

## LC 10 : Dosage par étalonnage

**Pré-requis :** Spectrophotométrie  
Conductimétrie

**Bibliographie :** Durupthy Terminale S  
Florence Porleau – buchère  
BUP 762 p447  
Micromega – 1<sup>ère</sup> S, terminale S

### Plan du cours :

Introduction

1. Méthode conductimétrique : déterminer une quantité de sel

2. Comment doser par des nuances de couleur ?

2.1. Echelle de teinte

2.2. Loi de Beer-Lambert

3. Dosage par étalonnage : méthode spectrophotométrique

3.1. Dosage des deux colorants du sirop de menthe

3.2. Suivi cinétique par dosage spectrophotométrique

Conclusion

## Introduction

Je vais aujourd'hui développer la notion de dosage par étalonnage. Je ne vais pas présenter dans cette leçon tous les paramètres physiques des espèces chimiques utilisables pour le dosage par étalonnage mais je vais en présenter le principe, les qualités et les limites, à l'aide de deux outils que sont le conductimètre et le spectrophotomètre, dont je suppose le fonctionnement connu.

.....

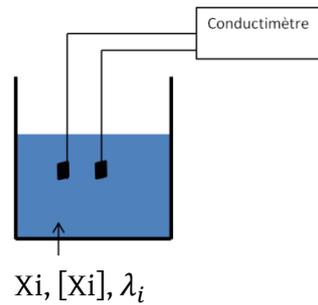
Le dosage permet de mesurer la quantité d'une espèce chimique dans une solution. Il y a pour cela deux façons de procéder :

- Premièrement, doser par **titrage**, c'est-à-dire, faire réagir l'espèce chimique à doser quantitativement avec une espèce de concentration connue. Cette méthode est dite destructive puisqu'elle consomme l'espèce chimique étudiée.
- Deuxièmement, doser par **étalonnage**, i.e., utiliser un paramètre observable de l'espèce chimique à étudier qui dépend linéairement de sa concentration. Cette méthode est dite non destructive par opposition au dosage par titrage.

On va s'aider de ce qu'on a vu en conductimétrie pour avoir une idée de comment on réalise un étalonnage et de quelle manière on s'en sert pour doser. On étudiera ce procédé dans un premier temps, pour doser des solutions salines.

## 1. Méthode conductimétrique : déterminer une quantité de sel

On a vu dans les cours précédents qu'un conductimètre mesure une conductivité  $\sigma$  vérifiant :  $\sigma = \sum_i c_i \lambda_i$



Le problème qui se pose ici est de simplifier cette expression car  $\lambda_i$  dépend de la concentration et de la température. En faisant les hypothèses :

$$\begin{cases} 1. c_i < 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ 2. \text{température fixée} \end{cases}$$

On va pouvoir dans le cas d'une solution d'eau salée écrire une expression simplifiée de la conductivité :

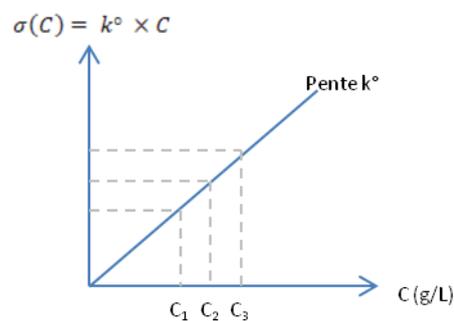
**Hypothèses :**

$$\begin{cases} 1. c_i < 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} & : \quad \lambda_i(c_i, T) \rightarrow \lambda_i^\circ(T) = \lambda_i^\circ, \text{ avec } \lambda_i^\circ(T), \text{ constant le long de notre étude} \\ 2. \text{température fixée} \end{cases}$$

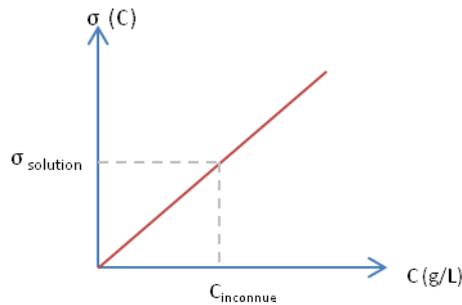
$$\sigma = C_0 \times \underbrace{(\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ)}_{k^\circ}$$

Le terme  $C_0$  est la concentration des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ , puisqu'on suppose ici qu'on a dissous du sel dans de l'eau. Mais on voit que pour toute autre concentration  $C$  on a :

$$\sigma(C) = k^\circ \times C, \text{ soit une droite linéaire.}$$

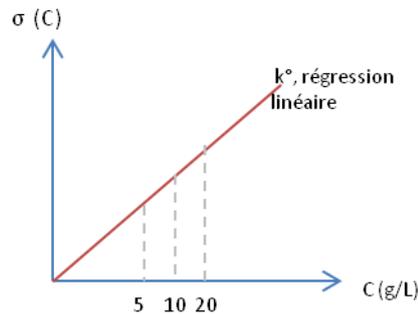


Prenons 3 solutions de concentrations  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  en NaCl. Si je mesure les conductivités de ces solutions et que je les place sur mon schéma, j'obtiens 3 points alignés. Ces 3 points me donnent la droite d'étalonnage et le coefficient  $k^\circ$ . Si maintenant je mesure la conductivité d'une solution salée de concentration connue, je vais pouvoir, grâce à ma droite, remonter à sa concentration.



**Expérience : dosage du sel contenu dans une solution physiologique [Porteau-Buchère].**

On fait 3 solutions de teneur en sel différentes. On mesure la conductivité qu'on rapporte sur Regressi.



On obtient :  $k = \frac{\sigma(C)}{C} = \dots \pm \dots$  en  $mS \cdot cm^{-1} \cdot L \cdot g^{-1}$

Ensuite, on mesure la conductivité d'une solution physiologique et on remonte à sa concentration :  $C = \frac{\sigma}{k} \times \frac{(1 \pm \frac{\delta k}{k^\circ})g}{L}$ , avec  $C \sim 9g/L$

Je continue l'expérience avec de l'eau de mer [Micromega TermS, Ed 2013].

Je mesure :  $\sigma = \dots$  soit  $C = \frac{\sigma}{k^\circ} = \dots (\sim 30g \cdot L^{-1})$

Question : est-ce que  $k^\circ$  est toujours valide pour ces concentrations ?

Le problème du modèle simplifié c'est qu'on a enlevé la dépendance en concentration des  $\lambda_i$ , et rien ne nous indique que pour des concentrations élevées, la conductivité suit toujours une loi linéaire :

Pour remédier à ce problème, on encadre la concentration obtenue par la gamme d'étalonnage.

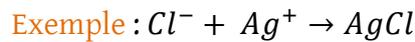
→ On fait une mesure supplémentaire à  $C = 40 g/L$ , on obtient un nouveau  $k$  qui peut être légèrement différent du premier mais qui est nécessaire à calculer pour déterminer la concentration de l'eau de mer.

Un deuxième problème se pose dans le cas de l'eau de mer : n'y a-t-il que du sel ?

→ Non, d'autres ions comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ , sont présents et dont que la conductivité mesurée vaut  $\sigma_{réel} = C (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + \sigma'$ , avec  $\sigma' > 0$ .

Dans ce cas, quand on utilise la courbe d'étalonnage pour remonter à la concentration en sel, on surestime la concentration de sel dans la solution.

Un des problèmes majeur de l'étalonnage est que les propriétés physiques (en l'occurrence, la conductivité) des autres ions en solution s'ajoutent. Le dosage par titrage va permettre de remédier à ce problème de précision car on va faire réagir l'espèce chimique étudiée. On cible une espèce chimique avec une autre espèce chimique de quantité connue.



Donc on voit le problème d'isoler l'influence d'une seule espèce dans la solution. On a vu dans les cours précédents comment sont fait les spectrophotomètres et que chaque molécule ou espèce chimique, a un spectre d'absorption qui lui est propre. C'est grâce à ces différences de couleur qu'on va pouvoir doser une, voire deux, espèces chimiques dans une même solution. Cela fera l'objet de ma deuxième partie.

## 2. Comment doser par des nuances de couleur ?

### 2.1. Echelle de teinte

Commençons par un exemple très souvent utilisé dans les laboratoires d'échelle de teinte, le papier pH.

**Expérience : on plonge du papier pH dans du Coca-Cola et on regarde le pH de la solution grâce au code couleur.**

Des espèces chimiques réagissent en fonction de l'acidité du milieu et donne une teinte différente au papier.

On a :  $couleur \leftrightarrow pH \leftrightarrow [H_3O^+]$

Relation d'étalonnage

On voit qu'une échelle de teinte peut nous donner approximativement une concentration.

→ On peut faire la même chose avec une espèce colorée et grâce à des solutions de concentrations différentes de cette espèce, déterminer la concentration d'une solution inconnue.

**Expérience [Microméga, 1ère S] : 5 tubes à essai, avec des solutions de permanganate de concentration différentes ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-5}$  mol/L) et de l'eau de Dakin (antiseptique local constitué d'eau de Javel et de  $KMnO_4$ )**

→ Premier constat : on voit que la concentration de l'espèce colorée  $MnO_4^-$  influe sur la teinte du milieu.

→ Ensuite on compare l'eau de Dakin aux autres tubes à essai, ce qui donne une concentration en  $MnO_4^- \rightarrow C \cong \dots - \dots \frac{mol}{L}$

Les échelles de teintes sont utilisées constamment en industrie et dans les laboratoires car elles permettent d'avoir une concentration approximative très rapidement.

Ici, on est allé un peu vite :

**Expérience : utiliser un bécher avec de l'eau de Dakin, plus large que le tube à essai → on dirait que l'eau est plus concentrée.**

→ En fait, l'absorbance d'une solution dépend de l'épaisseur du produit traversé. Lambert a montré que l'absorbance était proportionnelle à l'épaisseur (XVIIIème S). August Beer à quant à lui montré que l'absorbance dépend linéairement de la concentration. C'est la formule de Beer-Lambert qui va nous être utile pour doser par étalonnage en utilisant un spectrophotomètre.

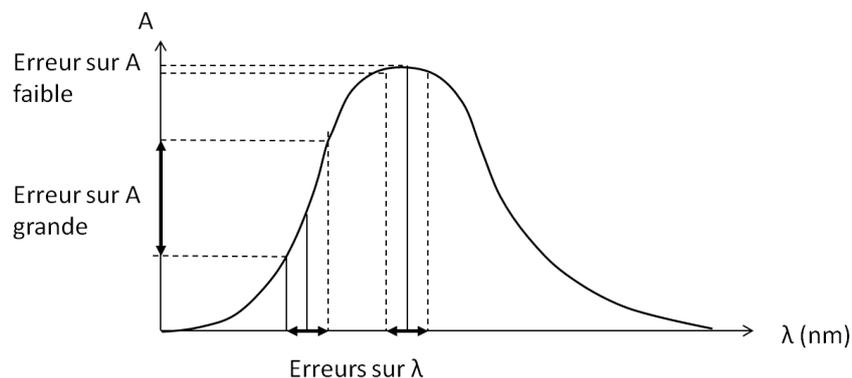
## 2.2. Loi de Beer-Lambert

La loi s'exprime :  $A_\lambda(X) = \varepsilon_\lambda(X)l[X]$

On voit apparaître la concentration  $[X]$  en mol/L, la longueur de la cuve et le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon_\lambda$  en  $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ .

On voit la longueur d'onde à laquelle on mesure l'absorbance. C'est ce qui va être capital pour différencier plusieurs espèces chimiques colorées et les doser en même temps, ce que ne permet pas la conductimétrie.

On mesure donc à une longueur d'onde bien choisie, laquelle ?



Propriétés et validité de la loi :

- Solution homogène : pas de bulle, ni précipité
- Pas de suspension solide
- Ne doit pas réagir à la lumière
- $C < 10^{-2}$  mol/L → sinon diffusion et réfraction
- $A \leq 1$  (concentrations  $< 10^{-2}$  mais qui sont très foncées)
- $A_\lambda(\text{total}) = A_\lambda(X) + A_\lambda(Y)$  (additivité)
- $A = \varepsilon l C \rightarrow C \rightarrow \text{solvant} : A_\lambda(\text{total}) = A_\lambda(X) + A_\lambda(\text{eau})$

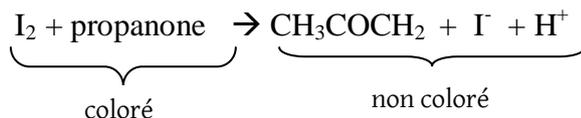
Avec ceci, comment peut-on doser séparément deux constituants ?



Le dosage par étalonnage est utile pour déterminer rapidement une concentration et sans destruction de l'espèce étudiée. Une application importante va être le suivi cinétique d'une réaction.

### 3.2. Suivi cinétique par dosage spectrophotométrique

Le principe ici va être de faire une courbe d'étalonnage d'un composé chimique coloré et de doser cette espèce toute les 3secondes (c'est possible vu la rapidité du dosage par étalonnage). On va faire réagir cette espèce colorée et on voit petit à petit l'absorbance diminuer. La réaction étudiée ici est la suivante [BUP762p447] :



On fait un étalonnage des solutions de  $I_2$  : on obtient  $A(\lambda = 350\text{nm}) = 3,5 \cdot 10^3$  (5% près)  $\times [I_2]$

**Expérience :**

- **Etalonner des solutions de  $I_2$**
- **Mélanger de  $I_2$  et dans un peu de solution d'acide chlorydrique à  $\sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$**
- **Faire un suivi cinétique au spectrophotomètre**

On voit l'utilité du dosage par étalonnage puisqu'on peut suivre une concentration en temps réel d'une espèce donnée.

### Conclusion

Pour conclure, ce qu'il faut retenir c'est que toute loi du type  $\varphi = f([X])$ , avec  $\varphi$  une grandeur observable et  $[X]$ , la concentration d'une espèce, peut être utilisée pour doser une solution à condition que les autres espèces présentes en solution n'influent pas trop sur  $\varphi$ , pour ne pas surestimer la concentration.

Par souci de simplicité, il est préférable d'avoir une loi linéaire (en lycée, c'est ce qu'on utilisera :  $\varphi = k \times [X]$ ).

Mais il existe d'autres lois qui ne le sont pas et qui sont utilisées dans l'industrie comme la viscosité d'un réacteur rempli de polymères qui agit sur le couple que le moteur doit exercer pour agiter (couple moteur =  $f([\text{polymères}])$ ), utilisé pour faire du PUHD (Polyuréthane de haute densité qui peut se figer dans le réacteur si la réaction n'est pas contrôlée).

Enfin, on voit l'intérêt du spectrophotomètre et d'une courbe d'étalonnage : celle-ci nous permet de mesurer à chaque instant la concentration d'une espèce colorée et faire un suivi cinétique de celle-ci. Dans le cas de la réaction étudiée, on voit que le diiode est consommé et que sa concentration suit une loi linéaire en temps. On verra dans une prochaine leçon quels sont les différents paramètres qui agissent sur la vitesse d'une réaction.