Fiches – numéro 8

Dosages par étalonnage

Sommaire

I Présentation 1
II Spectrophotométrie 1
III Conductimétrie 2
IV Autres méthodes 3

I Présentation

Définition F8.1 : Dosage

Réaliser un dosage, c'est **déterminer**, avec la plus grande précision possible, la **quantité de matière** ou la **concentration** d'une **espèce chimique** dans un mélange.

Définition F8.2 : Dosage par étalonnage

Un dosage par étalonnage est une **méthode non-destructive** qui consiste à **suivre l'évolution d'une grandeur physique** liée à la concentration de l'espèce chimique d'intérêt (absorbance, conductivité...) à partir de **solutions étalons**, c'est-à-dire de référence, de concentrations connues.

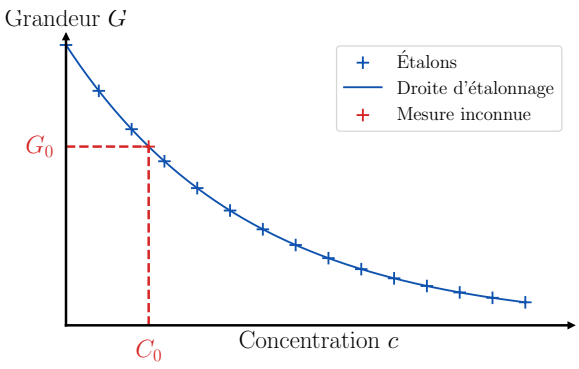
Pour être efficace, il faut :

- ◇ que la **grandeur varie beaucoup** lorsque l'on passe du réactif au produit. Si le réactif a la même conductivité que le produit formé, on comprend aisément qu'un suivi conductimétrique ne nous sera d'aucune aide...
- ◇ que la **grandeur varie de manière simple** et prédictible avec la concentration (si possible de manière linéaire).

Cela présente donc l'inconvénient de ne pas être applicable à toutes les transformations chimiques.

Outils F8.1 : Dosage par étalonnage

1. Préparer N solutions étalons de concentrations connues c_1, c_2, ..., c_N de l'espèce chimique d'intérêt ;
2. Mesurer la grandeur physique G_i (absorbance, conductivité...) pour chacune des solutions étalons ;
3. Tracer la courbe $G = f(c)$;
4. Mesurer la grandeur physique G_0 de la solution à doser ;
5. En déduire la concentration $c_0 \in [c_1, c_N]$ de l'espèce chimique d'intérêt dans la solution à doser en lisant sur la courbe.



II Spectrophotométrie

Les substances colorées absorbent certaines longueurs d'onde : ainsi, lorsqu'on les éclaire avec de la lumière blanche, la lumière qui nous parvient ne contient plus toutes les longueurs d'onde : elle apparaît colorée. Par exemple :

- ◇ Les ions MnO_4^- absorbent le vert, et la solution apparaît alors _____ ;
- ◇ Le diiode absorbe le bleu, la solution paraît donc _____.

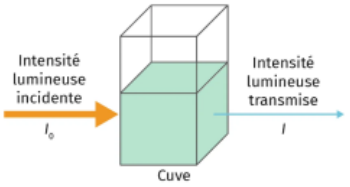
Définition F8.3 : Absorbance

Plus la concentration est élevée, plus la couleur est prononcée. Un **spectrophotomètre** permet de mesurer la **proportion de l'intensité lumineuse absorbée**, caractérisée par l'**absorbance**, elle-même proportionnelle à la concentration de l'espère colorée.

Loi F8.1 : Loi de Beer-Lambert

On relie l'intensité lumineuse transmise par une espèce à une longueur d'onde donnée avec la concentration de l'espèce colorée en solution grâce à la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \cdot \ell \cdot c_i$$



C'est une loi **additive** et **linéaire**.

- A est l'**absorbance**, sans dimension ;
- I_0 l'intensité **incidente**, en $\mathrm{W \cdot m^{-2}}$;
- I l'intensité **en sortie**, aussi en $\mathrm{W \cdot m^{-2}}$;
- ε_i le **coefficient d'extinction molaire** de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ ;
- ℓ la distance que le faisceau traverse, en m (souvent cm) ;
- c la concentration de l'espèce absorbante X_i, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Implication F8.1 : Absorbance une seule espèce

Si on se limite à une unique espèce chimique absorbante, on obtient

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

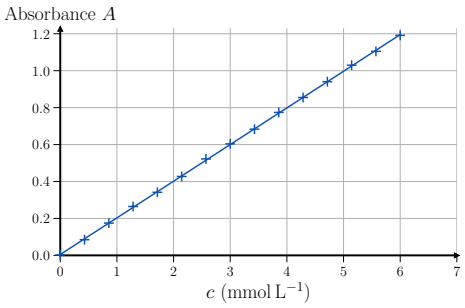
Ainsi, en réalisant des mesures pour une **même longueur d'onde**, assurant une **même valeur de** ε, et dans la **même cuve** assurant la **même valeur de** ℓ, on obtient une relation linéaire

$$\boxed{A = k \cdot c}$$

et on détermine k par étalonnage et régression linéaire sur des solutions S_i de concentrations connues c_i.

Application F8.1 : Dosage par étalonnage spectrophotométrique

On a réalisé la courbe d'étalonnage suivante, portant sur l'absorbance d'une solution.



1. Déterminer la concentration de la solution inconnue dont l'absorbance vaut $A_0 = 0{,}30$.
2. Déterminer le coefficient directeur k de la droite d'étalonnage **ainsi que son unité**.

1

2

III Conductimétrie

Cette méthode repose sur l'existence d'**ions en solution** et sur leur capacité à faciliter le **passage d'un courant**. La nature des ions et leurs concentrations modifient la conductance G du système (grandeur qui est l'inverse de la résistance R) exprimée en S (Siemens).

Définition F8.4 : Conductivité et conductance

Les **ions conduisent le courant** dans la solution. Un **conductimètre** permet de mesurer la **conductivité σ d'une solution**. Celle-ci est proportionnelle aux **concentrations des ions** en solutions.

En pratique, une cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques de surface S, en regard l'une de l'autre à la distance ℓ, mesurant la **conductance** G entre elles, telles que

$$G = \frac{S}{\ell}\sigma \quad \text{avec} \quad [G] = \Omega^{-1} = \text{S} \quad \text{siemens}$$

La conductance **dépend de la cellule utilisée**, tandis que la **conductivité est une propriété intrinsèque** de la solution.

Loi F8.2 : Loi de Kohlrausch

Les ions conduisant le courant, il est possible dans certains cas de suivre l'avancement de la réaction en mesurant l'évolution de la conductivité de la solution associée à la concentration des ions grâce à la **loi de Kohlrausch** :

$$\boxed{\sigma = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i c_i}$$

- σ est la conductivité de la solution, en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$;
- λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce X_i, dépendante de l'espèce et de la température, en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;
- c_i est la concentration molaire en l'espèce X_i, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

C'est une loi **additive** et **linéaire**.

Attention

La conductivité σ de la solution prend en compte **tous les ions présents dans la solution**.
Il faut donc faire l'inventaire des ions en solution avec soin, **y compris les ions spectateurs**.

Implication F8.2 : Conductivité une seule espèce

Si on se limite à une unique espèce chimique chargée, on obtient

$$\sigma = \lambda \cdot c$$

Ainsi, en réalisant des mesures pour une **même température**, assurant une **même valeur de** λ, on obtient une relation linéaire

$$\boxed{\sigma = k \cdot c}$$

et on détermine k par étalonnage et régression linéaire sur des solutions étalons S_i de concentrations connues c_i.

IV Autres méthodes

On peut mesurer la pression, l'indice de réfraction... Toute grandeur qui peut évoluer dans le temps en fonction des éléments présents.