

## Travaux dirigés n° 2 :

### Analyses chimiques par méthodes physiques d'étalonnage

**Introduction / Description :** ce chapitre s'intéresse aux moyens de déterminer une concentration d'espèce sans provoquer de réaction chimique. On parle donc de méthode physique de dosage puisqu'une interaction s'opère entre l'instrument de mesure et l'espèce en question sans que celle-ci ne soit altérée.

#### 1. Détermination d'une quantité d'espèce chimique par pesée

Une méthode directe d'analyse par étalonnage consiste à utiliser un ensemble de masses spécifiques d'échantillon prélevées dont la valeur de la masse mesurée a été ramenée à une quantité de matière. On s'intéresse ici à des extraits secs d'un mélange contenant du chlorure de sodium, c'est-à-dire du sel ordinaire, toujours dans les mêmes proportions dans la préparation fabriquée :

Masse $m$ de l'extrait sec d'échantillon (g)	5,16	12,01	20,06	27,19
Quantité molaire $n$ en chlorure de sodium (mol)	0,041	0,095	0,159	0,216

Tous les échantillons ayant la même composition massique, il reste à déduire de l'échantillon fabriqué sa « teneur » en chlorure de sodium (nombre de mole) grâce à la droite d'étalonnage que l'on peut tracer en rapport avec le tableau ci-dessus.

- Placer sur un graphique noté  $n_i = f(m_i)$ , les points de coordonnées  $(m_i, n_i)$ . Il est conseillé de faire ce graphique sur un tableur-grapheur.
- Par quel type de courbe mathématique l'ensemble des points peut-il être modélisé ?
- Relier les points et modéliser la courbe obtenue à l'aide d'une courbe de tendance.
- Donner l'expression mathématique de cette courbe. Validez-vous le modèle retenu ?

Passage de l'échantillon inconnu : passé une seule fois, l'échantillon donne comme mesure à la balance,  $m = 13,70$  g.

- e. Cet échantillon étant de composition massique identique aux échantillons étudiés précédemment, en déduire graphiquement et numériquement la quantité de chlorure de sodium contenu dans cet échantillon.

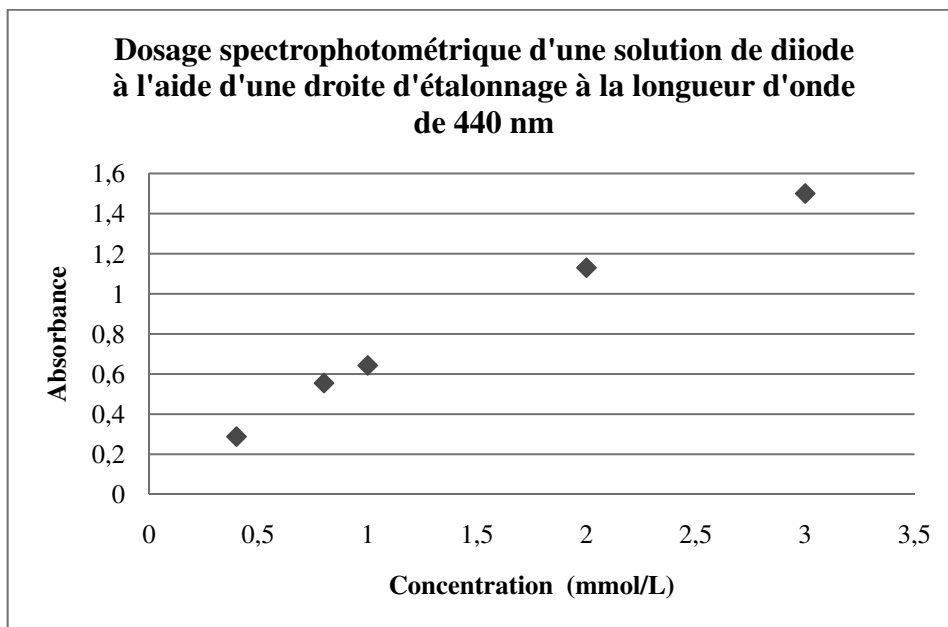
## 2. Dosage spectrophotométrique à l'aide d'une droite d'étalonnage

Les solutions colorées dont la coloration est due en particulier à une espèce (ionique ou moléculaire) se prêtent à un dosage à l'aide d'une droite d'étalonnage en spectrophotométrie.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats des mesures d'absorbance d'une série de fioles contenant du diiode dont la concentration est connue avec précision (solutions étalons) :

Concentration C en I <sub>2</sub> de la solution étalon (mol.L <sup>-1</sup> )	$4,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$
Absorbance A mesurée	0,288	0,555	0,643	1,13	1,50

A partir de ce tableau de mesures, il est alors possible de tracer le graphique des points dont les coordonnées associent l'absorbance à la concentration en espèce absorbante :



**Remarque** : il existe également un dernier point pour  $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  avec une absorbance un peu élevée de 1,80.

Les points sont judicieusement choisis s'ils couvrent l'ensemble des valeurs à intervalles réguliers autour de la valeur cible que l'on cherche. Dans cet exercice, la valeur supposée de la solution colorée inconnue en diode est d'environ  $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Indiquer si les points sont régulièrement répartis autour de la valeur cible.
- Indiquer si les points du graphique décrivent une tendance mathématique modélisable.

Deux traitements mathématiques sont alors effectués et donnent les résultats suivants :

Modèle utilisé	$r^2$	a	b	Écart relatif
Linaire	0,99329	492		12 %
Affine	0,99329	416	0,00209	5,5 %

- Indiquer ce que représentent a et b.
- Pourquoi le modèle linéaire est-il le modèle attendu sur ce genre de droite ?
- L'absorbance de la solution inconnue en diode est mesurée à l'aide du spectrophotomètre à la valeur de 1,302. Quelle est la concentration en diode de cette solution ?

### 3. Dosage conductimétrique à l'aide d'une gamme étalon

Les solutions conductrices peuvent être étudiées à l'aide d'un conductimètre. Cet appareil fait le lien direct entre la concentration d'une espèce conductrice et sa conductivité par une loi mathématique de type  $\sigma = k \times C$  où  $\sigma$  est la conductivité de l'ion en question et  $C$  la concentration de cet ion. Ainsi pour des solutions de chlorure de sodium à la concentration  $C$  en ions chlorure et en ions sodium, la conductivité mesurée par le conductimètre s'écrit :

$$\sigma = k \times C_{NaCl}.$$

Les valeurs suivantes, après correction tenant compte de la conductivité de l'eau déminéralisée, ont été obtenues :

Conductivité $\sigma$ ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )	0,126	0,380	0,635	0,881	1,139
Concentration $C$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,001	0,003	0,005	0,007	0,009

- Créer un tableau de mesures sur votre calculatrice.
- Faire une régression linéaire afin d'obtenir a, b et  $r^2$ .
- Donner l'équation de la droite modélisée correspondant à cette régression.
- Comparez vos résultats aux modélisations suivantes :

Modèle utilisé	$r^2$	a	b
Linaire	0,9959	128,01	
Affine	1	126,35	0,0005

La solution de concentration inconnue en chlorure de sodium est ensuite préparée pour une mesure au conductimètre. La valeur de  $\sigma$  obtenue est de  $0,783 \text{ mS.cm}^{-1}$ .

- Vérifier que la gamme d'étalonnage a été bien choisie.
- Déterminer la concentration en chlorure de sodium de cette solution.
- Il s'avère que cette solution est le résultat de la dilution de la vraie solution qui a été diluée 25 fois. Quelle est la concentration en chlorure de sodium de la solution initiale ?

#### 4. Dosage par retour en gamme

Il arrive parfois que la gamme étalon préparée ne convienne pas au dosage de la solution inconnue. Cela peut arriver, par exemple, lorsque la gamme a été préparée en étant adaptée aux consignes d'utilisation de l'appareil (solution dont la concentration est adaptée à l'appareil pour éviter la saturation) alors que la solution inconnue se trouve quant à elle trop concentrée pour être directement utilisée.

On travaille donc avec une gamme adaptée et avec une solution inconnue diluée.

Les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ont cette propriété de former des solutions très colorées à des concentrations relativement faibles. Une gamme étalon a été établie pour un ensemble de solutions de dichromate de potassium avec les valeurs d'absorbance mesurées qui sont les suivantes :

A	1,48	1,24	0,90	0,59	0,31
Concentration C en dichromate de potassium ( $\text{g.L}^{-1}$ )	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3

La solution à doser est une solution de dichromate de potassium de formule brute  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de concentration molaire à environ  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Montrer que cette solution est trop concentrée ( $M = 294,185 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

b. Montrer qu'il va falloir la diluer.

Cette solution diluée au 1/15 a donné une absorbance de 1,01.

c. Proposer un protocole pour réaliser cette dilution.

d. Déterminer la concentration de la solution diluée et de la solution initiale.

### 5. Dosage par retour en gamme à deux fioles

Une gamme d'étalonnage, élaborée à partir de solutions de permanganate de potassium de formule brute  $\text{KMnO}_4$ , a été réalisée afin de doser les ions  $\text{MnO}_4^-$  contenus dans une solution où leur concentration est estimée à  $7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  :

Absorbance A	0,2	0,6	1,0	1,4	1,8
Concentration C ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )	0,024	0,07	0,109	0,149	0,223

a. Montrer que la solution à doser n'est pas compatible avec la gamme réalisée.

b. Quelle devrait être la valeur de concentration adaptée de la solution à doser par rapport à la gamme d'étalonnage choisie ?

Une méthode proposée pour résoudre ce problème est la suivante : la solution initiale est incorporée dans deux fioles de 50 mL : à hauteur de 6 mL dans la première et de 10 mL dans la seconde. Les deux fioles sont préparées (on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise) puis les deux solutions sont ensuite passées au spectrophotomètre et les résultats suivants sont obtenus :

Solution n°	1	2
Volume de solution mère (mL)	6	10
Volume de la fiole (mL)	50	50
Absorbance	0,753	1,189

c. Déterminer la concentration molaire dans chaque fiole.

d. Déterminer la concentration molaire de la solution initiale fabriquée à partir de la solution n° 1 et de la solution n° 2.

Grâce à cette technique nous disposons à présent non pas d'une mais de deux mesures de la concentration que l'on cherche à déterminer avec précision. Si elles sont toutes les deux valables, il est alors possible de faire la moyenne de ces deux résultats et d'exprimer avec plus de confiance la valeur de la concentration de la solution initiale en ions permanganate...

## 6. Dosage à deux points

La méthode du dosage à deux points consiste à ne faire que deux solutions couvrant le domaine de dosage ciblé (une de concentration inférieure et l'autre de concentration supérieure à celle que l'on cherche) mais à passer plusieurs fois ces solutions au spectrophotomètre pour en mesurer l'absorbance afin d'éprouver la répétabilité et la linéarité des mesures.

On utilise donc deux solutions de nitrate de nickel de formule brute  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , l'une à  $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$  et l'autre à  $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ . Chacune d'elle est passée cinq fois au spectrophotomètre avec les résultats d'absorbance suivants :

	Absorbance				
Solution S1 à $0,006 \text{ mol/L}$	0,101	0,101	0,102	0,101	0,101
Solution S2 à $0,012 \text{ mol/L}$	0,200	0,201	0,202	0,200	0,202

La méthode à deux points valide la linéarité de l'appareil entre les deux points du domaine étudié, en s'appuyant sur la fiabilité de l'appareil à mesurer.

- Calculer la valeur moyenne des absorbances pour chaque solution.
- Calculer l'écart-type de chaque série de mesures.
- Faire le rapport entre l'écart-type et la valeur moyenne.
- Comparer la valeur obtenue en pourcentage à la valeur limite de 0,8 % choisie pour cette méthode.

La répétabilité de la mesure est validée si le rapport calculé (qui s'appelle un coefficient de variation) est inférieur à la valeur limite préconisée. Si cette répétabilité est validée pour les deux points, alors il sera possible de ne passer qu'une seule fois le contenu de la fiole pour une mesure au spectrophotomètre dans la gamme ainsi délimitée.

- Déterminer la concentration molaire puis massique d'une solution de nitrate de nickel dont l'absorbance mesurée est de 0,118.
- Est-ce un problème que la valeur ne soit pas au milieu de la gamme ?

### 7. Application à la détermination de lois expérimentales

Il est possible de modéliser mathématiquement un phénomène physique grâce aux mesures reliant une grandeur de contrainte à une grandeur de réponse. C'est le cas du dynamomètre auquel sont accrochées des masses de valeurs différentes (la contrainte), ce qui provoque pour chaque masse accrochée une élongation du ressort de longueur différente (la réponse). Les résultats obtenus permettent de relier la force  $T$  mesurée sur le dynamomètre à la longueur  $l$  de l'élongation selon une loi appelée loi de Hooke ( $T = k \times l$ ).

Dans cet exercice, il s'agit de vérifier qu'une loi mathématique relie la période des oscillations d'un ressort à la masse accrochée à celui-ci durant un régime stationnaire :

Masse m (g)	100	150	200	250	300
Période T (s)	0,327	0,393	0,449	0,498	0,543

Montrer qu'il existe une loi d'oscillation de la forme :  $T^2 = k \times m$ .

## Travaux dirigés n° 3 :

### Analyses par étalonnages chimiques

**Introduction / Description :** les méthodes chimiques d'étalonnage opposent une solution de concentration connue à une solution à doser (de concentration inconnue en une espèce particulière). Les deux solutions sont réactives l'une par rapport à l'autre (par l'intermédiaire de deux espèces chimiques), de manière quantitative et de cette réaction, il devient possible de déterminer la concentration de la solution à doser. Dès lors, le chimiste va disposer de différentes techniques et de différentes méthodes de dosage. Il devra vérifier la qualité de ses méthodes, la pureté de ses étalons et estimer la précision de ses mesures.

#### 1. Technique ou méthode ?

Afin de réaliser l'analyse du produit qui lui est confié, le chimiste analyste devra faire des choix selon les contraintes qui lui sont imposées. Choix de la méthode, de la technique, du procédé et du protocole.

Il est possible de lister les différentes méthodes puis les techniques que peut utiliser le chimiste pour déterminer la présence, la quantité et la concentration de l'espèce A dans le milieu considéré.

<b>Quelques méthodes d'analyse chimique</b>		
Volumétriques	Optiques	Électro-analytiques
Séparatives	Spectroscopiques	Gravimétriques

- a. Classer les dosages suivant dans l'une des catégories précédentes :
- Dosage colorimétrique d'une solution de soude,
  - Dosage pH-métrique d'une solution d'acide éthanóique,
  - Dosage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium,
  - Dosage potentiométrique d'une solution d'eau oxygénée,
  - Dosage par spectrophotométrie d'une solution de permanganate de potassium,
  - Dosage en retour d'une solution de chlorure de sodium,
  - Dosage colorimétrique d'une solution d'ions  $Pb^{2+}$ ,
  - Dosage par HPLC (Chromatographie en phase Liquide Haute Performance) du parabène,
  - Dosage par CPG (Chromatographie en phase Gazeuse) d'un mélange d'alcools,
  - Dosage par spectroscopie UV (Ultraviolet) de l'acide acétylsalicylique.