

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 a été proposée en classe de 1^{ère} S.

Voie 2 : On fait **réagir** l'espèce à doser : on la confronte à une autre espèce chimique, (un réactif), il se produit une transformation chimique sur laquelle on peut travailler avec précision si :

- on sait écrire une équation de la réaction qu'on associe à la transformation observée ;
- on connaît le volume de notre solution d'espèce apporté ;
- on arrive à 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.

(l'espèce à doser et le réactif titré, l'autre espèce est le réactif titrant)

Voie 1 : doser par étalonnage (par comparaison avec des solutions de référence)

Rappels de 1^{ère} S (à relire attentivement après la séance)

Que compare-t-on ? Les odeurs ? Les couleurs ? On goûte les solutions ?

On se tourne plus volontiers vers une solution visuelle : si notre espèce dissoute, notée $X_{(aq)}$, est colorée (et si c'est la seule espèce colorant le milieu) on peut réaliser une série de solutions de $X_{(aq)}$ concentrations connues (on appelle cela une gamme étalon ou une échelle de teintes), comparer la couleur de notre solution inconnue et celles des solutions de la gamme pour finalement proposer une concentration pour notre solution inconnue (celle de la solution étalon de même couleur).

Nous pourrions peut-être envisager une mesure plus précise (autrement qu'« à l'œil ») selon le même principe ?

Nous allons effectivement considérer une technique spectrophotométrique.

Procédons à quelques rappels :

Interaction matière-rayonnement électromagnétique (lumière)

La lumière en train de se propager transporte de l'énergie, on conçoit facilement que cette énergie puisse éventuellement se transférer sur la matière que l'on place sur son chemin. On dira alors que la matière (ou les électrons des atomes, des ions ou des molécules qui la constituent) absorbe le rayonnement lumineux (incident, d'intensité I_0) 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 (d'intensité I_t).

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 ? (on passe, vu en 1^{ère} S)*
- 2) *Quels sont les paramètres qui interviennent dans l'absorption d'énergie lumineuse ?*

- La quantité de molécules présentes (ou la concentration) a sûrement une influence, plus il y a de molécules rencontrées, plus cela absorbe, c'est évident.

Nous pouvons exploiter ce phénomène pour doser (déterminer des quantités de matière) les espèces responsables de l'absorption de lumière ?

- Nous savons que la lumière visible appelée lumière blanche est en fait constituée d'une infinité de radiations E.M. dont les longueurs d'onde, allant d'environ 400 nm à 800 nm dans le vide, correspondent à l'ensemble des couleurs du spectre visible.

(On sait aussi, depuis la 1^{ère} S, que toute radiation lumineuse peut être présentée comme une onde se propageant dans le vide à la célérité $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$, caractérisée par une fréquence ν (nu) et une longueur d'onde λ (lambda))

On a, en classe de seconde puis de 1^{ère} S, 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.

Si notre objectif final est d'utiliser l'absorption de la lumière visible par la matière pour mesurer les concentrations d'espèces chimiques, nous devons disposer d'espèces colorées et si possible travailler dans le domaine du spectre où se produit l'absorption caractéristique des molécules qui nous intéressent (choisir la longueur d'onde la mieux adaptée, on la note λ_{max} et elle correspond au maximum d'absorption de lumière par l'espèce à doser).

Prolongement terminale S, définition de l'absorbance : cette grandeur, de symbole A et qui rend compte de ce que l'on vient de décrire, est définie de la façon suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \quad \text{ce qui revient à : } \frac{I_0}{I_t} = 10^A \quad \text{ou à } I_t = I_0 \cdot 10^{-A}$$

A traduit manifestement la fraction de lumière transmise par rapport à la lumière initialement apportée et indiquera forcément (c'est complémentaire) la fraction de lumière absorbée.

Cette fraction apparaît sous la forme d'une fonction logarithme (on va souvent la rencontrer, pas de panique), mais nous pouvons l'oublier. Ce qui compte, c'est que dans la grandeur A s'effectue une comparaison entre lumière incidente et lumière transmise. Par exemple, si $A = 2$, cela veut dire que seulement 1% de l'intensité lumineuse initiale est passée à travers la solution

Le plus intéressant et exploitable pour nous arrive maintenant

- A est sans unité

- A peut se mesurer et se trouve être proportionnelle à la longueur de solution traversée ainsi qu'à la concentration de l'espèce responsable de l'absorption :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

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

c : concentration de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière (mol.L^{-1})

ϵ : coefficient d'absorption molaire, rend compte de l'intensité de l'absorption.

ϵ 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 ϵ : $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Conditions supplémentaires indispensables (en classe de terminale S)

- A la longueur d'onde choisie, seule l'espèce qui nous intéresse est responsable de l'absorption du rayonnement. (ainsi, la valeur de c de la relation de Beer-Lambert représente alors exclusivement la concentration de l'espèce qui nous intéresse)

L'appareil de mesure : un photomètre ? (mesureur de lumière ?)

Mieux : un **spectrophotomètre** ! (car on peut choisir la longueur d'onde de travail, dans le domaine du spectre de la lumière visible)

Remarque : les problèmes que l'on peut rencontrer

- Notre espèce à doser n'est pas colorée !
 - Ce n'est pas trop grave si l'on trouve une forte bande d'absorption caractéristique dans le domaine des UV.
- Et si on ne trouve vraiment pas de bande d'absorption maximum suffisamment marquée ?
- Ou s'il n'y a pas de domaine du spectre UV-visible où elle est seule à absorber les radiations ?
- Ou bien : il y a bien une zone de longueur d'onde pour laquelle on observe un maximum d'absorption caractéristique de notre espèce, mais il n'est pas très marqué et cela nous semble gênant.
 - **Solution** : transformer l'espèce à doser, la faire réagir avec quelque chose qui va lui donner une certaine spécificité du point de vue de l'absorption de la lumière... Pour parler clairement, faut que ça donne un truc fortement coloré ! Alors là, notre espèce à doser qui nous semblait assez simple peut se combiner à des structures diverses pour donner des échafaudages assez complexes. C'est d'ailleurs comme cela qu'on les appelle, des « ions complexes ». Ils ne doivent pas vous effrayer, le plus important est d'accepter que **toute l'espèce que nous voulons doser est maintenant entièrement sous cette forme complexe et que la concentration que l'on déterminera grâce aux mesures de A sera aussi la concentration de l'espèce recherchée.**

Application : réalisation d'un dosage

Vous en avez déjà réalisé en classe de 1^{ère} S, alors nous allons un peu corser les situations expérimentales. Vous noterez toutefois que l'objectif est très concret.

Présentation

Nous allons procéder à la vérification de l'écotoxicité d'une eau de ruissellement suite à un traitement à la bouillie bordelaise (anti mousse) qui peut être présentée de manière simplifiée comme une solution aqueuse basique à environ 3 g.L⁻¹ en ions cuivre (II).

Il se trouve que le rejet à l'égout d'une solution d'ions Cu²⁺ n'est autorisé que pour des concentrations inférieures à 1 mg.L⁻¹.

Nous avons donc prélevé une eau de ruissellement à proximité d'un potager traité à la bouillie bordelaise. Nous allons doser les ions Cu²⁺ de cette eau, afin de considérer sa toxicité.

Problème préliminaire

Nous avons réalisé le spectre visible d'une solution (bleu turquoise) d'ions Cu²⁺ : il ne possède pas de maximum d'absorption assez marqué !

Heureusement, en présence d'une quantité adaptée d'ammoniac NH₃, les ions Cu²⁺ se **complexent** (terme officiel) totalement en Cu(NH₃)₄²⁺ (bleu céleste). Le spectre d'une solution de ces ions complexes fait apparaître un maximum d'absorption (voir éventuellement figure 5 p 453 Hatier term S 1^{ère} édition).

Dans toutes les solutions préparées, nous apporterons donc une portion de solution d'ammoniaque de manière à considérer que **tous les ions Cu²⁺ présents ont été mis sous la forme complexe Cu(NH₃)₄²⁺**. Les solutions utilisées pour les mesures d'absorbance sont donc des solutions d'ions Cu(NH₃)₄²⁺. Leurs concentrations nous indiquent quasiment directement la concentration en ions Cu²⁺ libre avant addition de NH₃. Autrement dit : **si, par mesure spectrophotométrique, nous déterminons une concentration c en ions Cu(NH₃)₄²⁺, il y aurait aussi c mol.L⁻¹ d'ions Cu²⁺ libres si l'on avait remplacé l'ammoniaque apporté par de l'eau distillée).**

Mode opératoire, principe

Nous disposons d'une solution colorée d'ions ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) à une concentration inconnue (c) que nous voulons déterminer. Cette solution a été préparée en mélangeant (50/50) notre eau de ruissellement et une solution d'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ servant à complexer tous les ions Cu^{2+} . Appelons-la solution M (comme « mesure »)

Nous fabriquons des solutions (S_1, S_2, S_3 , etc.) de la même espèce (l'ion complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$), de concentrations exactement connues (c_1, c_2, c_3 , etc.) et nous mesurons (à une longueur d'onde judicieusement choisie) les absorbances de ces solutions (A_1, A_2, A_3 , etc.)

*Les concentrations sont imposées : $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $c_3 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_4 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.*

Il est conseillé de commencer par fabriquer une solution mère S_0 de sulfate de cuivre de concentration $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis de la mélanger avec de l'ammoniaque en proportions égales, on obtient ainsi la solution S_1 . Les autres solutions sont fabriquées par dilution à partir de S_1 .

Nous mesurons, dans les mêmes conditions, l'absorbance A_M de M

Grace à la relation de Beer-Lambert qui n'est rien d'autre qu'une relation de proportionnalité entre A et c , nous pouvons construire une droite caractéristique (à l'aide de points de coordonnées (c_1, A_1) , (c_2, A_2) , etc.) et l'utiliser pour déterminer la concentration c de la solution M...

Remarque

la méthode est valide si la concentration inconnue est inférieure à la plus forte des concentrations des solutions étalons.

Ne pas oublier

La solution M (de concentration c) étant une solution d'ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ préparée à partir de l'eau de ruissellement (voir protocole 2 p 453), **on veillera finalement à expliquer pourquoi la concentration en ions Cu^{2+} dans l'eau de ruissellement vaut $2c$** . On terminera en présentant une valeur de titre massique.

$$(M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1})$$

Aide

Si vous êtes perdus, venez poser des questions au professeur.

Compte-rendu

- Présenter le protocole expérimental :
 - réalisation des solutions étalons, S_0 par dissolution, les autres par dilution ;
 - Choix de la longueur d'onde (expliquer comment ce choix a été réalisé) ;
 - Manipulation des cuves et du spectrophotomètre ;
 - Construction de la droite d'étalonnage ;
 - Exploitation et détermination de c ;
 - Détermination du titre massique en cuivre de l'eau de ruissellement et conclusion.
- Questions :
 - i. Le travail réalisé a-t-il été l'occasion de vérifier la loi de Beer-Lambert ?
 - ii. Pourquoi le fait de travailler avec l'ion complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ (caractérisé par un ϵ_{max} nettement plus grand que celui de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$) permet-il de déterminer la concentration inconnue avec plus de précision ? (on supposera pour le raisonnement attendu que chaque valeur de A mesurée est déterminée avec une incertitude de $\pm 0,01$)