

M 21 Titre : Dosages

Présenté par : Thibault Helme-Guizon

Correcteurs : Frédéric Lemaître & Jean-François Olivieri

Date : 07/10/2020

Compte-rendu montage correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Introduction des concepts lors de ce montage:

Ce montage, comparé à d'autres, est relativement '*simple*' en matière de compétences expérimentales. Cependant, il nécessite un *gros travail de contextualisation* et de *rigueur* dans le vocabulaire employé.

En premier lieu, il est impératif de définir les termes du sujet. Le dosage consiste à déterminer la quantité de matière d'un *analyte* (*substance dosée*) présente dans un mélange. Il existe une grande variété de dosages différents :

- titrages (~ dosages chimiques): Processus de détermination de la quantité (appelé *titre*) d'une substance A (appelée *espèce titrée*) en ajoutant des incréments mesurés de substance chimique B (appelée *espèce titrante*), avec lesquels elle réagit. Le *volume de fin de titrage* doit pouvoir être détecté par :
 - une variation de couleur (colorimétrie) ;
 - une variation de l'absorption de l'échantillon (spectroscopie) ;
 - la variation d'une grandeur électrochimique (pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie).

Ces méthodes sont destructives !
- dosages *physiques* : Processus de détermination de la quantité d'une substance A en liant sa quantité de matière à une propriété physique (absorbance, transmittance, etc). Construire la relation entre la propriété et la concentration nécessite l'établissement d'un *étalon* ou la réalisation d'*ajout dosés*.

Ces méthodes sont non destructives !
- dosages physico-chimiques : Processus de détermination de la quantité d'une substance A en utilisant un processus physique destructif. Quelques exemples peuvent être donnés :
 - la chromatographie combinée à une méthode de détection : elle permet de disperser les composés et de connaître la quantité d'une substance par spectrophotométrie, conductimétrie .
 - la coulométrie, la mesure de la quantité d'électron fournit permet de déterminer la quantité de composé en solution.

Ces méthodes sont le plus souvent destructives !

Vous devez introduire ces termes dans votre introduction en donnant des exemples *réactions élémentaires simple*. Une attention particulière doit être donnée à la notion d'*observable*, grandeur mesurable, apportant une information chimique (concentration, molalité, quantité de matière, etc) !

Possibilité de fil rouge :

Plusieurs discours/plans peuvent être formulés en fonction de vos préférences :

- plan décomposant entre les méthodes *destructives* / *non destructives*. Chaque type peut être décomposé soit en fonction de la méthode de détection, soit par type de titrage (direct, indirect) et de dosage;
- plan par type de réaction (A/B, complexation, précipitation) ;
- plan par application (métallurgie, contrôle qualité alimentaire & pharmaceutique, etc) .

Liste des concepts à introduire :

En premier lieu, il est essentiel de rappeler les critères d'un bon titrage : « *la réaction de titrage doit être totale, univoque, rapide, et présentant un volume de fin de titrage pouvant être caractérisé* ».

Titration (direct, indirect avec retour ou en excès), méthodes de mesure des volumes de fin de titrage, dosage par étalonnage voire par ajout dosés.

Il faut s'attendre à avoir des questions sur les méthodes habituelles de détection des *points d'inflexions* sur les courbes de pH-métrie ou potentiométrie, ainsi que sur les avantages et inconvénients de chacune des méthodes :

- méthode des tangentes ;
- méthode des dérivées (1ère ou 2nde) ;
- méthode de Gran.

La détection du point de mesure par une des méthodes précédentes ou colorimétrie vous invite à aborder dans votre discussion avec le jury la problématique de la *justesse* de votre mesure. Les incertitudes doivent être employées. Plusieurs aspects peuvent être abordés :

- l'identification des sources d'incertitude *aléatoires* (erreur de l'*expérimentateur*) ou erreurs *systématiques* (erreur de *lecture*, erreur de la *goutte* pour une burette, erreur *constructeur* de la verrerie) ;
- la différence entre la *valeur vraie* (volume *équivalent*) et valeur *mesurée* (volume de *fin de titrage*) ;
- les méthodes d'*évaluation des incertitudes* (type A, type B) ;
- l'évaluation de la fiabilité d'une régression (à l'oeil : distribution des résidus autour de la courbe de régression, par une grandeur quantitative : R^2, χ^2).

Il faut avoir quelques idées sur les *incertitudes liées à la verrerie* (différence entre volume *in / ex*, catégorie de la verrerie : type A ou type B). Lors des phases de manipulation, il est le bienvenu de vous appuyer sur ces notions pour discuter de votre choix de verrerie (pourquoi une pipette jaugée plutôt qu'une pipette graduée, etc). Cela doit inviter un élève à *appréhender* les avantages et inconvénients des outils qu'il emploie.

Lors de l'emploi d'outils de capteurs (électro-)chimiques ou physiques (spectroscopique), quelques concepts liés aux capteurs peuvent être attendus :

- la notion de *susceptibilité* s : cela correspond à la réponse de votre capteur (d'observable X) en fonction de la concentration c ou du log de la concentration, soit :

$$s = \frac{dX}{dc} \text{ ou } \frac{dX}{d \log c}$$

On peut résumer les observables et les grandeurs physique associés :

Méthode	Grandeur	Susceptibilité
Spectrophotométrie	A	$\epsilon(\lambda)$
Potentiométrie	E	$RT/F \ln 10$
Conductimétrie	σ	$\lambda^{\circ, \infty}$

Bien sûr, la susceptibilité va dépendre de la nature des réactifs et de leur stœchiométrie relative. La susceptibilité d'une mesure doit donc être évaluée au cas par cas.

- La *spécificité d'un capteur* correspond à la capacité de votre capteur à être spécifique à une unique espèce chimique cible (ex : la sonde pH-métrique, est spécifique au proton mais les cations monovalents sont des espèces qui interfèrent dans la mesure).
- Le *domaine de linéarité* correspond à la plage de concentration où la réponse du détecteur est linéaire en c ou $\log c$. C'est la plage de concentration dans laquelle votre mesure est fiable. Exemple pour un pH-mètre, le pH doit être compris entre ~2 et ~12. Dans le cas trop acide, la concentration devient trop grande et l'approximation de dilution ne marche plus. Dans le cas trop alcalin, les espèces cationiques interfèrent (cf livre de Anne-Sophie Bernard).

Maîtriser ces trois notions permet d'apporter une réponse rapide et fiable quand à la *validité de votre mesure* et éventuellement des *sources d'erreurs*.

Pour terminer, il faut s'attendre à ce que le jury vous pose des questions sur des titrages classiques. Par exemple, lors de la réalisation d'un titrage des ions halogénures, communément réalisé à l'agrégation, on pourrait vous interroger sur la méthode de *Charpentier-Vohlard*, méthode de *Mohr* ou la méthode de *Fajans*.

Au fur et à mesure de l'année, il est donc important de d'acquérir une vision générale des méthodes courantes (titrages manganométriques, iodométriques, etc). Le sommaire des deux Cachau (A/B et Ox/Red) est particulièrement adéquat pour vous assister dans cette tâche.

Autres définitions qui peuvent être abordées :

On peut s'attendre à des questions sur d'autres méthodes pouvant permettre de caractériser une quantité de matière comme par exemple les méthodes colligatives ou les méthodes gravimétriques ! Il faut donc avoir quelques idées sur ces thématiques.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

Le plan proposé était :

I/ Méthodes de dosage destructives

1. Titrage colorimétrique **Chlorures dans le sérum physiologique**
2. Titrage conductimétrique **Chlorures dans le sérum physiologique**

II/ Méthodes de dosage non destructives

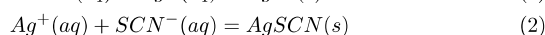
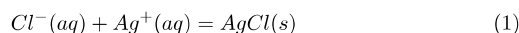
1. Dosage par spectroscopie UV/Visible **Caféine du thé**
2. Chromatographie **Mesure d'un rapport de stéréoisomères**

Le plan présenté et les expériences présentées semblent pertinents. Il ne faut pas hésiter à être plus explicite dans le nom des titres employés pour bien illustrer quel est *le concept introduit* et non ce que l'on fait expérimentalement.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Titrage complexométrique par colorimétrie des ions Cl^- d'un sérum physiologique

Obj : L'idée de cette expérience est de titrer les ions chlorures par du nitrate d'argent introduit en excès [éq 1]. Par la suite, on titre l'argent en solution par un agent de complexation (ici les *ions thiocyanate*) [éq 2].



Ce titrage est communément appelé *méthode de Charpentier-Volhard*.

Phases de manipulations :

- Présentation des différentes étapes d'un titrage en excès et des conditions sur les équilibres 1 et 2 pour qu'il puisse avoir lieu ;
- Traitement statistique en direct.

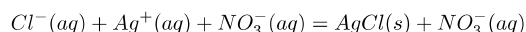
NB : Cette expérience par colorimétrie doit se faire avec un *traitement des incertitudes de type A* ! Elle est rapide à mettre en œuvre et peut être exécutée à plusieurs reprises par les techniciens. Encore une fois, des tubes à essai doivent montrer la coloration des différentes étapes : *transparent*, puis apparition d'un *précipité blanc* ($AgCl$) et enfin la *coloration rouge* du milieu par les ions chromates.

Expérience 2 : Titrage conductimétrique des ions Cl^- d'un sérum physiologique

Obj : On réalise la mesure de la concentration C_0 des ions chlorures dans une solution de sérum physiologique préalablement diluée. On mesure la conductivité ionique de la solution par ajout successif d'une solution de nitrate d'argent de concentration c' .

Il faut montrer qu'il existe deux régimes de conductivité :

1. Régime 1 correspond à une diminution de la conductivité à cause de la consommation des ions chlorures ($\lambda_{Cl}^{\circ,\infty}(H_2O, 25^\circ C) = 7,63 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) par la formation du précipité et de l'ajout des ions $\lambda_{NO_3}^{\circ,\infty}(H_2O, 25^\circ C) = 7,14 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ nitrates), moins bon conducteur ionique.



2. Régime 2 correspond à une augmentation de la conductivité à cause de l'ajout des ions argent et nitrate en solution.

Phases de manipulations :

- Ajout d'un point à une des droites,
- Possibilité de faire une dilution devant le jury,
- Traitement des incertitudes de type B.

NB : En général, il vous est déconseillé de préparer des solutions de 500 mL pour garantir que l'effet de dilution soit négligeable. Le jury n'apprécie pas que l'on gâche inutilement des réactifs. Il sera attendu de vous que vous n'employez pas la conductivité comme grandeur de tracé et d'analyse ! *Ceci est une obligation pour tous vos futurs montages (ainsi ai-je parlé !) !!!!!*

Il faut au minimum *corriger la conductivité* en prenant en compte les phénomènes de dilution. Vous pouvez exposer les deux grandeurs et montrer l'effet de la correction au jury afin de valoriser votre travail.

$$\sigma_{corr} = \frac{V_0 + V}{V_0} \sigma \quad [S \cdot m^{-1}]$$

Un dernier point capital doit être su sur les mesures conductimétriques. Il faut avoir conscience qu'approximer la conductivité ionique molaire à la grandeur tabulée à dilution infinie constitue une approximation. A concentration trop élevée, les *effets électrophorétiques* ne sont plus négligeables !

Expérience 3 : Dosage de la caféine par spectroscopie UV/Visible

Obj : La caféine est un alcaloïde, provoquant une libération d'adrénaline, amplifiant l'activité nerveuse. Sa commercialisation dans le thé, le café, le maté, ... en fait une molécule cible du *contrôle qualité*. Possédant une absorption dans l'UV-Visible à cause de transitions $\pi - \pi^*$, un dosage par spectrophotométrie est envisageable.

Phases de manipulations :

- Préparation d'une des dilutions de la courbe de calibration ou préparation de la solution cible.
- Acquisition au spectrophotomètre UV-Visible.

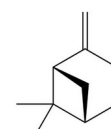
NB : le plomb est un *agent de précipitation des protéines*, possédant une grande affinité avec les acides aminés soufrés : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/REACPROTIDES.html> (test du soufre). Ceci explique que l'on refiltre le filtrat après addition du plomb.

Expérience 4 : Mesure d'un rapport d'isomères de position.

Obj : Le pinène, extrait du pin naturel, possède deux positions possibles à sa double liaison. Cette molécule est un classique du *pool chiral*. La similitude de structure rend le traitement sur CPG simple avec un *détecteur par ionisation de flamme*. La réponse des deux isomères est similaire.



alpha-pinene



beta-pinene

Pour avoir le rapport en nombre, il suffit de prendre le rapport des aires correspondant aux deux espèces.

Phases de manipulations :

- introduction en CPG ;
- mesure de l'aire sous un pic et calcul du rapport en direct.

NB : Une expérience de CPG est extrêmement rapide à réaliser. Cette manipulation est appropriée à un traitement statistique du rapport isomérique de type A. Il faut s'attendre à des questions sur les étalons pouvant être employés (interne, externe, ...) pour des espèces plus complexes. Attention, l'emploi de la CPG conduit inévitablement à de multiples questions sur son fonctionnement !

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Quelques références utiles :

- Expériences portant sur la notion d'indicateur coloré, Devilliers & Mahé, BUP n°801
Un article référant énormément d'indicateurs colorés pH-métriques, complexométrique ou de précipitation pouvant être employé dans les titrages.
- Analyse Quantitative de Chimie, Vogel
Quand vous manquez d'information pour la réalisation d'un titrage ou que vous cherchez des conditions opératoires alternatives, cette ressource est la bible. Un exemple d'emploi, si vous voulez réaliser un titrage complexométrique de Mg-Ca à l'EDTA, vous pouvez rendre la complexation sélective au Ca en employant l'EGTA. Les données pour le faire seront dans ce livre.
- Méthode des ajouts dosés, Principe et applications, Jonathan Piard, BUP n°965
On peut facilement mettre en place une procédure d'ajout dosé sur tous les protocoles de dosage par étalonnage. Ceci peut constituer une alternative intéressante permettant de diversifier le discours devant le jury pour peu de frais !

Quelques TPs utiles avec leur application :

Bien sûr, il nous est impossible d'être exhaustif. Quelques expériences moins habituelles sont données ci-dessous :

- Dosage de Winkler, Porteu de Buchère, pg 251
Méthode permettant de mesurer le dioxygène dissous. Elle était employée pour le contrôle de la pollution de l'eau, aujourd'hui dépassée par l'emploi de capteurs ampérométriques comme l'électrode de Clark.
- Détermination de la dureté de l'eau, Porteu de Buchère, pg 236
Méthode permettant de mesurer la teneur en magnésium et calcium d'une eau minérale à l'aide d'un agent de complexation : l'EDTA. On peut facilement déterminer séparément le titre en Ca/Mg par l'emploi d'EGTA ! (c'est quoi cette chose : [https://en.wikipedia.org/wiki/EGTA_\(chemical\)](https://en.wikipedia.org/wiki/EGTA_(chemical)))
- Électrode à fluorure : des eaux minérales aux pâtes à dentifrice, Gigos, BUP n°664

Le fluorure est un anion que l'on retrouve couramment dans l'eau minérale ou la pâte à dentifrice. Depuis 2018, vous disposez d'une électrode au fluorure. Ne la laissez pas dans le tiroir ! Entendez son appel pour servir noblement la gloire d'Ulm !

- Titrage de la vitamine C : Quantité d'électricité et coulométrie, Le Maréchal, BUP n°972

Usuellement titrée par iodométrie ou pH-métrie, la vitamine C peut aussi être titrée par coulométrie. Ceci peut permettre la réalisation simple d'une expérience électrochimique dans le contexte de ce montage.