

DOSER UNE ESPÈCE CHIMIQUE

« **Doser** », c'est déterminer la quantité de matière, la masse, la concentration (massique ou molaire), etc. d'une espèce chimique présente au sein d'un milieu donné.

Au lycée, la plupart du temps, on dose des ions ou des molécules dissous dans des solutions aqueuses.

Il y a principalement deux façons de procéder.

Voie 1 : **On compare** notre solution à des solutions dans lesquelles la concentration de l'espèce qui nous intéresse est connue et quand ça coïncide, on a trouvé notre concentration inconnue.

La méthode s'appelle alors « étalonnage » et sera étudiée ultérieurement.

Voie 2 : Nous faisons **réagir** l'espèce à doser (appelée alors « réactif titré ») en la confrontant à une autre espèce chimique, que nous appelons « réactif titrant », « réactif dosant » (qui peut réagir avec l'espèce à doser dans des proportions que nous maîtrisons), il se produit une transformation chimique sur laquelle nous pouvons travailler avec précision si :

- Nous savons écrire une **équation de la réaction** que l'on associe à la transformation observée ;
- Cette réaction fonctionne bien (rapide, tout réagit, etc.) ;
- Nous avons pris soin de mettre en œuvre la transformation dans des conditions telles que nous la seule inconnue est la concentration recherchée.
 - i. A tout stade de la transformation la quantité de matière de réactif titrant apporté pour réagir avec l'espèce à doser est exactement connue.
 - ii. Le volume testé de solution de réactif titré est exactement connu.
- Nous avons le moyen de détecter avec précision la quantité de réactif qui permet d'en finir avec la transformation. (on appelle cela atteindre l'équivalence de la réaction de dosage)

Avec tous ces « si » réalisés on peut faire des calculs simples et déterminer la concentration de notre espèce en solution.

La méthode s'appelle alors titrage.

Présentation détaillée de la voie 2 :

Considérer, mettre en œuvre et exploiter une réaction de dosage

*L'espèce que nous voulons doser, dont nous cherchons à déterminer la concentration, peut **réagir** avec une autre espèce chimique. La réaction chimique considérée est présentée sous la forme d'une équation (une équation de réaction) grâce à laquelle nous connaissons en particulier les proportions dans lesquelles les deux réactifs réagissent, ou sont consommés au cours de la transformation.*

Si nous arrivons à suivre la transformation, c'est-à-dire s'il est possible par exemple de détecter quand nous avons fini de consommer notre espèce à doser (le réactif titré), il y aura moyen de dresser des bilans de quantités de matière consommées, de procéder à des calculs simples et de remonter à la concentration cherchée.

La réaction chimique considérée est alors logiquement appelée « réaction de dosage ».

Rappel : l'espèce à doser est appelée réactif titré, l'espèce que l'on va apporter progressivement est appelée réactif titrant.

Définition officielle de l'équivalence : c'est lorsque l'on a apporté les réactifs dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage (c'est-à-dire lorsque, selon les proportions données par l'équation de réaction, on a versé la quantité de réactif titrant exactement nécessaire pour faire réagir toute l'espèce à doser (réactif titré) initialement apportée.

Détection de l'équivalence ?

- suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est à dire que l'on verse petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, on saura interpréter cette évolution et en déduire pour quelle quantité de réactif apporté on s'est trouvé à l'équivalence.
- utiliser un indicateur de fin de réaction ; (s'il est coloré c'est sympa)
- etc...

1^{er} exemple : doser les ions oxoniums $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) avec les ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ d'une solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

Bien noter et comprendre le sens de toutes ces notations.

La réaction de dosage (peut-être la réaction la plus célèbre de la chimie) : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Elle peut se lire : « **1 mol de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ réagit avec (« + ») 1 mol de $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ pour donner (« → ») 2 mol de $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ »**

Si, donc, nous pouvons détecter l'équivalence et qu'alors nous savons que nous avons versé n_E mol de $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, nous pourrions dire qu'il y a eu réaction avec autant ($n_A = n_E$) de mol d' $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.
(« E » comme « équivalence », « A » comme « acide »)

Acidité, basicité

- Une solution acide a un $\text{pH} < 7$, une solution acide contient beaucoup d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.
- Une solution basique a un $\text{pH} > 7$, une solution basique contient beaucoup d'ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.
- Une solution neutre a un $\text{pH} = 7$, une solution neutre contient autant d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ que d'ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (mais très peu de chaque).

Le dispositif expérimental

- Il nous faut quelque chose permettant de verser le réactif titrant avec précision et petit à petit : une burette graduée.
- Il nous faut pouvoir prélever précisément la prise d'essai de solution de l'espèce à doser : avec une pipette jaugée. (ensuite on peut verser cette prise d'essai dans un bécher)
- Il nous faut un pH-mètre.
- Nous avons le droit de rajouter un peu d'eau si la sonde de l'électrode de pH-métrie n'est pas correctement immergée.
- On agite le milieu (barreau aimanté + agitateur magnétique) parce qu'il faut toujours agiter lorsque l'on mesure le pH.

Etat de notre système avant et après l'équivalence.

Avant :

- Tant qu'il reste des $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ de notre prélèvement initial (V_A mL de solution d'acide chlorhydrique apportés), cela signifie que nous n'avons pas versé suffisamment d' $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ pour atteindre l'équivalence.
- Tant qu'il reste des $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ de notre prélèvement initial (V_A mL de solution d'acide chlorhydrique apportés), le pH devrait être acide.

Après :

- Si nous avons dépassé l'équivalence, nous avons déjà fait réagir tous les $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ apportés initialement et nous continuons à verser des $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ qui ne réagissent pas. Le pH devrait alors être franchement basique.

Donc :

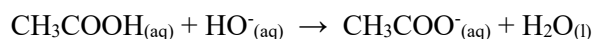
L'équivalence devrait correspondre au passage de valeurs de pH acides à des valeurs de pH basiques !

Détermination de la concentration c_A ?

Le TP officiel

Objectif : doser l'acide éthanoïque présent dans le vinaigre.

L'acide éthanoïque a pour formule CH_3COOH et réagit avec les ions HO^- selon le même principe que la réaction proposée à titre d'exemple lors de la séance de présentation :



La solution de soude qui apporte les ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ est à la concentration $c_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (et devra être manipulée dans des conditions de sécurité adaptées).

L'étiquette de la bouteille de vinaigre indique une concentration environ 10 fois plus élevée. Nous envisageons de diluer le vinaigre « 10 fois », c'est-à-dire de passer de la concentration c_0 à la concentration $c_A = \frac{c_0}{10}$ avant de procéder effectivement au dosage.

Une fois la solution diluée obtenue (qui est à la concentration c_A , que nous cherchons à connaître), nous en prélèverons précisément $V_A = 10,0 \text{ mL}$ (c'est la « prise d'essai ») qui seront introduits dans un bécher dans lequel se déroulera la réaction de dosage.

La solution de soude est placée dans la burette et versée petit à petit (on notera V_B le volume versé).

Un dispositif {électrode + pHmètre} permet de suivre l'évolution de la valeur du pH au fur et à mesure que nous avançons dans la réaction de dosage (C'est-à-dire au fur et à mesure que nous versons des $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ pour les faire réagir avec les $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ de la solution diluée de vinaigre).

Nous sommes certains que le pH sera inférieur à 7 avant de commencer à verser la soude et qu'il sera supérieur à 7 lorsque nous aurons versé plus de soude qu'il n'en faut pour atteindre l'équivalence (pour faire réagir tous les CH_3COOH de la prise d'essai).

Quant au pH à l'équivalence, il n'est peut-être pas égal à 7, c'est un peu plus subtil que prévu...

Il est donc proposé de tracer un graphe $\text{pH} = f(V_B)$ et de l'exploiter par la suite.

Pour toutes les opérations (dilutions, dosage, exploitation de la courbe, calcul de concentrations, ...) de nombreuses indications seront données pendant la séance.

Dosage par comparaison (étalonnage) spectrophotométrique

- Explication du terme « spectrophotométrique »
- Discussion autour de l'absorption de lumière

La lumière est source d'énergie. On conçoit facilement que cette énergie puisse éventuellement se transférer sur la matière que l'on place sur le chemin de la lumière. On dira alors que la matière (ou les molécules qui la constituent) absorbe le rayonnement lumineux (incident) avec lequel on l'éclaire. Si une partie de la lumière incidente n'est pas absorbée, elle passe à travers l'échantillon de matière éclairée, elle constitue la partie du faisceau qui est transmise.

En comparant l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente, on peut en déduire la quantité d'énergie lumineuse absorbée par la matière.

Les questions que se pose alors le chimiste sont alors :

- 1) "Comment interpréter cette absorption de lumière ? Puis-je en tirer des informations sur la nature des molécules éclairées ?
- 2) "Quels sont les paramètres qui influencent la quantité d'énergie lumineuse absorbée ?

Nous ne intéresserons aujourd'hui qu'à la deuxième question, mais après avoir abordé un dernier point : nous savons que la lumière visible appelée lumière blanche est en fait constituée d'une infinité de radiations de longueurs d'onde allant d'environ 400 nm à 800 nm correspondant à l'ensemble des couleurs du spectre visible.

Début de réponse à la question 2) :

La quantité de molécules présentes (ou la concentration) a sûrement une influence (plus il y a de matière, plus ça absorbe c'est évident), pourquoi n'utiliserais-je pas ce phénomène pour doser (déterminer des quantités de matière) des espèces responsables de l'absorption de lumière ?

Nous avons aussi compris :

- qu'une espèce est vue blanche ou incolore lorsqu'elle n'absorbe aucun rayonnement du domaine visible ;
- qu'une espèce est vue noire lorsqu'elle absorbe toutes les radiations du domaine visible ;
- qu'une espèce est vue colorée lorsqu'elle absorbe seulement une partie des radiations du spectre de la lumière blanche.

Réfléchissez bien à la remarque qui suit : si notre objectif final est d'utiliser l'absorption de lumière visible par la matière pour mesurer les concentrations d'espèces chimiques, nous devons disposer d'espèces colorées et travailler dans le domaine du spectre où se produit le maximum d'absorption caractéristique des molécules qui nous intéressent.

Expériences préliminaires (voir pendant la séance)

Une grandeur rend compte de ce que l'on vient d'observer, cette grandeur est appelée absorbance et notée A.

- Présentation du spectrophotomètre.
- Présentation de la solution inconnue (il s'agira d'une solution de $(K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)})$ de couleur rose)
- Discussion autour d'une méthode (recherches, discussions par groupes)
- Envisager le tracé d'une courbe d'étalonnage (Si c'est une droite, la loi de B.L. sera validée... dans un certain domaine de valeurs de concentrations)

Annexe : Loi de Beer-Lambert

$$A = \mathcal{E} \times l \times c$$

A est sans unité

l : longueur de solution traversée par la lumière (cm)

c : concentration de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière (mol.L⁻¹)

\mathcal{E} : coefficient d'extinction molaire, rend compte de l'intensité de l'absorption.

\mathcal{E} dépend de la longueur d'onde de la radiation incidente à laquelle on choisit de mesurer A, mais aussi de la nature de la molécule responsable de l'absorption de la lumière.

Unité de \mathcal{E} : L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Cette loi est valide tant que c ne prend pas une valeur trop élevée (voir résultats du TP)