

I/ Les contrôles de qualité par dosage

→ Doser une espèce chimique en solution = déterminer sa concentration molaire (en mol.L<sup>-1</sup>)

1/ Les dosages par étalonnage

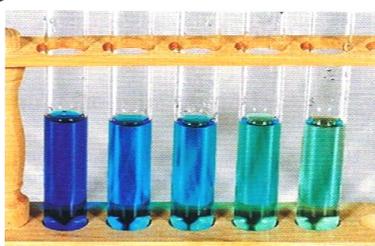
a/ Le principe du dosage par étalonnage

- On compare un échantillon dont une espèce chimique doit être dosée avec des solutions-étalons de concentration connue.
- La comparaison porte sur une grandeur physique caractéristique de la solution : la couleur, l'absorbance **A**, la conductivité  $\sigma$  (sigma) etc...
- Les solutions-étalons sont préparées par dilution.

b/ Le dosage spectrophotométrique : « TS méthode dosage spectrophotométrique par étalonnage »

- La grandeur physique étudiée est l'absorbance **A** (proportionnelle à la contraction) mesurée avec un spectrophotomètre.
- La **loi de Beer-Lambert** (pour les solutions diluées :  $c < 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) :  
avec : **A** sans unité, **c** en mol.L<sup>-1</sup> et **k** (coefficient) en L.mol<sup>-1</sup>
- **Exemple** : dosage spectrophotométrique d'une solution de bleu patenté

$A = k \times c$



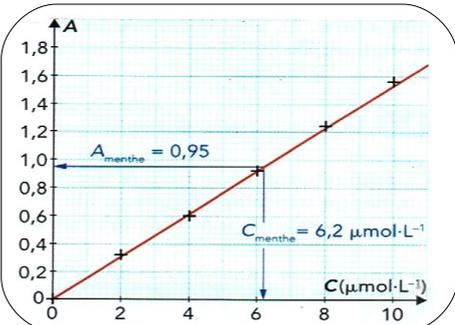
échelle de teinte composée de 5 solutions-étalons

→



**au spectrophotomètre :**

- 1/ détermination de  $\lambda_{max}$
- 2/ mesure de **A** pour chaque solution étalon et pour la solution à doser



**étape n°1 :**

la courbe d'étalonnage est tracée pour les solutions-étalons :  $A=f(c)$

**étape n°2 :**

on reporte l'absorbance **A** de la solution à doser sur la courbe d'étalonnage afin de déterminer sa concentration **c**

c/ Le dosage conductimétrique

- La grandeur physique étudiée est la conductivité  $\sigma$  de la solution, mesurée avec un conductimètre. Cela représente la capacité des ions à conduire le courant électrique.
- La conductivité  $\sigma$  est une grandeur additive :  $\sigma_{solution} = \sigma_{ions\ 1} + \sigma_{ions\ 2} + \sigma_{ions\ 3} + \dots$   
donc la solution étudiée ne doit contenir qu'un seul soluté ionique pour cette méthode.

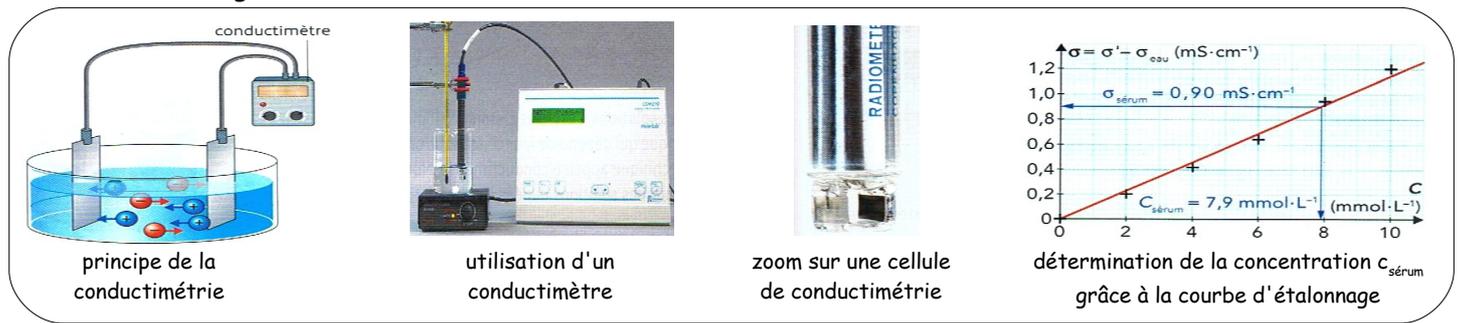
→ La **loi de Kohlrausch** (pour les solutions diluées :  $c < 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) :

avec  $\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{ en } S.m^{-1} \text{ (siemens par mètre), } \\ \lambda : \text{ conductivité molaire ionique de l'ion en } S.m^2.mol^{-1} \end{array} \right.$   $c$  en mol.m<sup>-3</sup>

$\sigma = \lambda \times c$

→ **Exemple** : dosage conductimétrique d'une solution de sérum physiologique (chlorure de sodium)

On mesure la conductivité de chaque solution-étalon (dont on connaît la concentration) puis on trace la courbe d'étalonnage  $\sigma = f(c)$ . Enfin, on mesure la conductivité du sérum  $\sigma_{\text{sérum}}$  et on la reporte sur la courbe d'étalonnage afin de déterminer la concentration molaire du sérum.



→ Le conductimètre permet aussi de mesurer la conductance  $G$  :

- C'est l'inverse de la résistance électrique de la solution :  $G = 1/R$  avec  $R$  en  $\Omega$ (ohms) et  $G$  en  $\Omega^{-1} = S$  (siemens)
- Comme  $G$  dépend de la cellule de conductimétrie, on préfère utiliser la conductivité  $\sigma$  qui est caractéristique de la solution (= même valeur quelle que soit la cellule conductimétrique) on a :  $G = k \times \sigma$  avec  $G$  en  $S$ ,  $\sigma$  en  $S.m^{-1}$  et  $k$  (coefficient) en  $m$

→ **Pour s'entraîner** : « TS dosage conductimétrique par étalonnage »

## 2/ Le dosage par titrage

### a/ Le principe du dosage par titrage

- On cherche à déterminer la concentration (ou la quantité de matière) d'une espèce chimique  $A$  en solution. Pour cela, on provoque une réaction chimique entre l'espèce  $A$  et l'espèce  $B$  qu'on verse. Au cours de cette réaction, une grandeur physique varie, comme le pH, la conductivité  $\sigma$ , etc...
- C'est le suivi de cette grandeur physique qui permet de déterminer la concentration de  $A$  en la calculant d'après l'équation de la réaction chimique entre  $A$  et  $B$ .

### b/ La réaction support

- Quand le titrage met en jeu 1 seule réaction, on parle de « titrage direct ».
- L'espèce chimique  $A$  à doser (dont on cherche la concentration) est appelée « espèce titrée » et la solution contenant cette espèce  $A$  est la « solution titrée » (ou « solution à titrer »).
- L'espèce chimique  $B$  (dont on connaît la concentration) est appelée « espèce titrante » et la solution contenant cette espèce  $B$  est la « solution titrante ».
- La réaction chimique (entre  $A$  et  $B$ ) qu'on utilise pour le titrage est appelée « réaction-support » Cette réaction doit être **quantitative** c'est-à-dire **rapide**, **totale** et **unique**.

### c/ L'équivalence d'un titrage

→ **1<sup>ère</sup> phase** :

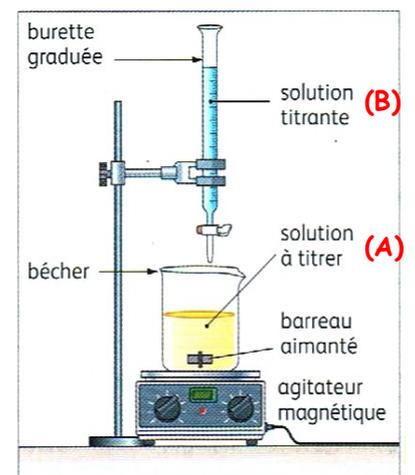
on verse progressivement la solution titrante l'espèce  $A$  est encore en excès donc l'espèce  $B$  disparaît au fur et à mesure qu'on la verse :  $A + B \rightarrow C$  alors que l'espèce  $A$  se trouve encore dans la solution.

→ **à l'équivalence** :

la dernière goutte versée de l'espèce  $B$  a fait disparaître totalement l'espèce  $A$  donc il ne reste plus ni  $A$  ni  $B$  dans la solution. À cet instant, le volume total versé de solution titrante est appelé le volume équivalent  $V_{\text{équivalent}}$ .

→ **2<sup>nde</sup> phase** :

on continue de verser progressivement la solution titrante donc l'espèce  $B$  s'accumule et il n'y a plus de  $A$ .

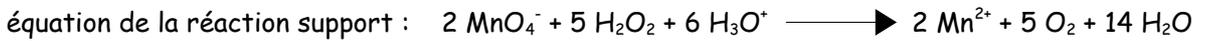


## d/ La stœchiométrie

→ À l'équivalence, les 2 réactifs A et B ont totalement réagi l'un avec l'autre :

- connaissant la quantité de matière de B ayant été versée dans la solution titrée
- connaissant l'équation de la réaction support entre A et B
- on en déduit la quantité de matière (en mol) de A présente dans la solution titrée et ayant été consommée, puis on en déduit la concentration molaire de A en (mol.L<sup>-1</sup>).

→ **Exemple** : titrage de l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentration inconnue) par les ions permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>



➤ **Méthode du tableau d'avancement** :

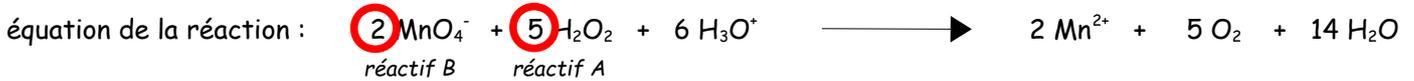
		(B) titrante	(A) titrée	milieu acide			
réaction		$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$					
état	avancement	quantités de matière					
état initial	x = 0	n <sub>B</sub>	n <sub>A</sub>	excès	0	0	solvant
état intermédiaire	x	n <sub>B</sub> - 2x	n <sub>A</sub> - 5x	excès	2x	5x	solvant
état final	x <sub>max</sub> = x <sub>équivalence</sub>	n <sub>B</sub> - 2x <sub>équiv</sub>	n <sub>A</sub> - 5x <sub>équiv</sub>	excès	2x <sub>équiv</sub>	5x <sub>équiv</sub>	solvant

Finalement, à l'équivalence :

$$\left. \begin{array}{l} n_B - 2x_{\text{équiv}} = 0 \iff x_{\text{équiv}} = n_B / 2 \\ n_A - 5x_{\text{équiv}} = 0 \iff x_{\text{équiv}} = n_A / 5 \end{array} \right\} n_B / 2 = n_A / 5 \iff n_A = (5/2) n_B$$

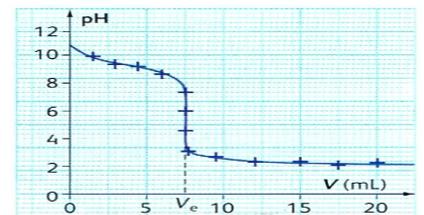
On connaît n<sub>B</sub> car on sait que  $n_B = c_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{équivalent}}$  donc on en déduit :  $n_A = (5/2) \times c_{\text{MnO}_4^-} \times V_{\text{équivalent}}$

➤ **Méthode des proportions stœchiométriques** : plus rapide



à l'équivalence, les 2 réactifs A et B ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques donc les coefficients stœchiométriques nous donnent directement :

à l'équivalence  $\iff \frac{n_A}{\text{coeff}_A} = \frac{n_B}{\text{coeff}_B}$       pour notre exemple :  $\frac{n_B}{2} = \frac{n_A}{5} \iff n_A = \frac{5}{2} n_B$



solution titrée: .....basique.....  
 solution titrante: .....acide.....

## e/ Le titrage pH-métrique : « TS simulateur dosage pHmétrique »

→ La réaction support est une réaction acido-basique  
 Au cours de ce titrage, on repère l'équivalence par une brusque variation du pH appelée « saut de pH »

→ Il existe 2 méthodes pour déterminer le volume équivalent : voir la Fiche Méthode page 576

exemple pour le titrage d'un acide (solution titrée) par une base (solution titrante) :

méthode des tangentes : sur feuille	méthode de la courbe dérivée : avec un logiciel
animation : « TS méthode tangentes »	<p>à l'équivalence, la variation du pH est maximale donc sa dérivée dpH/dV passe par un maximum.                  On repère ce maximum et on en déduit V<sub>équivalent</sub>*</p> animation : « TS méthode titrage pHmétrique »

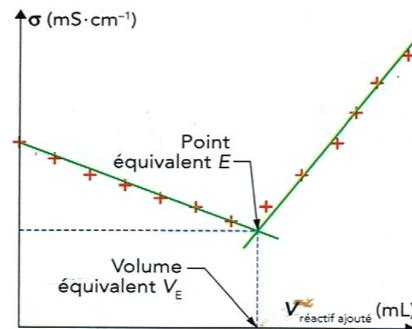
## f/ Le titrage conductimétrique

→ Animation : « TS méthode titrage conductimétrique »

→

La réaction support fait intervenir des ions.  
Au cours de ce titrage, on repère l'équivalence par un changement de pente de la courbe de la conductivité  $\sigma = f(V_B \text{ versé})$

→ Pour que cette courbe soit exploitable, il faut que la dilution soit négligeable, donc le volume versé de solution titrante doit être très faible par rapport au volume de la solution titrée.



## g/ Le titrage utilisant un indicateur de fin de réaction

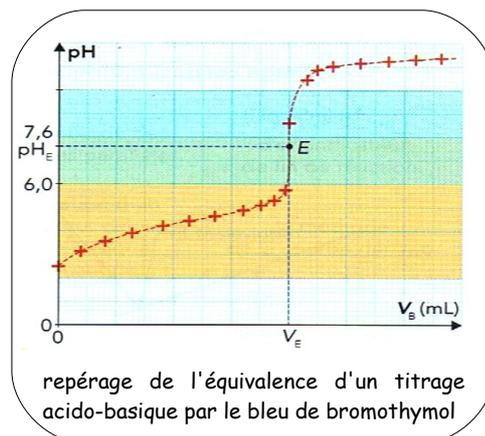
→ Animations :

« TS théorie titrage acide base colorimétrique »

« TS titrage colorimétrique choix indicateur »

→ La réaction support fait intervenir une espèce colorée (espèce titrée, titrante ou produite) qui permet de déterminer l'équivalence grâce à un changement de coloration.

→ Quand la réaction ne fait pas intervenir d'espèce colorée, on peut introduire un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH atteint à l'équivalence.



## h/ Pour réviser : « TS bilan types de dosages »

## II/ Les stratégies des synthèses organiques

### 1/ Les étapes et les choix d'une synthèse organique

#### a/ étape n°1 : les préparatifs

on choisit les réactifs et leur quantité (en limitant les coûts), le solvant, le catalyseur éventuel, les paramètres expérimentaux (température, durée de la réaction) et le montage.

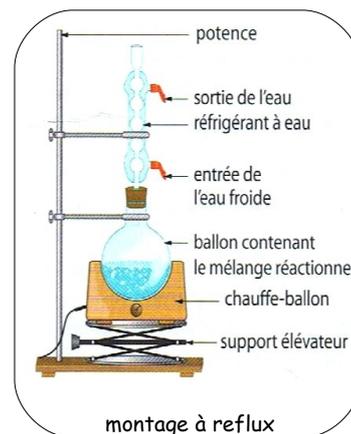
#### b/ étape n°2 : la réaction

→ on peut choisir de placer le réacteur (= siège de la réaction) dans un bain d'eau glacée si la réaction est très exothermique.

→ « TS description montage à reflux »

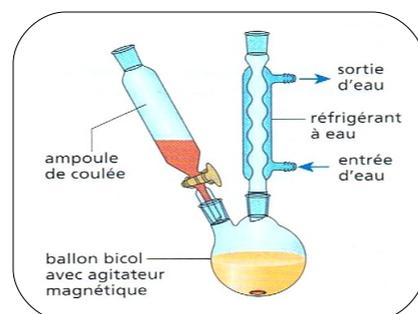
« TS principe montage à reflux »

on utilise un « montage à reflux » si la réaction nécessite un chauffage pour être accélérée. Ce montage permet de chauffer en évitant les pertes par évaporation et par ébullition.



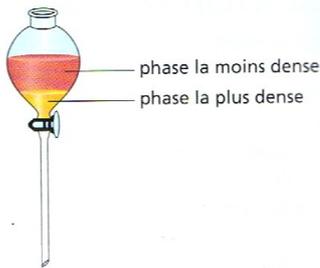
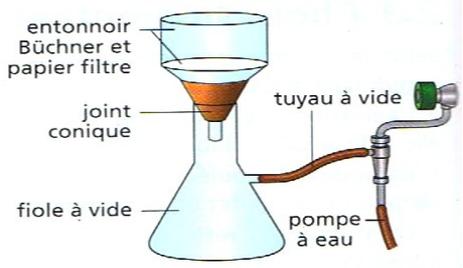
→ L'agitation homogénéise les concentrations et la température dans le réacteur.

→ L'ampoule de coulée permet d'ajouter un réactif très progressivement, pour éviter un échauffement nuisible par exemple.



### c/ étape n°3 : l'isolement ou l'extraction du produit brut

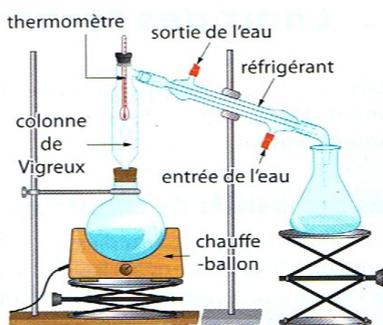
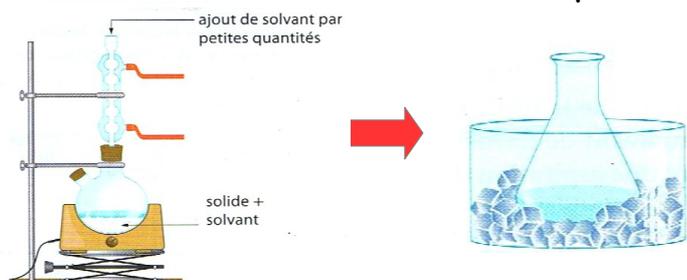
→ Cette étape permet de séparer le produit brut du reste du milieu réactionnel puis de le récupérer.

<p><b>L'extraction liquide-liquide :</b></p> <p>dans le cas où le produit est soluble dans un solvant qui est non miscible avec la phase aqueuse du reste des espèces chimiques</p>  <p>« TS principe extraction liquide liquide » « TS protocole extraction liquide liquide »</p>	<p><b>La filtration sous pression réduite :</b></p>  <p>« TS description Büchner » « TS protocole filtration sous vide »</p>
---	--

→ Le produit récupéré est appelé : « produit brut ».

### d/ étape n°4 : la purification du produit brut

→ on élimine les impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit purifié.

<p><b>La purification d'un produit liquide par distillation :</b></p> <p>on exploite la différence entre les températures d'ébullition du produit et de ses impuretés</p>  <p>thermomètre, sortie de l'eau, réfrigérant, entrée de l'eau, chauffe-ballon, colonne de Vigreux</p>	<p><b>La purification d'un produit solide par recristallisation : voir la Fiche Méthode p 590</b></p>  <p>ajout de solvant par petites quantités, solide + solvant</p>
--	---

### e/ étape n°5 (éventuelle) : le séchage

Pour éliminer l'eau, on peut :

- provoquer son évaporation en plaçant le produit obtenu dans une étuve
- placer le produit obtenu sur une substance solide capable de capter l'eau, appelée « anhydre »  
exemple : chlorure de calcium anhydre

### f/ étape n°6 : l'analyse du produit purifié

→ L'analyse permet d'identifier et de contrôler la pureté du produit synthétisé. On dispose de nombreuses méthodes comme : chromatographie, spectroscopie IR/UV visible ou RMN, mesure de la température de fusion (banc Köfler), mesure de la densité etc...

### g/ étape n°7 : le calcul du rendement

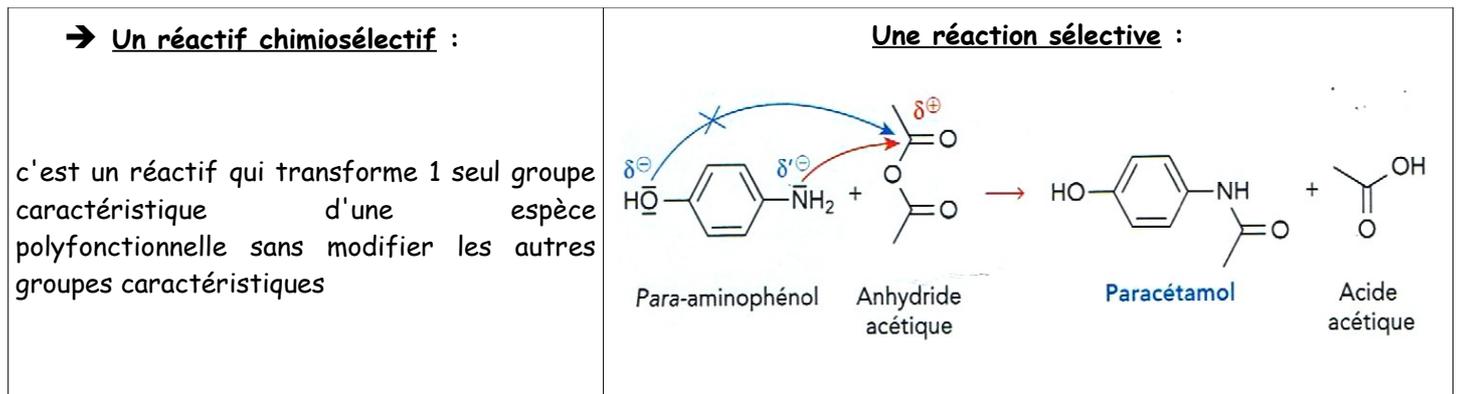
→ **Formule du rendement :**

$$r = \frac{n_{\text{produit obtenu}}}{n_{\text{maximale théorique du produit}}}$$

## 2/ La sélectivité en chimie organique

### a/ La sélectivité d'un réactif ou d'une réaction

→ Une espèce polyfonctionnelle possède plusieurs groupes caractéristiques.



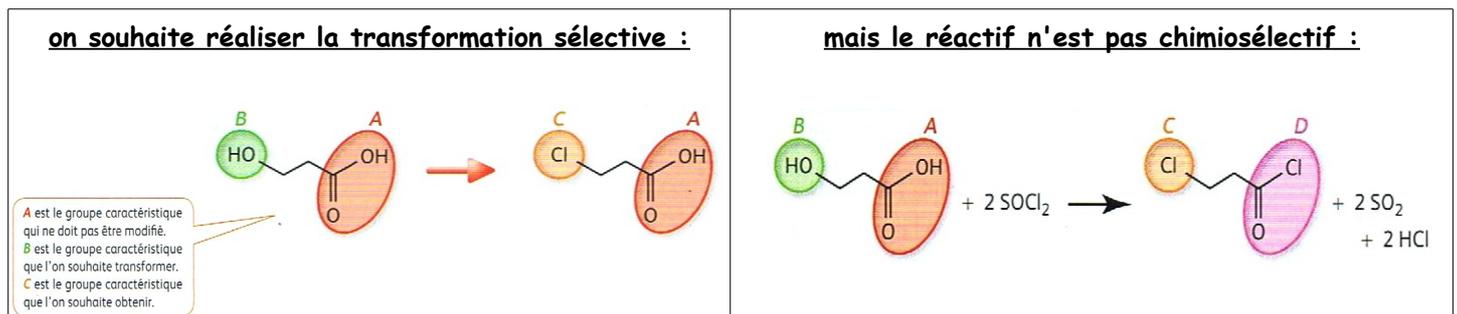
### b/ La protection et la déprotection de groupes caractéristiques

→ Quand le réactif utilisé n'est pas chimiosélectif, on pratique une méthode indirecte :

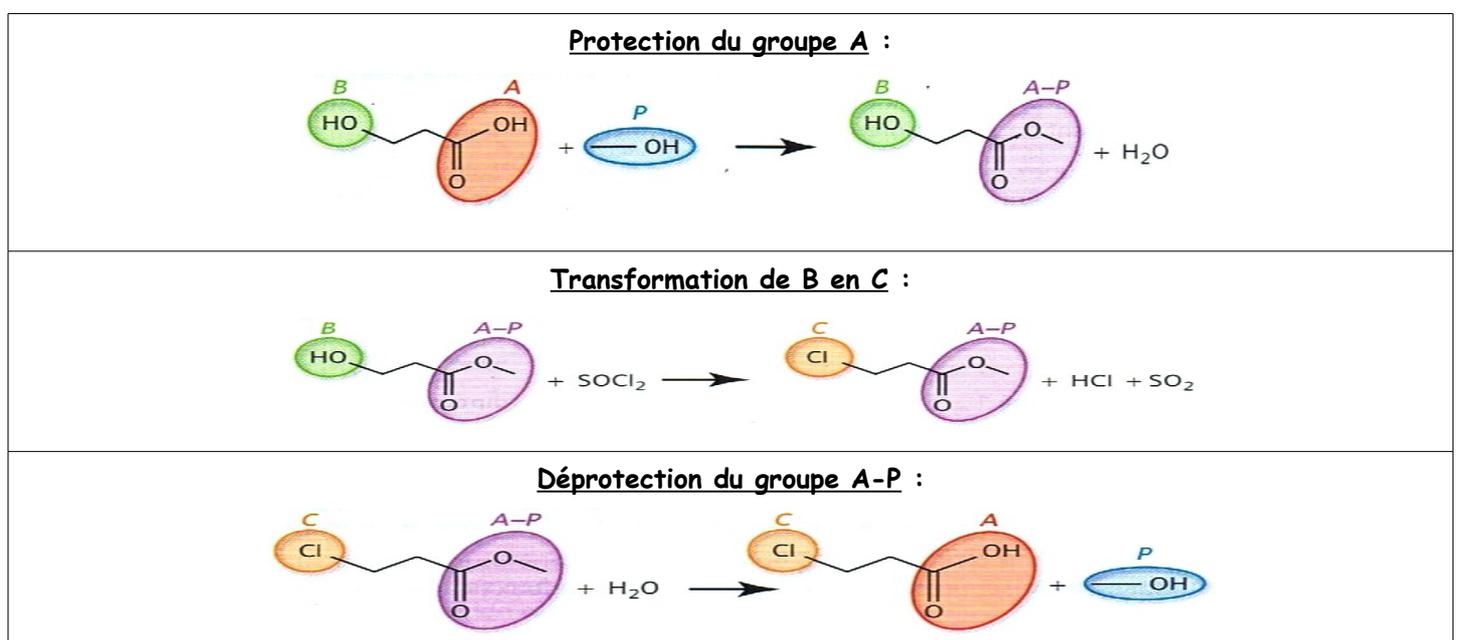
- 1/ on protège le(s) groupe(s) qu'on souhaite conserver
- 2/ on réalise la réaction
- 3/ on « déprotège » le(s) groupe(s) initialement protégé(s) pour le(s) restituer

stratégie de protection/déprotection

→ **Exemple :**



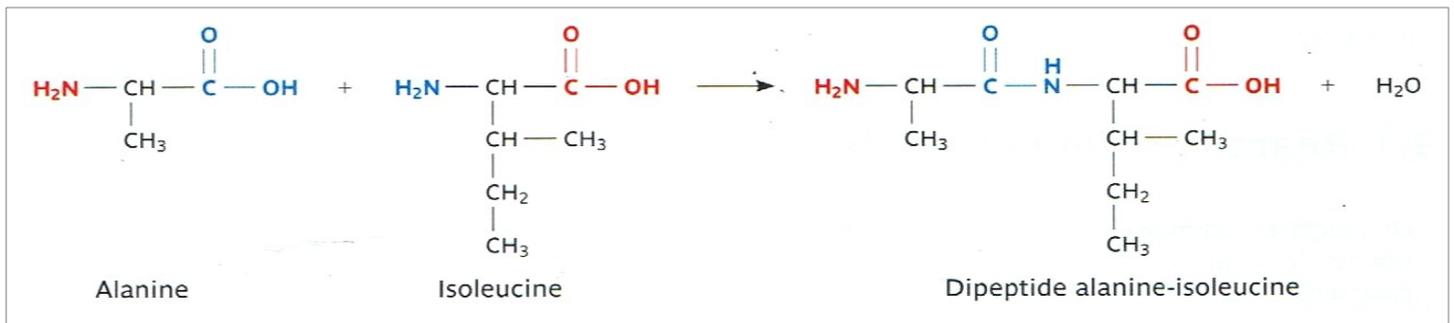
La stratégie de protection-déprotection :



### c/ L'application à la synthèse peptidique

- Les acides α-aminés sont des espèces polyfonctionnelles qui présentent les groupes caractéristiques amine -NH<sub>2</sub> et carboxyle -COOH.
- 2 acides α-aminés réagissent ensemble pour former une liaison peptidique conduisant à la formation d'une molécule appelée dipeptide.
- En l'absence de protection, la réaction conduit à un mélange (indésirable) de produits. Pour obtenir uniquement le dipeptide souhaité, on pratique une stratégie de protection-déprotection.
- **Exemple :**

- **la réaction souhaitée :** - en bleu, les groupes qui doivent réagir  
- en rouge, les groupes qui ne doivent pas être modifiés



- **la stratégie adoptée :**

