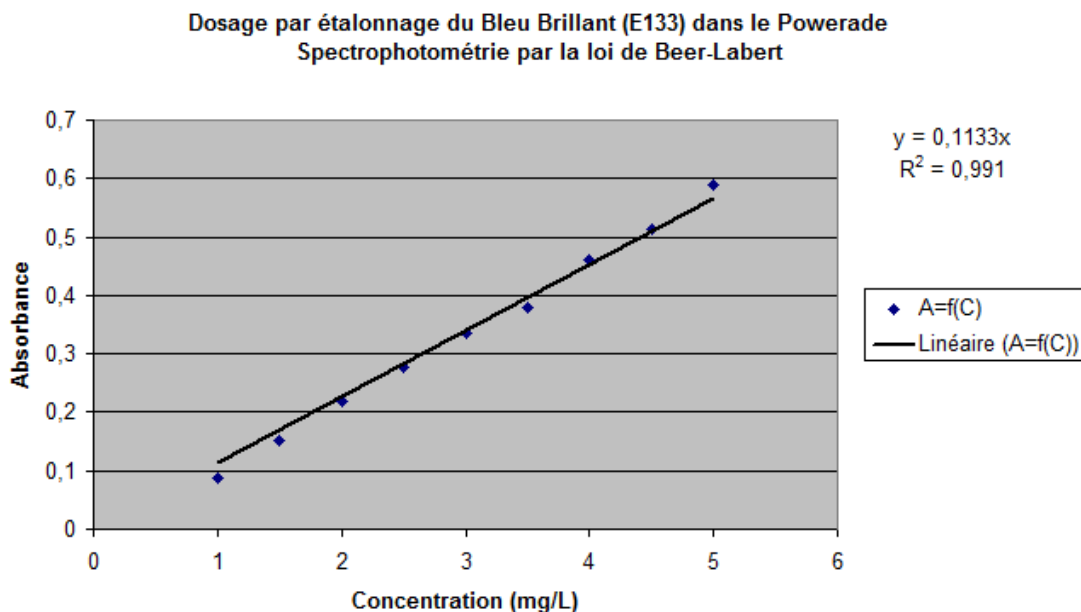


Figure 1:

### C. Utilisation de la conductimétrie [1] et de la polarimétrie

La méthode avec la conductimétrie est adaptée lorsqu'il y a des ions en solutions. Le principe de l'étalonnage est exactement le même que précédemment. Nous pourrions réaliser le dosage par étalonnage conductimétrique du chlore contenu dans le sérum physiologique. La polarimétrie est intéressante en chimie organique lorsqu'il y a des molécules chirales changeant la polarisation de la lumière. Nous utilisons des lois linéaires de manière générale. Ici il s'agit, respectivement, de la loi de Kohlraush et de la loi de Biot, valable dans un milieu dilué (pour éviter les effets "de groupe"):

$$\begin{cases} \sigma = \sum_i \lambda_{i,T}^0 C_i \\ \alpha = \sum_i \beta_{i,\lambda} l C_i \end{cases} \quad (2)$$

## III. Dosages par titrage

### A. Définitions

Plusieurs définitions sont importantes à connaître :

*Titration* = Technique mettant en jeu une réaction chimique avec l'espèce chimique à étudier. La réaction de titrage doit être totale, rapide et unique. On réalise le schéma représenté sur la figure 1, où dans un bécher, nous avons notre solution titrée (celle contenant l'espèce voulue dans un volume  $V_a$  et en concentration  $C_a$  inconnue), et nous rajoutons petit à petit, à l'aide d'une burette, une quantité de matière  $n_b = C_b V_b$  de la solution titrante qui va réagir.

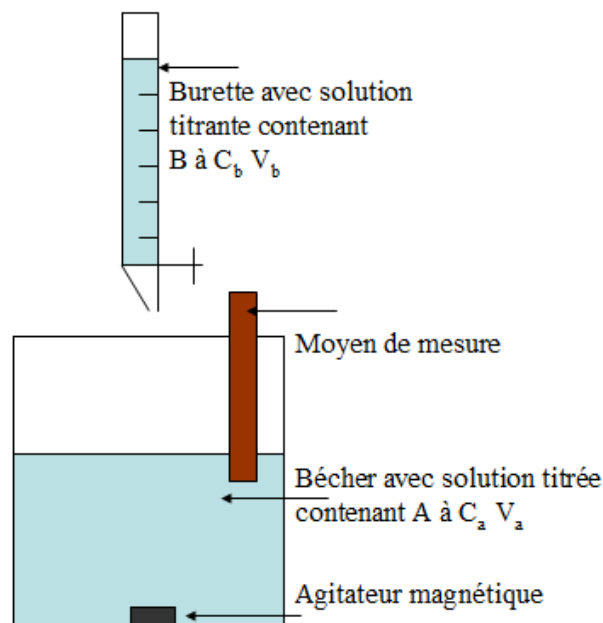


Figure 2: Schéma du système à étudier.

*Équivalence* = est un état atteint lorsque l'on a réalisé un mélange (dans le bécher) stoechiométrique du réactif titrant et du réactif titré. Ces deux réactifs sont totalement consommés. Il est donc important de réaliser un tableau d'avancement concernant la réaction de titrage (voir

figure 2). L'équivalence est alors atteinte lorsque le volume ajouté  $V_b$  prend la valeur  $V_b = V_E$  :

$$\frac{C_a V_a}{a} = \frac{C_b V_b}{b} \quad (3)$$

Réaction	$a \cdot A$	+	$b \cdot B$	=	$c \cdot C$	+	$d \cdot D$
Etat initial (dans le bécher)	$C_a V_a$		0		0		0
Avant équivalence	$C_a V_a - a \cdot x$		$C_b V_b - b \cdot x = 0$		$c \cdot x$		$d \cdot x$
A l'équivalence	$C_a V_a - a \cdot x_e = 0$		$C_b V_b - b \cdot x_e = 0$		$c \cdot x_e$		$d \cdot x_e$
Après équivalence	0		$C_b \cdot (V_b - V_e)$		$c \cdot x_e$		$d \cdot x_e$

Figure 3: Tableau d'avancement d'une réaction quelconque pour un dosage.

*Repérage de l'équivalence* = En général on trace la valeur d'une grandeur physique ou chimique en fonction du volume  $V_b$  ajouté en solution titrante. Nous avons à l'équivalence une variation plus ou moins brutale de la grandeur en question puisque nous passons d'une solution ayant un réactif A (plus C et D) à une solution ayant un réactif B (plus C et D).

⇒ Lorsqu'il y a des ions (avec une dilution à cause de l'ajout du titrant négligeable) une mesure de conductivité permet de repérer une rupture de pente.

⇒ Dans le cas d'une réaction acido-basique, on peut en plus faire une étude du pH qui passe d'acide à basique (saut brusque en général) lorsque l'on titre un acide par une base (ou inversement).

⇒ Une méthode colorimétrique permet de repérer la zone où l'on a équivalence. On utilise un indicateur dit "de fin de réaction" qui va faire changer la couleur de la solution (comparable aux tests caractéristiques vus en seconde et au collège) indiquant ainsi la disparition du titré ou l'apparition du titrant dans le bécher à l'aide d'une réaction de précipitation ou du complexation.

*Types de titrages.* On parle de titrage direct lorsque l'on détermine la quantité de matière voulue (donc du titré) directement à l'aide de la réaction de titrage. Lorsqu'il est difficile de repérer l'équivalence ou d'éviter d'autres réactions parasites, nous faisons un dosage indirect. Celui-ci consiste en général à faire réagir un excès de titrant (afin de faire disparaître entièrement le titré), et ensuite de venir doser par titrage soit l'excès du premier titrant restant, soit l'un des produits formés par la réaction. Nous devons mettre en oeuvre deux tableaux d'avancement.

## B. Titrage direct suivi par conductimétrie [3]

On cherche ici à déterminer la concentration en sel NaCl (surtout le  $Cl^-$ ) contenu dans du sérum physiologique :  $t_{th} = 9g/L$ . J'ai choisi de faire un titrage direct suivi par conductimétrie car il me paraît intéressant de le faire, sachant que le chapitre 12 de la référence [3] permet de reprendre ce dosage mais par plusieurs techniques différentes, servant du coup à illustrer d'autres leçon!!! En revanche la méthode de Mohr n'est plus faisable à cause du Cr, mais est remplaçable par la méthode Fajans (voir BUP).

Pour cela, on prépare une solution de  $V_0 = 100mL$  diluée 10 fois de sérum physiologique. Nous allons doser les ions chlorure par les ions argent selon la réaction de précipitation :  $Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^- =$

$AgCl_{(s)}$ . Nous utilisons alors comme solution titrante du nitrate d'argent à 0,1 mol/L. On trace le graphique :  $\sigma = f(V_a)$  et on détermine l'endroit où il y a rupture de pente (intersection entre les deux droites de la conductivité corrigée  $\sigma_{corr} = \sigma \frac{V_0 + V_a}{V_0}$ ). Une méthode colorimétrique est de venir faire précipiter ou complexer les ions argent qui seront présents après l'équivalence. Soit avec  $V_{eq} = 15,25mL$ , on a  $t = 10M_{NaCl}C_{Ag} \frac{V_{eq}}{V_0} = (8,7 \pm 0,1) g/L$ .

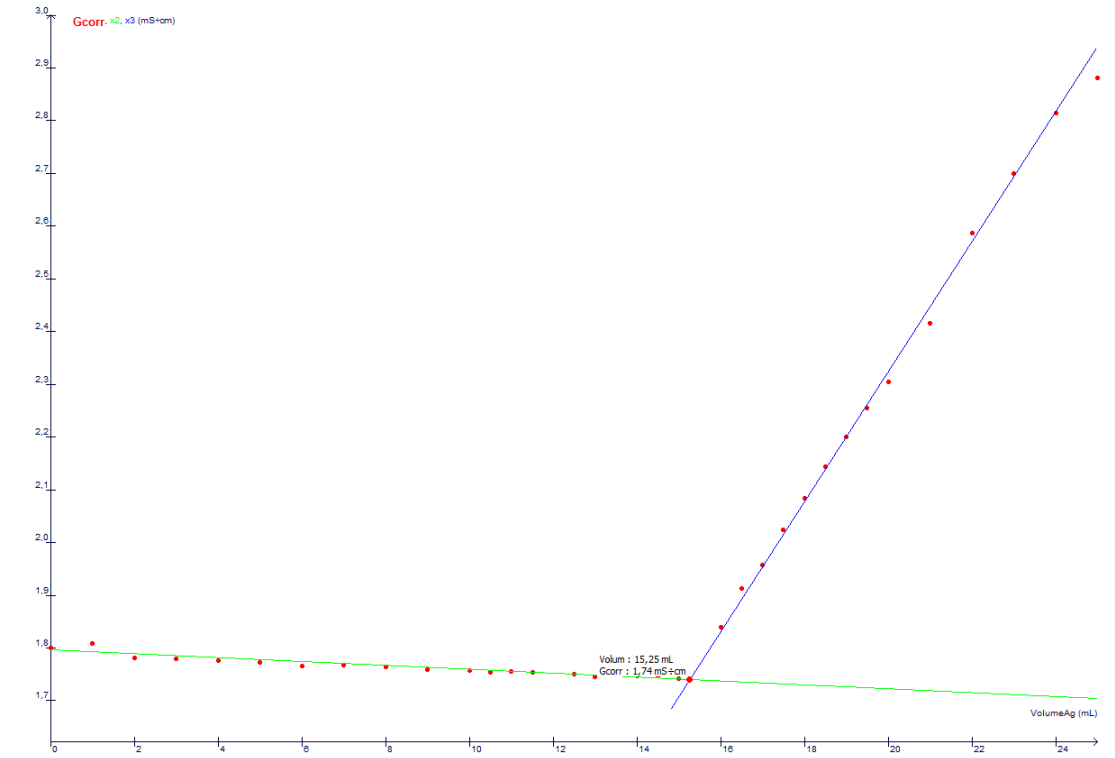


Figure 4: Courbe  $\sigma_{corr} = f(V_{Ag})$ . On a  $V_{eq} = (15,3 \pm 0,1) mL$

### C. Titration indirecte suivie par pH-métrie et colorimétrie [4]-T2 (en guise d'ouverture)

On souhaite maintenant déterminer la quantité d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine (Aspirine du Rhône, indiqué : 500mg). L'acide acétylsalicylique contient une fonction acide dosable par une base. Le problème, c'est que nous avons besoin d'une base forte, et si on utilise de la soude, on va aussi hydrolyser la fonction ester. Il est donc intéressant ici de faire un dosage indirect (figure 5).

Nous allons introduire dans une solution de 20mL d'eau (en pratique de l'éthanol selon la référence, mais ça marche quand même avec de l'eau), dans laquelle est dissout le comprimé d'aspirine, un volume  $V_b = 20mL$  de soude à une concentration de  $C_b = 0,5mol/L$ . La soude en excès :  $n_0 - 2n_b$  (où  $n_0$  est la quantité d'acide acétylsalicylique), après basicification et hydrolyse, est dosée par de l'acide chlorhydrique à 0,25 mol/L. La réaction de dosage sera alors :

$$HO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+ = 2H_2O_{(l)}$$

Le dosage est suivi par pH-métrie. Nous verrons en Terminale de quoi est constitué ce capteur électrochimique. Nous pouvons d'ailleurs utiliser un indicateur coloré acido-basique. Ce genre d'indicateur est représenté par un ou deux couples acido-basiques, dont les espèces ont des couleurs différentes. Un diagramme de prédominance (pKa sur une échelle de pH) permet de savoir quelles espèces est majoritaire. Durant le dosage, au passage de l'équivalence, il y a un saut de pH (ici le

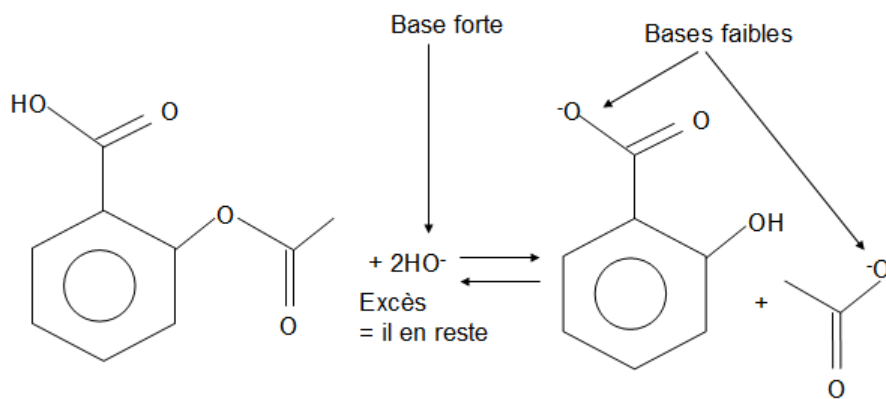


Figure 5: Première réaction : hydrolyse de l'acide acétylsalicylique afin de doser la soude en excès.

pH à l'équivalence est 7 car nous avons réaction entre un acide fort et une base forte). L'indicateur coloré est choisi quand sa zone de virage (le pKa en gros) est contenue dans le saut de pH à l'équivalence, soit ici le BBT. On obtient  $V_{eq} = (15,7 \pm 0,1) \text{ mL}$  soit  $m_{asp} = \frac{M_{asp}}{2} (C_b V_b - C_a V_{eq}) = (547 \pm 5) \text{ mg/comprim.}$  Le petit surplus vient d'une erreur de manip où j'avais versé un peu plus d'un comprimé.

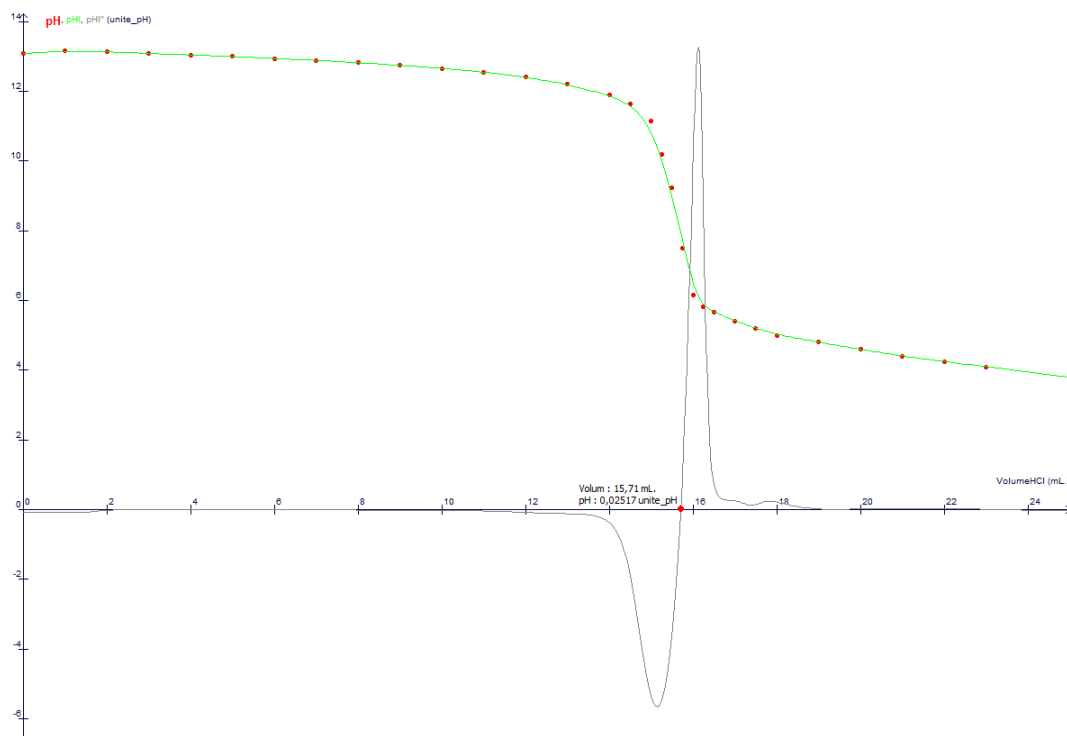


Figure 6: Courbe  $pH = f(V_{HCl})$ . On a  $V_{eq} = (15,7 \pm 0,1) \text{ mL}$