

## LC n°6 :

## DOSAGES

### Bibliographie :

- Physique Chimie TermS (enseignement spécifique) – Hatier – Antczack et Le Maréchal
- Physique Chimie TermS (enseignement spécifique) – Nathan
- Physique Chimie TermS (enseignement spécifique) – Belin
- 1<sup>ère</sup> Physique Chimie (enseignement de spécialité) – Belin (pour la spectro) Ed.2019

Logiciel : Chimiegéné

### Programme : TS

<p><b>Contrôle de la qualité par dosage</b> Dosages par étalonnage : - spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ; - conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.</p> <p>Dosages par titrage direct. Réaction support de titrage ; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.</p>	<p><i>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.</i></p> <p>Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.</i> Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.</p>
--	---

Niveau : Terminale scientifique

Prérequis : - Principe de la spectroscopie UV-Visible  
- Loi de Beer-Lambert  
- Réactions acido-basiques

## Introduction

Nous allons nous intéresser aujourd'hui aux dosages. Un dosage est une technique qui permet de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique dans un échantillon et de remonter à la concentration pour une espèce en solution.

C'est une technique essentielle pour notre société de consommation qui permet d'effectuer des contrôles de qualité (eau, denrées alimentaires, médicaments ...).

Si l'on prend le domaine médical, point de vue industriel cela permet notamment de vérifier la teneur en principe actif d'un médicament avant sa mise sur le marché et éviter les problèmes de sous ou surdosage.

Point de vue patient, cela permet par exemple de faire un suivi thérapeutique pharmacologique grâce à des analyses sanguines régulières et d'adapter la posologie (hypothyroïdie).

Comprendre le principe d'un dosage, choisir une méthode de dosage adaptée à un échantillon et remonter à sa quantité de matière sont les objectifs de cette leçon de terminale scientifique qui se présentera en deux parties :

- Les dosages par étalonnage
- Les dosages par titrage

## I – Dosage par étalonnage :

### 1 – Principe :

C'est une méthode qui consiste à comparer une propriété physique d'un échantillon à la même propriété physique pour une gamme d'étalons.

On va s'intéresser en particulier à :

- l'absorbance  $A$  pour une espèce chimique colorée (grandeur qui traduit la capacité d'une solution à absorber une partie de la lumière qui la traverse)
- la conductivité  $\sigma$  pour une solution électrolytique qui traduit la capacité d'une solution à conduire le courant électrique.

La particularité de ces deux grandeurs physiques, c'est que pour chacune, il existe une loi permettant de relier la grandeur physique mesurée à la concentration de la solution.

Pour une solution contenant les ions  $X_i$  en concentration molaire  $[X_i]$ , la conductivité  $\sigma$  s'exprime selon la **loi de Kohlrausch** par la relation :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

où :

- les  $\lambda_i$  désignent des conductivités molaires ioniques en  $S.m^2.mol^{-1}$  ;
- les  $[X_i]$  sont les concentrations molaires de **tous les ions** en solution, exprimées en  $mol.m^{-3}$ .

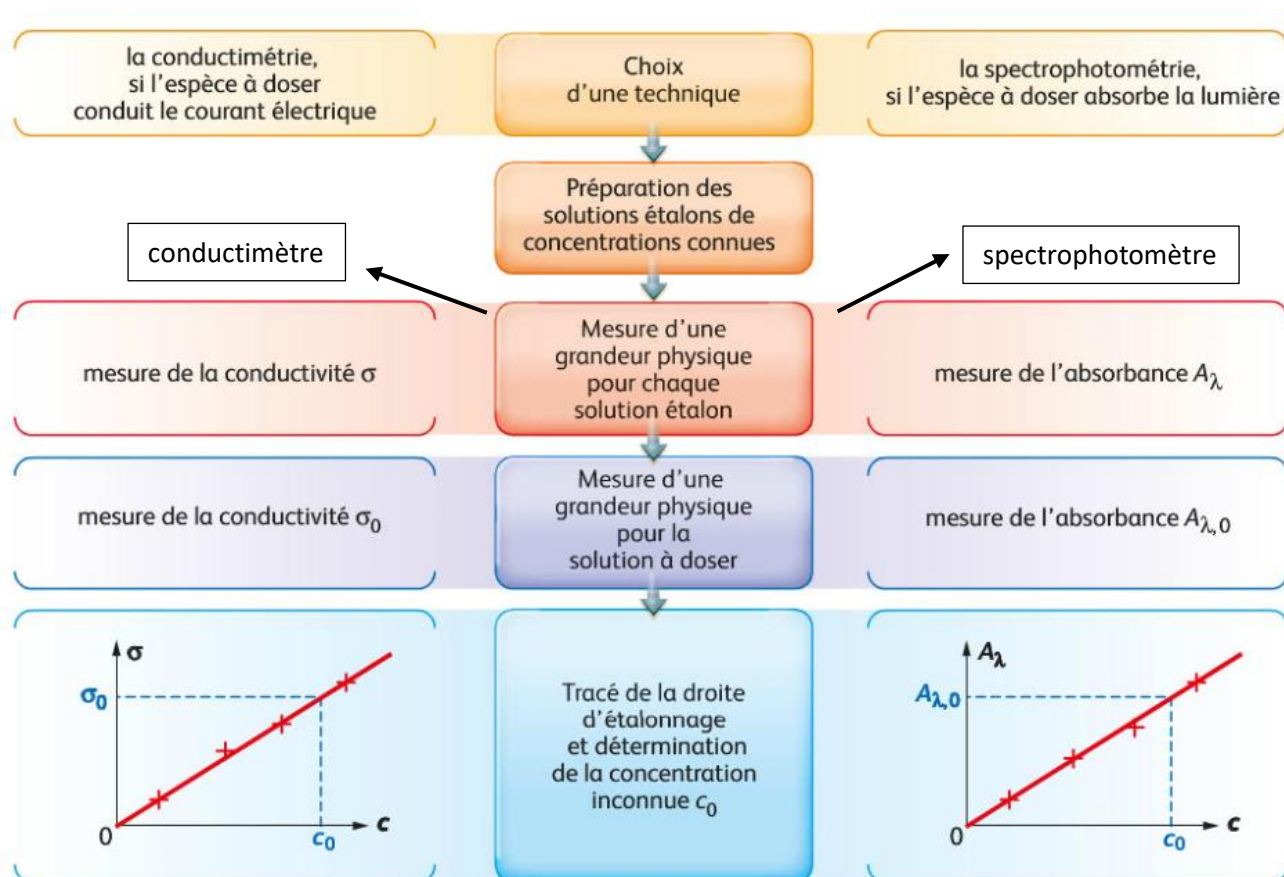
La conductivité  $\sigma$  s'exprime ainsi en  $S.m^{-1}$ .

Technique utilisée	Relation	Grandeur physique mesurée
conductimétrie	$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$	$\sigma$
spectrophotométrie	$A_\lambda = \sum_{i=1}^n (\epsilon_{\lambda,i} \ell) [X_i]$ $\epsilon$ en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\ell$ en cm $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $A_\lambda$ sans unité	$A_\lambda$

Limitation : domaine de validité des lois

les solutions doivent être diluées :

- $C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour loi de Kohlrausch
- $C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour la loi de Beer-Lambert



## 2 – Contrôle de qualité de l'eau de Dakin :

### ÉTIQUETTE D'UNE EAU DE DAKIN

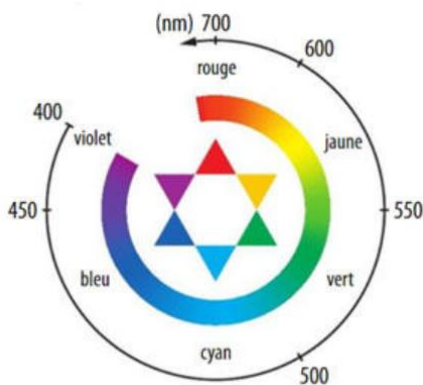
Pour un volume  $V = 100 \text{ mL}$  :

- 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 ;
- En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

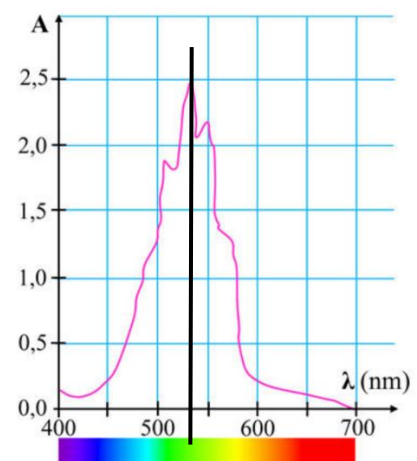
Les données de l'étiquette montrent que l'eau de Dakin contient du permanganate de potassium. La solution possède donc une couleur violette du fait de la présence de l'ion permanganate et justifie que l'on puisse utiliser la spectrophotométrie.

D'après le cercle chromatique, la couleur violette de la solution montre que l'absorption de la solution sera maximale dans le vert. Traçons le spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium pour connaître la longueur d'onde maximale d'absorption.

En effet c'est à cette longueur d'onde que la précision sur la mesure de l'absorbance sera la plus grande.



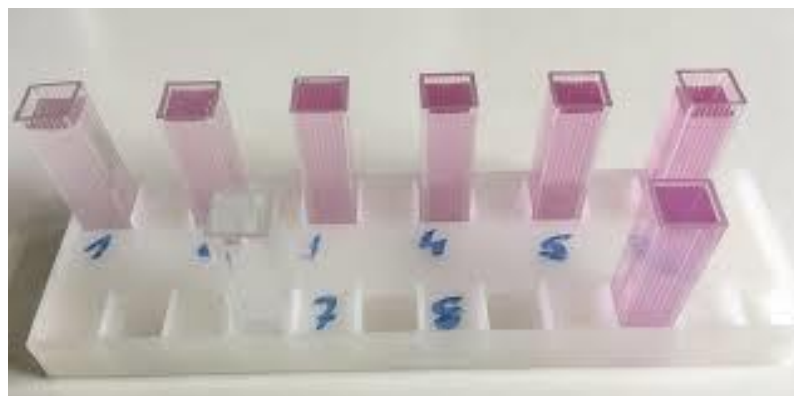
Longueur d'onde (nm)	Perception
400-440	Violet
440-510	Bleu
510-570	Vert
570-590	Jaune
590-610	Orange
610-750	Rouge



$$\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$$

Expérience :

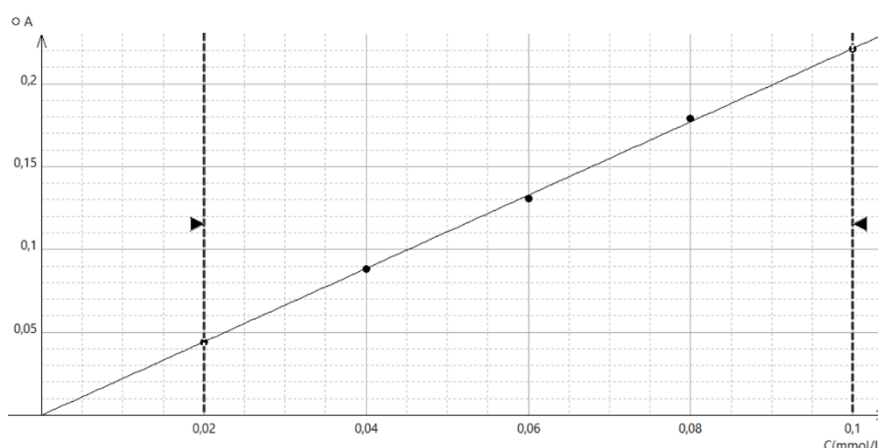
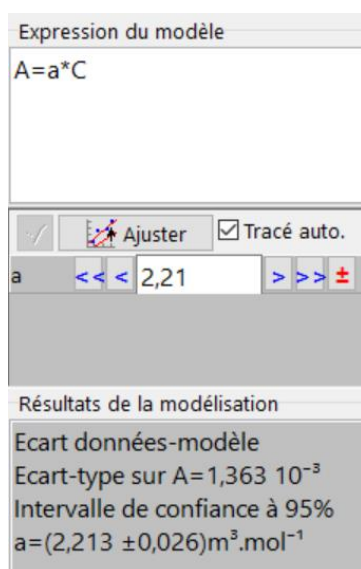
- 1) Réaliser des solutions étalon de concentrations différentes en permanganate de potassium.



- 2) Régler le spectrophotomètre en mode absorbance et se positionner à  $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$
- 3) Etalonner le spectrophotomètre (« faire le blanc » ou le zéro) en remplissant une cuve au 2/3 avec de l'eau distillée (ici le solvant de la solution) et régler le zéro.  
Le spectromètre affiche  $A=0$  pour une concentration  $[\text{MnO}_4^-] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$
- 4) En utilisant la même cuve, on mesure l'absorbance des différentes solutions :

Solution	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
C ( mmol . L <sup>-1</sup> )	0,10	0,080	0,060	0,040	0,020
Absorbance A	0,221	0,179	0,131	0,088	0,044

- 5) On mesure l'absorbance d'un échantillon d'eau de Dakin.  $A = 0,140$
- 6) On trace la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ .



On utilise ensuite une modélisation par régression linéaire qui nous donne le coefficient de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de la solution.  $A = a \times C$

On prend  $a = 2,21 \pm 0,03 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta A = 0,002$  et en calculant avec  $C = A/a$

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2} \quad C = 0,140 / 2,21 = 6,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3} \text{ soit } 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

On trouve une concentration comprise entre :  $6,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < C < 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Calcul du pourcentage relatif par rapport à la concentration indiquée par le fabricant :

$$C_{\text{fab}} = m_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{V \times M(\text{KMnO}_4)} \quad C_{\text{fab}} = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Ecart relatif : } \left| \frac{C_{\text{fab}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{fab}}} \right| = 2 \% \quad \text{Contrôle de qualité satisfaisant si } < \text{à } 5\%$$

Nous venons de voir le principe et un exemple de dosage par étalonnage.

C'est une méthode rapide et qui a l'avantage d'être non destructive pour l'échantillon.

Cependant la spectrophotométrie et la conductimétrie ne seront utilisables qu'avec des solutions diluées et colorées ou conductrices.

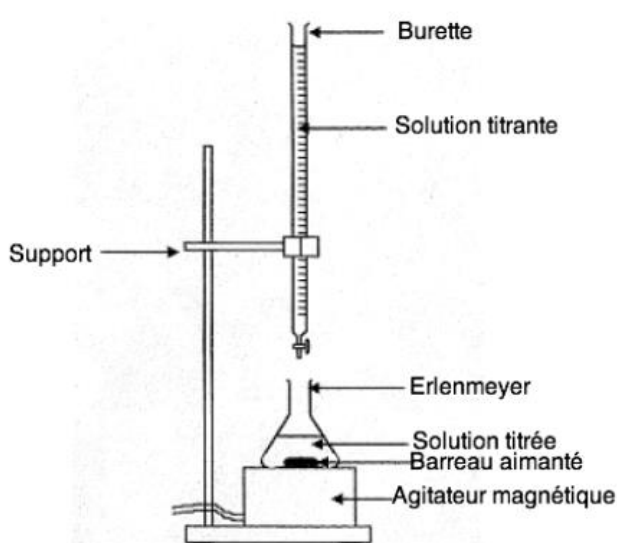
Nous avons donc besoin parfois d'utiliser d'autres méthodes.

## II – Dosage par titrage :

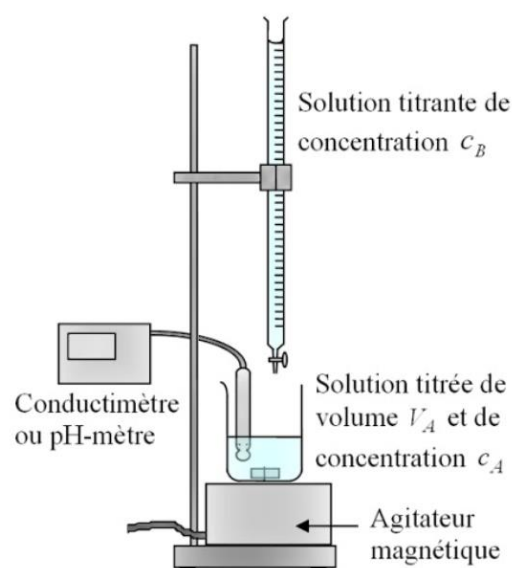
### 1 – Principe :

C'est une technique d'analyse qui repose sur une transformation chimique qui doit être rapide et quasi-totale.

Matériel nécessaire et vocabulaire (réactif titré et titrant)



Dosage colorimétrique



Conductimétrie ou pH-métrie

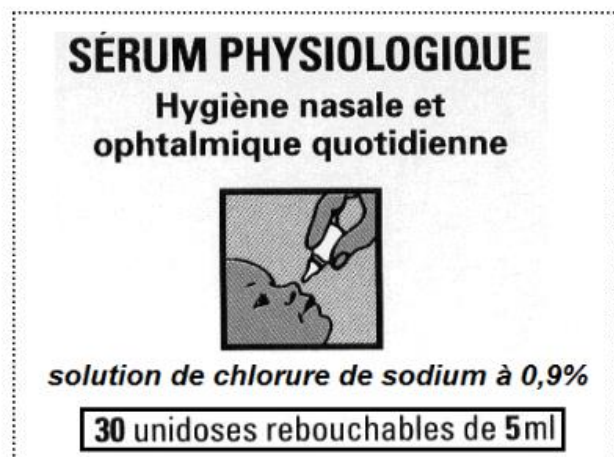
Ici les réactifs sont séparés et c'est l'opérateur qui décide de la quantité de réactif titrant qu'il verse au fur et à mesure.

Quand on atteint l'état du système où les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques, on dit qu'on est à l'équivalence et tout le réactif titré a été dosé.

Décrivons plus précisément ce qui se passe sur un exemple concret.



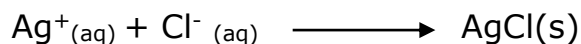
## 2 – Contrôle de qualité du sérum physiologique par conductimétrie :



La solution contient des ions sodium et chlorure.

On va doser la quantité d'ions chlorure (réactif titré) par une solution de nitrate d'argent.

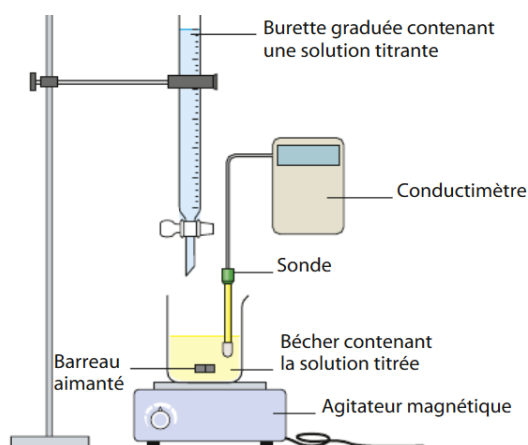
La réaction support du dosage sera une réaction de précipitation :



Une solution de chlorure de sodium à 0,9% correspond à une concentration de  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On dilue 40 fois une unidosé de chlorure de sodium et on dose par une solution de nitrate d'argent à  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

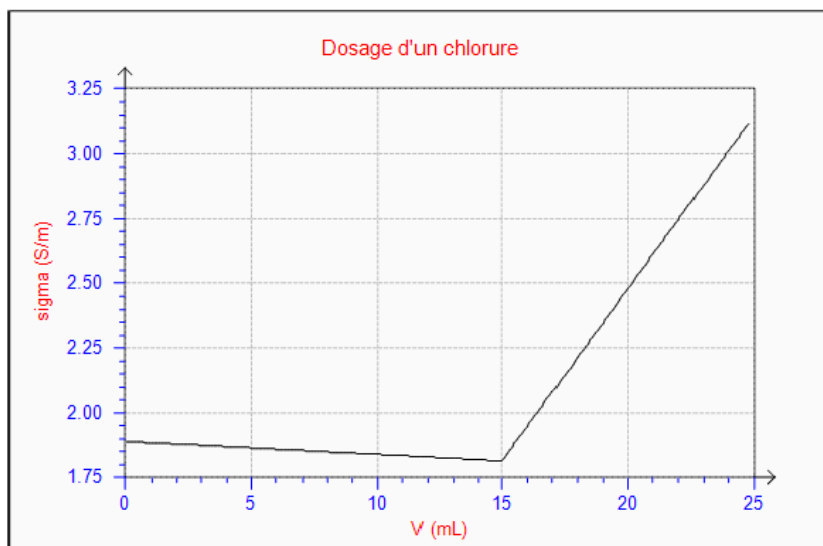
Justification de l'utilisation de la conductimétrie : solution conductrice et diluée



Protocole :

- Etalonner le conductimètre
- Prélever 10 mL de la solution diluée de chlorure de sodium et ajouter 90 mL d'eau.
- Sous agitation magnétique, verser mL par mL, la solution de nitrate d'argent et relever la valeur de la conductivité.

*Simulation sur Chimigéné*



On peut montrer le résultat sans la prise en compte de la dilution aussi avec la simulation.

- Réaction support du sodage :

	Avancement	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{AgCl(s)}$		
Etat initial	$x = 0$	$n1$	$n2$	0
A l'équivalent	$x = x_{\text{eq}}$	$n1 - x_{\text{eq}} = 0$	$n2 - x_{\text{eq}} = 0$	$x_{\text{eq}}$

Ici au vu des coefficients stoechiométriques de la réaction, on a une relation simple à l'équivalence :  $n1 = n2$  soit  $[\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-].V_{\text{échantillon}}$

Ainsi si on connaît le volume équivalent, on pourra déterminer la concentration en ions chlorures.







- Exploitation des courbes : on obtient des portions de droite. Comment les utiliser pour déterminer le volume équivalent ?

Exprimons la conductivité de la solution dans le bécher :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ag}^+} . [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} . [\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Na}^+} . [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} . [\text{Cl}^-]$$

Ions	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	$\text{NO}_3^-$
$\lambda \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	5,01	7,63	6,19	7,14

**Fig. 9** Conductivité molaire ionique de quelques ions à 25 °C.

Concentration des ions dans le bécher	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Na}^+]$		
$[\text{NO}_3^-]$		
$[\text{Ag}^+]$	nulle car réactif limitant	
$[\text{Cl}^-]$		nulle

Avant l'équivalence, on va observer une droite de pente légèrement décroissante car les ions  $\text{NO}_3^-$  qui vont « remplacer » les ions  $\text{Cl}^-$  dans la solution ont une conductivité molaire ionique légèrement plus faible.

Après l'équivalence, la solution va être de plus en plus concentrée en ions argent et nitrate et on aura une droite croissante. Ainsi le volume équivalent est repéré grâce à la rupture de pente.

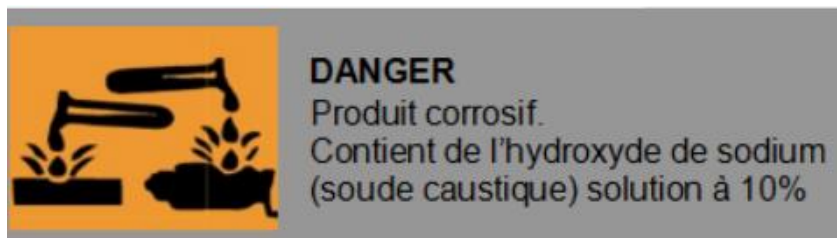


Ici  $V_{\text{eq}} = 15 \text{ mL}$ .  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} / V_{\text{échantillon}}$

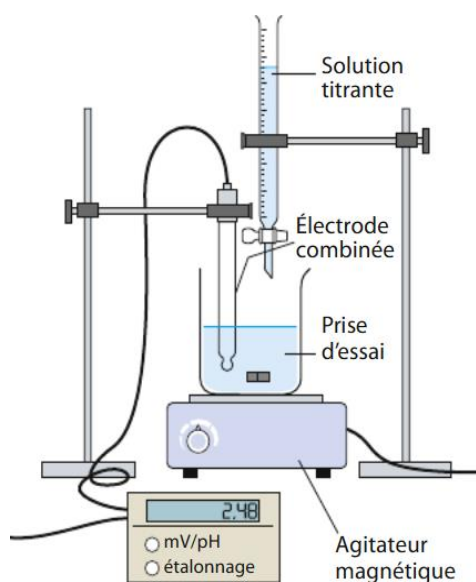
Concentration en chlorure dans le sérum physiologique =  $40 \times [\text{Cl}^-]$ .

### 3 – Dosage par pH-métrie :

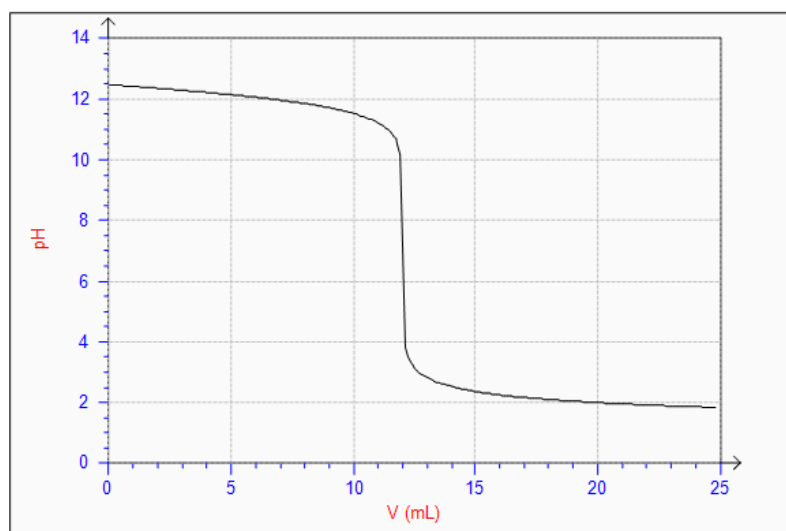
Etiquette d'un déboucheur de canalisation :



Densité 1,2g/L



Montage expérimental

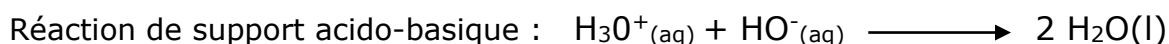


Courbe simulée (ChimieGéné) du dosage du déboucheur

Réactif titré : ions hydroxydes (soude à 10% dans le déboucheur) (environ  $3 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Dilution par 100 ( $C = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour simulation)

Solution titrante : acide chlorhydrique ( $C = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour simulation)



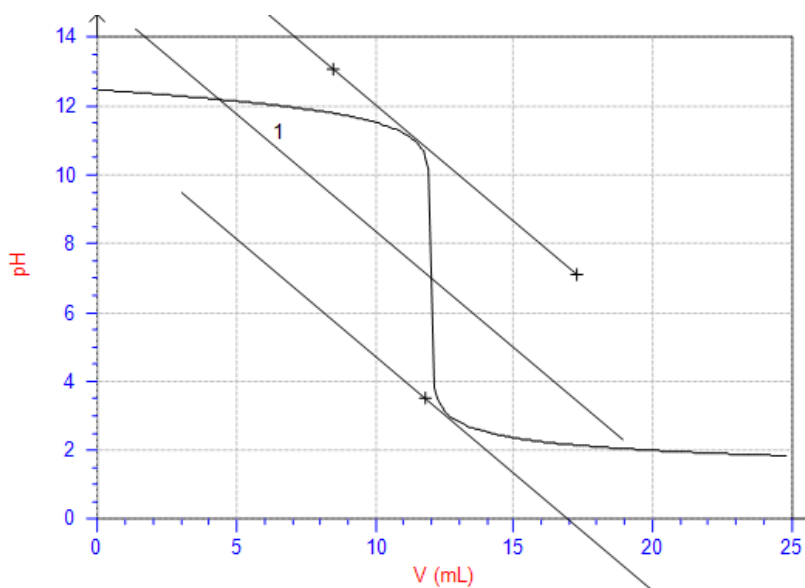
On verse mL par mL la solution d'acide chlorhydrique et on relève les valeurs du pH.

(Autour du volume équivalent, on versera par 0,5 mL afin d'avoir une courbe mieux tracée dans la zone du saut du pH).

La courbe  $\text{pH} = f(V)$  présente un saut de pH au niveau du volume équivalent.

Comment l'utiliser pour déterminer le volume équivalent et remonter ainsi à la concentration en ions hydroxydes ?

### Méthode des tangentes :

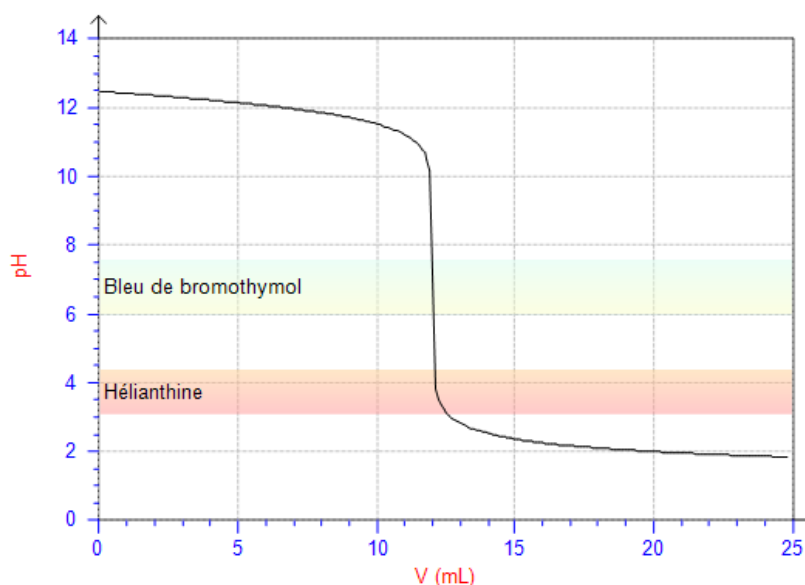


Remarque : pour une réaction acido-basique, on peut aussi réaliser un dosage colorimétrique en utilisant un indicateur coloré acido-basique.

C'est une substance dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur.

On l'ajoute en très petite quantité afin de ne pas fausser le dosage et l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

Choix d'un indicateur coloré :



Il faut que la zone de virage de l'indicateur soit comprise dans le saut de pH.

Ici on voit qu'il faut choisir le bleu de bromothymol.

Au départ la solution dans l'erlenmeyer sera bleue (forme basique) et l'équivalence étant atteinte à la goutte près, la solution aura une teinte verte (couleur intermédiaire entre la forme basique bleu et la forme acide jaune). Au-delà de l'équivalence, la solution aura une teinte jaune.

### Conclusion :

Nous avons vu qu'il existe plusieurs méthodes de dosage, certaines destructives comme les dosages par titrages d'autres qui préservent l'échantillon avec les dosages par étalonnage. Il est impératif de bien prendre en compte les propriétés et spécificités de l'espèce chimique à doser afin de choisir la méthode de dosage la plus adaptée.

Quelle que soit la méthode, il sera essentiel d'être le plus précis possible dans les manipulations et d'estimer les incertitudes introduites par les différentes verreries utilisées afin d'avoir une détermination de la quantité de matière la plus précise possible.

Outre les réactions acido-basiques, il ne faut pas oublier que les réactions d'oxydo-réduction sont également très utilisées comme support de titrage et que pour une étude plus complète il faudrait également envisager des réactions avec des stoechiométries un peu moins simples.