

Table des matières

1 Spectrophotométrie et pile	1
1.1 La spectrophotométrie	1
1.2 Réaliser une pile Daniell	2
2 Les dosages acido-basiques	2
2.1 Principe des dosages chimiques	2
2.2 Exemple du dosage de l'ion H_3O^+ par l'ion HO^-	3
2.3 Les dosages acido-basiques	3
2.4 Application expérimentale	6
3 Détermination de la masse de vitamine C dans un comprimé	7
3.1 Principe d'un dosage par excès	7
3.2 Protocole.	7
3.3 Éléments théoriques	8

⚠⚠⚠ Attention !

Lors des TP de Chimie, il est nécessaire :

- de toujours porter une blouse. Les étudiants sans blouses ne seront pas autorisés à rester en salle de TP.
- les documents écrits et les calculatrices doivent être éloignés des manipulations chimiques.
- lors de la manipulation de certains produits, il faut porter des gants et des lunettes de protection.

1 Spectrophotométrie et pile

Solutions : sulfate de cuivre 0.25 mol/L, sulfate de zinc, électrode de zinc, électrode de cuivre, fils électriques, pinces croco, multimètres, solution pour pont salin.

1.1 La spectrophotométrie

L'absorbance $A(\lambda)$ est une grandeur sans dimension qui mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Son expression est

$$A(\lambda) = \log \frac{\Phi(\lambda)}{\Phi_0}$$

où Φ_0 est le flux lumineux incident et $\Phi(\lambda)$ le flux lumineux après la traversée du milieu à la longueur d'onde λ . Cette grandeur dépend de la longueur d'onde et du milieu.

On cherche à mesurer la concentration d'une solution de Cu_2^+ . On travaillera à $\lambda = 700 \text{ nm}$ qui correspond à une zone d'absorbance maximale.

▷ Faire le lien avec la couleur de la solution.

La **loi de Beer-Lambert** permet de remonter à l'absorbance d'une solution en fonction des espèces présentes. Elle s'exprime, pour une espèce colorée unique,

$$A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \ell c$$

avec ε_λ le coefficient d'extinction molaire, ℓ la longueur de la cuve et c la concentration de la solution. Elle est valide pour les espèces diluées et pour les petits échantillons.

▷ Remplir une cuve du spectrophotomètre avec de l'eau distillée, et réaliser le blanc. Puis retirer la cuve et la vider. Cette opération permet de s'affranchir de l'absorbance de l'eau distillée.

▷ Réaliser une mesure d'absorbance.

▷ Réaliser une dilution d'un facteur 10 et mesurer à nouveau l'absorbance. Conclusion ?

1.2 Réaliser une pile Daniell

▷ Frotter préalablement les deux plaques métalliques pour enlever les impuretés en surface.

▷ Placer la plaque de cuivre dans la solution de cuivre et la plaque de zinc dans la solution de zinc. En déduire la réaction entre les métaux et les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} .

▷ À l'aide du matériel disponible, réaliser une pile et mesurer sa tension à vide.

2 Les dosages acido-basiques

Objectifs du TP

S'approprier la méthode des dosages puis **réaliser** et **analyser** des résultats de dosages acido-basiques.

Définition. Un **dosage** (ou un titrage) d'une espèce chimique en solution est la détermination de sa concentration molaire dans la solution considérée.

Les dosages sont une des expériences les plus fondamentales de la chimie. Ils sont nécessaires dans de très nombreux cas : contrôle de qualité des eaux, contrôle anti-dopage, vérification d'un procédé chimique, etc...

2.1 Principe des dosages chimiques

Définition. Les **dosages chimiques** font appels à une réaction chimique. Le **réactif titré** (ou dosé) est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenue dans la solution à doser. On utilise une **solution titrante** contenant un réactif titrant choisi en fonction de l'espèce à doser.

On verse à l'aide de la burette la solution titrante dans la solution à titrer. Il se produit alors la réaction de dosage qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrant.

Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :

- ▷ univoque : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction ;
- ▷ totale : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement ;
- ▷ repérable par une méthode physique ou chimique ;
- ▷ rapide.

On verse la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré est totalement réagi. On atteint alors l'**équivalence**. Au cours du dosage, les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques.

- ▷ avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (à chaque fois que l'on en verse, il disparaît) ;
- ▷ à l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés ;
- ▷ après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (il n'y a plus de réactif titré donc plus de réaction).

Toutes ces étapes sont reproductibles dans le tableau d'avancement.

Repérage de l'équivalence : C'est le but de chaque dosage, repérer l'équivalence et noter le volume de solution titrante que nous avons introduit. On peut effectuer ce repérage soit par :

- ▷ un changement de couleur du milieu réactionnel ;
- ▷ un changement de couleur d'un indicateur coloré préalablement introduit ;
- ▷ le tracé d'une courbe.

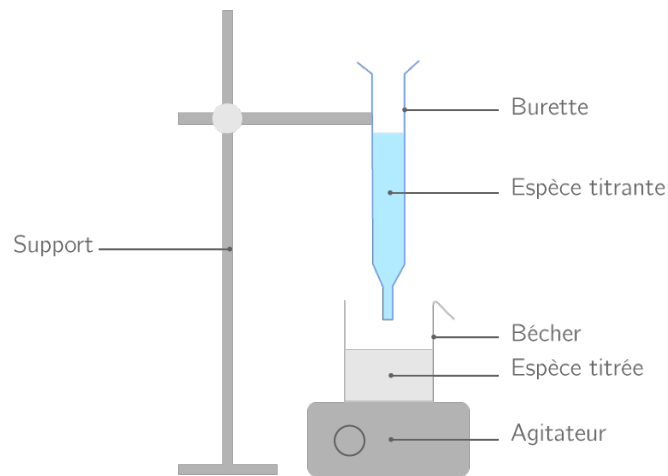


Fig. 1 – Montage expérimental d'un dosage.

2.2 Exemple du dosage de l'ion H_3O^+ par l'ion HO^-

Si on souhaite trouver la concentration c_0 inconnue de H_3O^+ à l'aide d'un dosage par une solution de HO^- de concentration c_1 . On prélève un échantillon de volume V_0 de la solution à titrer. On note V le volume versé au cours du temps. Après avoir versé le volume V , tout se passe comme si on avait initialement c_1V pour HO^- . Avant l'équivalence, HO^- est limitant, d'où $\xi_f = c_1V$. Après l'équivalence, c'est H_3O^+ qui est limitant et donc $\xi_f = c_0V_0$. En lisant la ligne correspondant à l'équivalence du tableau 2, on a $c_0V_0 - c_1V_{\text{eq}} = 0$ et donc $c_0 = c_1 \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$, avec V_{eq} le volume versé mesuré à l'équivalence.

*** **Attention !** Ce raisonnement est à refaire systématiquement, car la formule finale dépend fortement des nombres stœchiométriques de la réaction de dosage.

	H_3O^+	+	HO^-	\longrightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$
EI (mol)	cV_0		0		excès
On verse V et l'avancement a lieu	$c_0V_0 - \xi$		$c_1V - \xi$		excès
Avant équivalence $\xi_f = c_1V$	$c_0V_0 - c_1V$		0		excès
Équivalence	$c_0V_0 - c_1V_{\text{eq}} = 0$		0		excès
Après équivalence $\xi_f = c_0V_0 = c_1V_{\text{eq}}$	0		$c_1(V - V_{\text{eq}})$		excès

Fig. 2 – Un tableau d'avancement lors du dosage de H_3O^+ par HO^- . La quantité de matière des produits ne nous intéresse pas directement.

2.3 Les dosages acido-basiques

Le but d'un dosage est de déterminer une quantité de matière (ou une concentration) inconnue. Un dosage acido-basique fait intervenir une réaction acide-base totale entre le réactif à doser et un réactif titrant de concentration connue.

On dit qu'il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques. Le repérage de l'équivalence permet de déterminer la quantité de matière du réactif à doser.

Le repérage de l'équivalence peut se faire de façon multiple :

- ▷ par suivi conductimétrique : les espèces acido-basiques sont ioniques, donc le suivi conductimétrique permet de mesurer l'apparition ou la disparition d'une espèce ;
- ▷ par suivi pHmétrique : si l'espèce dosée est acido-basique, un saut de pH permet de repérer le volume équivalent ;
- ▷ par suivi colorimétrique.

2.3.1 Suivi pH-métrie

Pour suivre le pH de la solution, on utilise une électrode de verre. Celle-ci mesure une tension U de la forme $U = a\text{pH} + b$ où a et b sont des constantes. Ainsi, avant d'utiliser le pH-mètre, on l'étalonne avec deux solutions de pH fixés et connus (solutions tampons¹) pour déterminer a et b . Ainsi, on est capable de convertir la tension mesurée en pH.

Titrage d'un acide fort par une base forte : L'exemple typique de ce type de dosage est comme précédemment le dosage de H_3O^+ par HO^- . Expérimentalement, on observe la courbe 3.

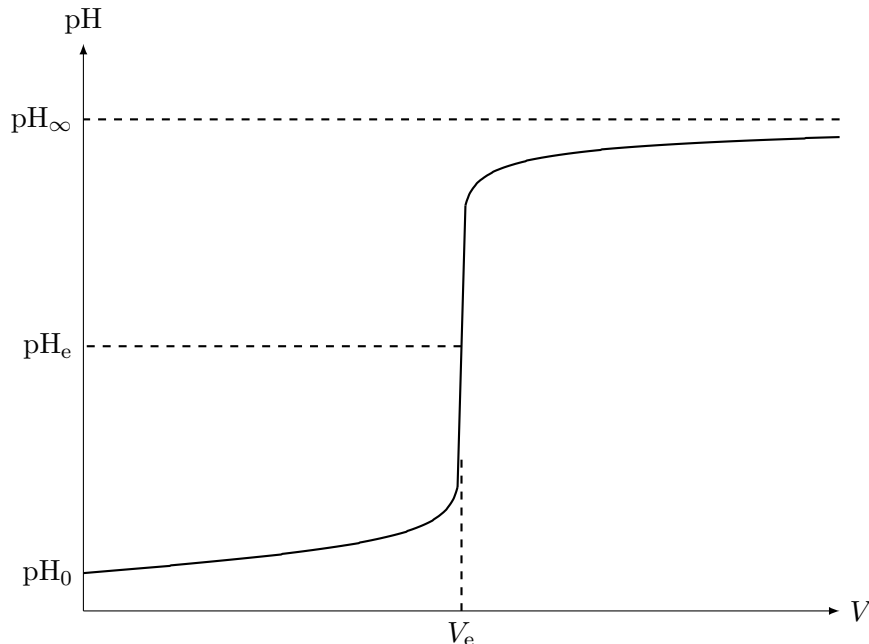


Fig. 3 – Courbe de pH du dosage d'un acide fort par une base forte.

Les valeurs de pH_0 et pH_∞ dépendent des concentrations des différentes espèces. En effet, il s'agit simplement de dissolution d'acides forts ou faibles dans l'eau.

| *Application 1* : Retrouver les valeurs de ces pH en fonction des concentrations.

À l'équivalence, il y a aussi peu d'ions H_3O^+ que HO^- . On a donc à l'équivalence $h = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, soit avec l'autoprotolyse de l'eau $h^2 = K_e$ et donc $\text{pH}_e = 7$.

La courbe présente un point d'inflexion (c'est-à-dire que la tangente à la courbe traverse la courbe) à l'équivalence ($V = V_e$). Pour déterminer précisément l'équivalence, on trace la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ en fonction de V . On observe un pic en $V = V_e$.

Titrage d'un acide faible par une base forte : On considère le dosage d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH (noté AH) par une solution d'hydroxyde de sodium (obtenue par dissolution totale de soude dans l'eau).

Le $\text{p}K_a$ du couple AH/A^- vaut 4,8. La réaction de dosage est :



On donc suppose la réaction quasi-totale. Ainsi, à chaque goutte de soude versée, elle est immédiatement consommée par la réaction pour former des ions éthanoates.

Expérimentalement, on observe la courbe 4.

1. Une solution tampon est définie comme une solution dont le pH varie très peu par ajout modéré d'acide ou de base et/ou par dilution.

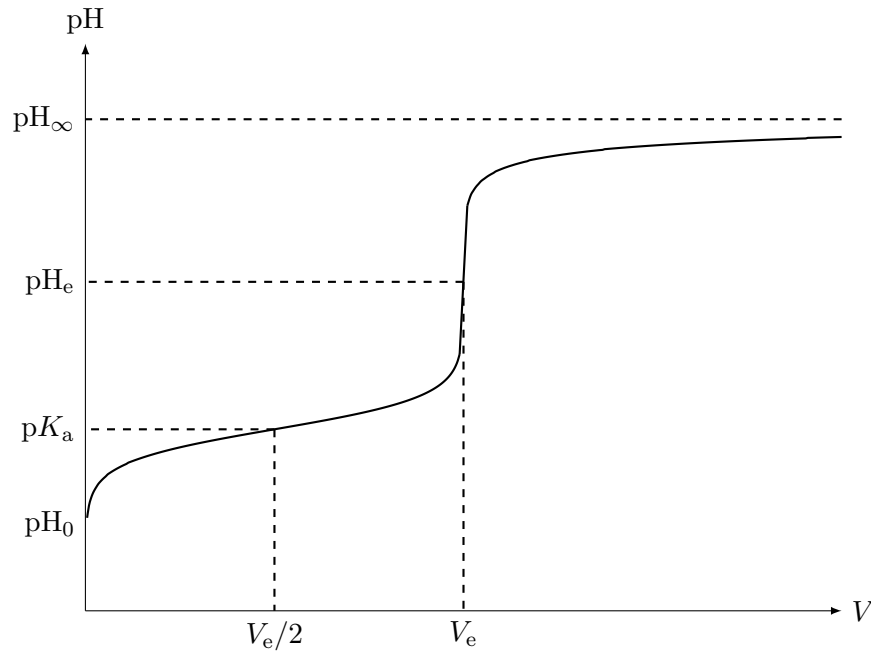


Fig. 4 – Courbe de pH du dosage d'un acide faible par une base forte.

À l'équivalence, on a versé autant d'ions HO^- qu'il n'y avait initialement d'ions CH_3COOH en solution. On note le volume correspondant V_{eq} . Au vu de la stoechiométrie de la réaction, on a alors $n_{eq,HO^-} = n_{AH}$.

À la demi-équivalence, c'est-à-dire lorsque le volume $V_{eq}/2$ de soude a été versé, on a $n_{HO^-} = n_{AH}/2$. Seule la moitié de l'acide éthanoïque a réagi. Ainsi, il reste dans la solution $n_{AH}/2$ molécules d'acides éthanoïques qui n'ont pas réagi. Par ailleurs, toutes les molécules de soude ont réagies pour former autant de molécules d'ions éthanoates. Il y a donc le même nombre de molécules de chaque espèce du couple acido-basique. En appliquant la définition de la constante d'acidité, il vient $pH = pK_a$.

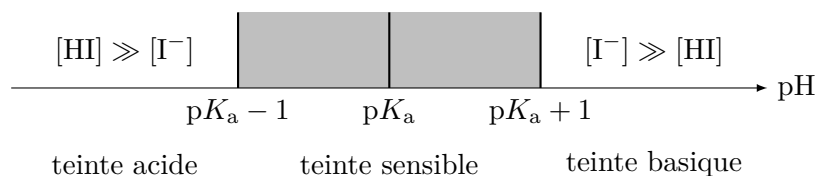
Cette fois, la courbe présente un point d'inflexion à la demi-équivalence ($V = V_e/2$) et à l'équivalence ($V = V_e$).

Propriété. Lors d'un dosage pHmétrique, la courbe de pH connaît un point d'inflexion à l'équivalence. Ainsi, pour déterminer précisément l'équivalence, on trace la dérivée $\frac{dpH}{dV}$ en fonction de V et observe un pic en $V = V_e$.

2.3.2 Utilisation d'un indicateur coloré

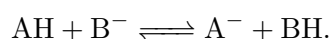
Définition. Un indicateur coloré acido-basique est un couple acido-basique dont au moins l'un des membres est coloré. On le note HI/I^- .

On peut tracer le diagramme de prédominance :



L'indicateur coloré est aussi une espèce acido-basique. Il peut donc être également titré en même temps que le réactif titré lors de la réaction de titrage. Ainsi, pour ne pas fausser la mesure, il faut l'introduire en très faible quantité par rapport au réactif titré.

Prenons comme exemple la réaction de dosage de AH par B^-



On note pH_e le pH à l'équivalence, c'est-à-dire lorsque AH et B^- ont été introduit en proportion stœchiométrique. Avant l'équivalence, le pH est imposé par AH, après l'équivalence, il est imposé par B^- . Un fort saut de pH tel que décrit dans les paragraphes précédents apparaît. S'il est bien choisi, l'indicateur coloré change de forme acido-basique, et donc change de couleur. L'équivalence est bien repérable.

Propriété. Pour pouvoir observer un changement de couleur à l'équivalence, il faut que le pH à l'équivalence (pH_e) soit contenu dans la zone de virage (la zone correspondante à la teinte sensible).

Les indicateurs colorés suivants sont souvent rencontrés² :

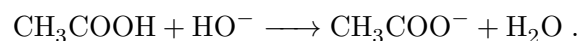
- Hélianthine : rouge/jaune ($\text{p}K_a = 3.4$) ;
- Bleu de bromothymol (BBT) : jaune/bleu ($\text{p}K_a = 7.1$) ;
- Phénolphtaléine ($\varphi\varphi$) : incolore/rose ($\text{p}K_a = 9.4$).

2.4 Application expérimentale

Solutions : solution de NaOH 0.1 mol/L, solution de CH_3COOH 0.01 mol/L, hélianthine, BBT, phénolphtaléine.

Le but de ce TP est de réaliser de deux façons différentes le dosage de l'acide éthanoïque par l'ion HO^- apporté par une solution de soude.

La réaction chimique est celle de l'acide le plus fort avec la base la plus forte. L'ion HO^- étant la base la plus forte en solution aqueuse, la réaction de dosage est



Le $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ vaut 4.7.

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = \frac{K_a}{K_e}$ avec $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$ le produit ionique de l'eau. Cette réaction est totale. Ainsi, à chaque goutte de soude versée, elle est immédiatement consommée par la réaction pour former des ions éthanoates.

À l'équivalence, on a versé autant d'ions HO^- qu'il n'y avait initialement d'ions CH_3COOH en solution. On note le volume correspondant V_{eq} .

 **Attention !**

La manipulation de la soude à cette concentration nécessite des lunettes et des gants.

2.4.1 Dosage pHmétrique

▷ Pour chaque mL de soude versé, relever le pH. Entre 8 et 12 mL versés, on prendra des points de mesures tous les 0.2 mL.

▷ Entrer les mesures de pH et de volume versé sous un tableau.

▷ Dériver la courbe du pH en fonction du volume versé. Le volume équivalent correspond au moment où cette dérivée est maximale. Si nécessaire, refaire le dosage pour avoir plus de points de mesure autour du volume équivalent pour augmenter la précision.

▷ Évaluer l'incertitude-type du volume équivalent à l'aide des mesures des différents groupes.

À la demi-équivalence, c'est-à-dire lorsque le volume $V_{\text{eq}}/2$ de soude a été versé, on a $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}/2$. Seule la moitié de l'acide éthanoïque a réagi. Ainsi, il reste dans la solution $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}/2$ molécules d'acides éthanoïques qui n'ont pas réagi. Par ailleurs, toutes les molécules de soude ont réagi pour former autant de molécules d'ions éthanoates. Il y a donc le même nombre de molécules de chaque espèce du couple acido-basique. En appliquant la définition de la constante d'acidité, il vient $\text{pH} = \text{p}K_a$.

▷ En déduire la valeur expérimentale du $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

2. Connaître les indicateurs colorés n'est pas au explicitement programme mais cela fait partie de votre « culture chimique ».

2.4.2 Dosage colorimétrique

On réalise le même dosage que précédemment mais cette fois par colorimétrie.

- ▷ Parmi les indicateurs présentés dans le paragraphe précédent, quel indicateur coloré choisir ?
- ▷ Réaliser le dosage de l'acide par la soude. On prendra $V_0 = 100$ mL de solution d'acide.
- ▷ Est-ce que le volume équivalent mesuré est cohérent avec la prédiction théorique ?
- ▷ Évaluer l'incertitude-type du volume équivalent à l'aide des mesures des différents groupes.

3 Détermination de la masse de vitamine C dans un comprimé

Objectifs du TP

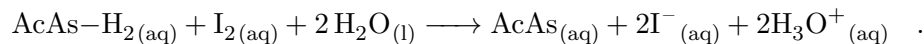
S'approprier le principe d'un dosage par excès puis le **réaliser**. **Valider** une information contenue dans une étiquette commerciale.

Solutions : un comprimé de vitamine C commercial de 500 mg, solution de diiode (0.05 mol/L), solution de thiosulfate de sodium (0.1 mol/L), empois d'amidon.

Les comprimés de vitamine C commerciale contient, selon le fabricant, 500 mg de vitamine C, appelée acide ascorbique de formule brute $C_6H_6O_6$ que l'on notera AcAs-H₂.

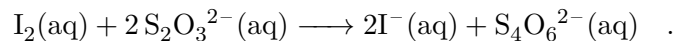
3.1 Principe d'un dosage par excès

Après avoir mis en solution le comprimé, on introduit un volume précis d'une solution de diiode. Celui-ci va réagir de façon totale avec l'acide ascorbique selon la réaction d'oxydo-réduction totale



Le diiode a été introduit *en excès*. Ainsi, lorsque la totalité de l'acide ascorbique a réagi, il reste du diiode. On va, par dosage, mesurer précisément la quantité restante. Comme un volume précis a été introduit au départ, on sait quelle quantité de diiode a été consommée. On a donc accès à la quantité d'acide ascorbique présente au départ.

Le diiode va être dosé grâce à une solution de thiosulfate selon la réaction totale



Lors du changement de couleur de la solution, l'intégralité du I_2 présent a réagi.

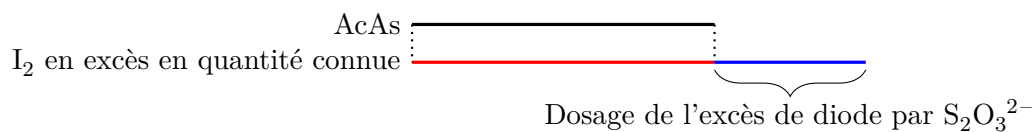


Fig. 5 – Principe du dosage : les traits représentent la quantité des éléments chimiques.

3.2 Protocole

3.2.1 Mesures

- ▷ Broyer, sans en perdre, le comprimé.
- ▷ Introduire la poudre dans un erlenmeyer de 100 mL et la dissoudre dans environ 30 mL d'eau distillée.
- ▷ Joindre l'eau de rinçage de l'erlenmeyer, du pilon et du mortier à la solution. Cette opération est indispensable pour ne pas perdre de vitamine C
- ▷ Compléter la fiole à 100 mL avec de l'eau distillée. On note S cette solution. Il est indispensable d'utiliser une fiole jaugée pour avoir le plus précisément possible 100 mL de solution.
- ▷ Dans un erlenmeyer, introduire à la pipette 20.0 mL de la solution S et 20.0 mL de la solution de diiode à 0.05 mol/L. Rajouter une ou deux gouttes d'empois d'amidon et agiter. La solution prend alors une couleur prononcée.
- ▷ Doser la solution restante par la solution de thiosulfate de sodium à 0.1 mol/L.

3.2.2 Exploitation

▷ En utilisant la formule

$$m_{\text{AcAs}} = M \frac{100}{20} \left(c_0 V_0 - c \frac{V_{\text{eq}}}{2} \right), \quad (3.1)$$

en déduire la masse d'acide ascorbique dans le comprimé avec V_0 le volume de diiode de concentration c_0 , c la concentration de la solution de thiosulfate, V_{eq} le volume équivalent trouvé lors du dosage et $M = 176.13 \text{ g/mol}$ la masse molaire de l'acide ascorbique.

▷ Évaluer l'incertitude-type sur une mesure unique due à la variabilité de la mesure entre les groupes.

Il n'est pas possible d'estimer l'incertitude-type sur une mesure unique autrement que par la méthode statistique., car toutes les étapes contiennent des sources d'incertitudes difficilement estimables : qualité de la dilution, qualité des des préparations de c_0 et de c , qualité du prélèvement de V_0 , précision sur V_{eq} .

▷ Conclure sur la quantité de vitamine C présente dans un cachet en calculant un écart normalisé. Si nécessaire, formuler des hypothèses pour expliquer la valeur mesurée.

3.3 Éléments théoriques

On veut démontrer la formule (3.1). Initialement, il y a un volume V_0 de diiode de concentration c_0 . On note $n_{\text{excès}}$ la quantité de diiode restant après la réaction avec l'acide ascorbique. On dose le diiode restant par une solution de thiosulfate de concentration c et on note V_{eq} le volume équivalent trouvé lors du dosage.

▷ Montrer qu'à l'équivalence, à l'aide d'un tableau d'avancement, on a $cV_{\text{eq}} = 2n_{\text{excès}}$.

▷ Montrer que la quantité d'acide ascorbique initialement présente dans la fraction de la solution S vaut $n = c_0 V_0 - cV_{\text{eq}}/2$.

▷ Retrouver la formule (3.1).