

Doser

« Doser », en chimie, c'est déterminer une quantité, par exemple une concentration molaire.

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

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), puis comparer la couleur de notre solution inconnue et celle de chaque solution de la gamme pour finalement proposer une concentration pour notre solution inconnue (celle de la solution étalon de même couleur).

Ne pourrions-nous pas 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 ? (Nous verrons cela plus tard)
- 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 dont les longueurs d'onde, allant d'environ 400 nm à 800 nm dans le vide, constituent l'ensemble des couleurs du spectre visible.

- Nous avons, en classe de seconde, 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 toute 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).

3) L'absorbance

Une grandeur, appelée absorbance et de symbole A rend compte de ce que l'on vient de décrire.

A est définie de la façon suivante, à partir d'une fonction mathématique que vous ne connaissez pas mais surtout A traduit une comparaison entre I_0 l'intensité lumineuse avec laquelle on éclaire l'échantillon et I l'intensité lumineuse qui l'a traversé (représentant la lumière non absorbée, ou transmise) :

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

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 :

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

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)

Application : réalisation d'un dosage

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 Cu^{2+} n'est autorisé que pour des concentrations inférieures à 1 mg.L^{-1} .

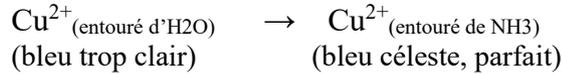
Nous avons donc prélevé une eau de ruissellement à proximité d'un potager traité à la bouillie bordelaise. Nous allons doser les ions Cu^{2+} de cette eau, afin de considérer sa toxicité.

Problème préliminaire

Nous avons réalisé le spectre visible d'une solution (bleu turquoise) d'ions Cu^{2+} : il ne possède pas de maximum d'absorption assez marqué !

Heureusement, en présence d'une quantité adaptée d'ammoniac NH_3 , les ions Cu^{2+} s'entourent de molécules de NH_3 et cela donne une teinte bleu foncé beaucoup plus marquée. Le spectre d'une telle solution fait apparaître clairement un maximum d'absorption, ce qui permet d'envisager des mesures d'absorbance beaucoup plus fiables (voir discussion en fin de séance)

Autrement dit :



Dans toutes les solutions préparées, nous apporterons donc une portion de solution d'ammoniaque de manière à considérer que **tous les ions Cu^{2+} présents apparaissent bleu foncé**, mais cela ne change rien à la valeur de la concentration en cuivre dans le milieu considéré. Problème résolu, donc.

Manipulation

La solution issue de l'eau de ruissellement a, elle aussi, été associée à de l'ammoniaque et préparée à l'avance. Vous disposez de cette solution de concentration inconnue c.

Par contre c'est à vous de préparer les solutions étalons ammoniacales...

On vous a toutefois avancé le travail : une solution mère S_1 de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est prête.

A vous de préparer, à partir de S_1 , les solutions S_2, S_3, S_4 de concentrations respectives :

$$c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, c_3 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, c_4 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Vous mesurerez l'absorbance de ces 4 solutions étalons.

Vous mesurerez bien entendu, dans les mêmes conditions, l'absorbance de la solution inconnue.

Vous pourrez alors exploiter ces mesures et déterminer la concentration inconnue c, et conclure quant à la toxicité de l'eau de ruissellement.

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

Compte-rendu

- Présenter le protocole expérimental :
 - réalisation des solutions étalons,
 - Choix de la longueur d'onde (expliquer comment ce choix a été réalisé) ;
 - Manipulation des cuves et du spectrophotomètre ;
 - Construction d'une droite d'étalonnage ;
 - Exploitation et détermination de c ;
 - Détermination du titre massique en cuivre de l'eau de ruissellement et conclusion.

- Remarque : le travail réalisé a-t-il été l'occasion de vérifier la loi de Beer-Lambert ?
- Discussions à propos des incertitudes sur les mesures.