

Leçon de démonstration — Dosages potentiométriques

6 Septembre 2016

Romain BERTHELARD



Certains ne savent pas bien doser leur (gradient de) potentiel...

Pré-requis

- Oxydoréduction
- Potentiel de Nernst
- Notion d'électrodes
- Dosages (niveau lycée)

Bibliographie

✦ <i>Expériences de la famille redox</i> — Cachau	Expérience du titrage direct par précipitation
✦ <i>PCSI/MPSI</i> — Grécias	Notions très générales sur les dosages.
✦ <i>Épreuve orale de chimie au CAPES</i> —	Conception de l'électrode spécifique aux ions chlorure et dosage par étalonnage.

Commentaires du jury et personnels

Les commentaires du jury sont inexistantes en chimie. Si vous consultez le rapport de 2016 (et des années précédentes), vous trouverez quelques indications d'ordre général qui sont toujours bonnes à prendre mais il n'existe pas de commentaires leçon par leçon comme cela existe en LP et MP. Dommage !

L'épreuve de chimie est parfois à mi-chemin entre la leçon et le montage. Le jury attend nécessairement des manipulations, mais pas de trop (et ça dépend un peu de la leçon).

Le jury veut voir notre habileté à faire de la chimie en toute sécurité et de manière pertinente pour soutenir le propos de la leçon. Présenter correctement une manipulation (pourquoi elle a été choisie, quels produits utilisés, la démarche proprement dite...) prend du temps et il faut en garder pour le cœur de la leçon, noter des choses au tableau, mettre en évidence les résultats et les conclusions qui en découlent.

À part ça, je vous le dis en passant : bosser la chimie, ça coûte pas cher et ça rapporte autant qu'un montage. Concrètement, le « par cœur » suffit souvent en chimie à notre niveau et il existe de très bon ouvrages assez concis sous formats de fiches.

Table des matières

I	Électrode spécifique	2
I.1	Réalisation de l'électrode AgCl/Ag	2
I.2	Dosage par étalonnage	3
II	Titration directe par argentimétrie	4

Introduction

Les dosages représentent un ensemble de techniques destinées à quantifier une espèce dans un milieu donné. Ces techniques, déjà abordées au lycée, sont primordiales dans de nombreux domaines¹ tels que l'agro-alimentaire (dosage de pesticides), la prévention de la pollution (dosage d'espèces nocives dans les cours d'eau) et la santé (médicaments).

Dans le cadre de cette leçon, on va s'intéresser particulièrement aux méthodes de dosages potentiométriques : elles reposent sur des mesures de différences de potentiel entre une électrode adaptée à l'espèce dosée et une électrode de référence.

Ici, nous allons étudier une solution de sérum physiologique. Elle ne présente aucun danger pour le corps humain et sert notamment à nettoyer les yeux. C'est une solution contenant de l'eau distillée et du chlorure de sodium selon une concentration **précise**. Au cours de cette leçon, le but sera donc de doser les ions chlorure dans une solution de sérum physiologique.

I Électrode spécifique

I.1 Réalisation de l'électrode AgCl/Ag

Puisque l'on a identifié l'espèce que l'on souhaite doser, il est possible de concevoir une électrode qui est spécifique à cette espèce. La valeur de la différence de potentiel que l'on obtiendra sera directement liée à la concentration en ions chlorure.

Conception d'une électrode spécifique

✎ Oral CAPES, p176

⌚ ~ 30'

Matériel

- électrode d'argent ou à défaut un fil d'argent
- générateur de tension continue variable
- une électrode de référence (ECS + allonge !!)
- millivoltmètre

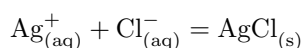
Mode opératoire

Nettoyer l'électrode d'argent (ou le fil) avec du papier de verre ou quelque chose d'abrasif. On réalise le montage indiqué dans le livre et on le schématise soigneusement au tableau. En imposant une tensions suffisamment élevée durant quelques minutes (5 à 10), on réalise le dépôt du précipité AgCl sur l'électrode d'argent. Après cela, on rince l'électrode dans un bécher d'eau distillée pendant environ 10 minutes en changeant l'eau de rinçage une fois. Garder l'électrode pour la suite.

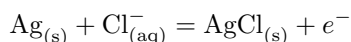
Astuce

Réaliser en préparation l'électrode spécifique en utilisant l'électrode d'argent (ça marche mieux pour la suite) et l'utiliser pour la suite. En revanche, pour présenter l'expérience en direct et expliquer son principe, utiliser le fil d'argent (qui ne sera plus utilisé par la suite).

On identifie soigneusement les couples qui sont mis en jeu à chaque électrode. Au niveau du fil d'argent, on a deux réactions :

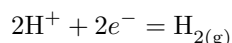


qui résultent en une demi-équation globale au niveau de l'électrode



que l'on identifie comme étant une **anode** puisqu'il s'y produit une oxydation.

À l'autre électrode on observe un dégagement gazeux qu'avec un test simple² on identifie comme étant du dihydrogène. De ce fait, la demi-équation redox se produisant est :



1. Dans les leçons de chimie, on entend souvent que des choses sont « importantes dans l'industrie ». Évitez de telles formulations et donnez des domaines spécifiques assortis d'un ou deux exemples.

2. En le récupérant et l'exposant à une flamme, on entendra un « pop ».

et on identifie cette électrode comme étant la **cathode** puisqu'il s'y produit une réduction.

Voyons à présent comment l'électrode AgCl/Ag ainsi conçue est sensible à la concentration en ions chlorure. Il s'agit d'une électrode (dite de seconde espèce) métallique en présence d'un de ses ions peu solubles ($K_s = 1.77 \cdot 10^{-10}$). Le potentiel à cette électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 + 0.059 \log ([\text{Ag}^+])$$

Mais en présence du précipité, le produit de solubilité est respecté :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

On peut donc remplacer la valeur de la concentration en ions argent dans la formule de Nernst et obtenir :

$$E = E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0 - 0.059 \log ([\text{Cl}^-])$$

la valeur de $E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}^0$ ne dépend que de constantes thermodynamiques connues et la valeur du potentiel d'électrode ne dépend plus que de la concentration en ions chlorure dans la solution.

I.2 Dosage par étalonnage

Pour doser les ions chlorure dans la solution physiologique, on va recourir à une méthode déjà vue au lycée : le dosage par étalonnage. L'idée est de mesurer la différence de potentiel dans différentes solutions où la concentration en Cl^- varie. Puis on mesure la ddp dans une solution de sérum physiologique et on déduit la concentration en ions chlorure.

Dosage en utilisant l'électrode spécifique

✎ Oral CAPES, p176



On prépare une échelle de concentration pour les ions chlorure allant de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'idéal est de faire tomber la concentration de la solution au milieu de l'échelle d'étalonnage car c'est très mal vu qu'un point expérimental soit hors de l'intervalle d'étalonnage. Une petite dilution de la solution de sérum physiologique s'impose alors et il faut d'une part le préciser, d'autre part ne pas l'oublier lors de l'interprétation^a

^a. Histoire d'éviter tout mouvement de panique genre « oh pu***n j'ai trooop pas la valeur attendue c'est quoi ce bo***l??? Ah oui mais j'avais dilué en fait, lol, trop con le gars. »

On mesure les valeurs de la ddp pour les différentes solutions de concentrations différentes et on fait tracer ça en fonction de $\log[\text{Cl}^-]$ par *Latis Pro* ou *Regressi* ou un autre logiciel quelconque et on est supposé obtenir une droite, en accord avec la formule de Nernst :

$$\Delta E = a \log[\text{Cl}^-] + b$$

Puis on mesure la ddp pour la solution (diluée) de sérum physiologique et on utilise les valeurs de la régression pour en déduire la concentration. Pour discuter les incertitudes sur la concentration, je recommande l'utilisation du logiciel GUM qui va être d'une grande d'aide pour cette partie. On rentre la formule dans le logiciel :

$$[\text{Cl}^-] = 10^{(\Delta E - b)/a}$$

où a et b sont les coefficients de la régression linéaires, dotés de leurs incertitudes. Le GUM prend en compte ces incertitudes, ainsi que celles sur la valeur de ΔE puis utilise la formule de propagation des incertitudes³. On obtient alors une valeur :

$$[\text{Cl}^-] = \dots \pm \dots \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

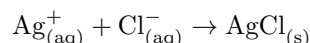
à comparer avec la valeur de la solution commerciale (souvent donnée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ mais un calcul simple permet la conversion).

On vient de concevoir une électrode spécifique pour les ions chlorure et de les doser par étalonnage. C'est une méthode possible, visiblement efficace et qui a l'avantage de laisser intactes les espèces que l'on cherche à doser.

3. Voir à ce sujet l'excellent ouvrage *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques* de J.TAYLOR.

II Titrage direct par argentimétrie

Il est également possible de procéder de manière plus « directe » au dosage des ions chlorure en utilisant une réaction de titrage. On a vu plus haut que le chlorure d'argent est particulièrement insoluble, ce qui fait de la réaction



une réaction pour ainsi dire immédiate et totale (la précipitation a lieu dès la première goutte). Cela en fait un bon candidat pour un titrage direct.

Titration direct des ions chlorure

⚡ Cachau redox, p404



Matériel :

- burette
- béchers
- électrode d'argent
- électrode ECS munie d'une allonge

Réactifs :

- solution de sérum physiologique
- solution de nitrate d'argent

Pas la peine de choisir des concentrations trop élevées pour le nitrate d'argent (au contraire de ce qu'indique le CACHAU). On peut aussi bien diluer la solution physiologique et ainsi utiliser des solutions moins concentrées, ce qui au vu de la toxicité de l'argent rentre dans le cadre de la chimie verte ! Et en plus, ça coûte cher, il paraît, le nitrate d'argent.

On réalise le dosage en faisant le suivi par potentiométrie. Il est conseillé de faire un premier dosage en préparation pour repérer le point d'équivalence (qu'il est bon de placer entre 10 mL et 20 mL pour diminuer les incertitudes). Ceci fait, il est possible de réaliser le titrage **en direct devant le jury** en ne prenant que quelques points loin de l'équivalence et en resserrant les mesures à proximité de l'équivalence. On peut ainsi consigner en direct les points sur l'ordinateur et faire apparaître la courbe. Dans le cas présent, on va repérer le point équivalent « à l'œil » avec le saut de potentiel⁴.

Une fois le volume équivalent déterminé, on déduit la concentration en ions chlorure grâce à la formule (tirée d'un bilan de matière qu'on ne manque pas d'expliquer) :

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{c_{\text{Ag}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{Cl}^{-}}}$$

On compare la valeur trouvée à celle de la solution commerciale puis à celle déterminée par l'autre méthode. On discute alors des deux méthodes (précision, valeur trouvée). On remarque la méthode ici proposée est destructive (les ions chlorure réagissent).

Conclusion

Les méthodes de dosages potentiométriques reposent sur la mesure de différence de potentiel. Pour une espèce donnée, on peut recourir à un capteur spécifique comme l'électrode de référence, ou bien procéder avec un titrage où l'on suit directement les variations de la différence de potentiel du fait des espèces qui réagissent.

Ces méthodes de dosage permettent de réaliser des contrôles qualité essentiels dans de nombreux domaines. Cela va de la détection de produits nocifs au contrôle qualité de médicaments ou de produits du quotidien.

4. Évaluer la précision de ce genre de mesure est quelque chose de subjectif. Il y a souvent plusieurs manières de procéder, plus ou moins honnêtes. On peut toujours défendre son point de vue du moment qu'on n'est pas en train de truander les gens en mettant des barres d'erreur de fou pour cacher la misère.

Commentaires, questions, réponses, gribouillis, pendu...