

|                 |         |               |               |           |
|-----------------|---------|---------------|---------------|-----------|
| Lycée(s)        | Général | Technologique | Professionnel |           |
| Niveau(x)       | CAP     | Seconde       | Première      | Terminale |
| Enseignement(s) | Commun  | De spécialité | Optionnel     |           |
| Physique-chimie |         |               |               |           |

## L'essentiel sur les techniques de dosage et le principe de l'extraction par solvant

Dans un premier temps, cette ressource décrit les concepts et les techniques de dosage abordés dans le cadre du module « Réaliser des analyses physicochimiques » en classe de terminale. Ces notions sont illustrées par des capsules vidéo. Dans un second temps, le principe d'extraction par solvant est explicité et suivi d'une étude sur l'optimisation de son rendement dans un souci de minimisation des rejets de solvant.

### Mots-clés

Dosage destructif ; dosage non-destructif ; titrage ; dosage par étalonnage ; conductimétrie ; colorimétrie ; pHmétrie ; extraction ; solvant ; miscibilité.

### Références aux programmes

**Groupe 5** et notions complémentaires dans le cadre de la préparation à la poursuite d'étude **groupements 3 et 4**.

**Module** : Réaliser des analyses physicochimiques

## Sommaire

|                                                   |          |
|---------------------------------------------------|----------|
| <b>Introduction</b>                               | <b>1</b> |
| <b>Contenus scientifiques</b>                     | <b>2</b> |
| • Techniques de dosage                            | 2        |
| • Dosages non-destructif                          | 2        |
| • Dosages destructifs                             | 3        |
| • L'extraction par solvant                        | 5        |
| • Les familles de solvant                         | 5        |
| • Principe de l'extraction et économie de solvant | 6        |
| <b>Sitographie</b>                                | <b>8</b> |

## Introduction

Le module « Réaliser des analyses physicochimiques » vise à initier les élèves aux techniques et aux procédés de dosage et d'extraction afin de choisir de manière

raisonnée une technique en fonction des espèces à analyser et de la précision recherchée tout en limitant la production de déchets.

## Contenus scientifiques

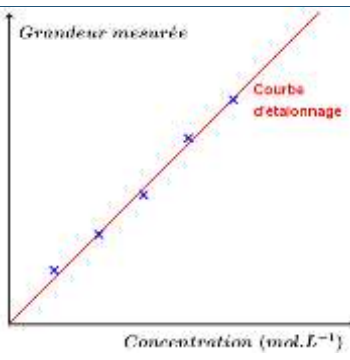
### Techniques de dosage

Un **dosage** permet de déterminer la quantité de matière et/ou la concentration en quantité de matière d'une espèce chimique en solution. Ce dosage peut être réalisé de manière non-destructive, c'est à dire par la mesure d'une grandeur physique dépendante de la concentration, ou de manière destructive, c'est à dire par le suivi d'une transformation chimique mettant en jeu l'espèce à doser. On parle alors de **titrage**.

### Dosages non-destructifs

Le **dosage non-destructif** ne fait pas intervenir de transformation chimique dans laquelle l'espèce à doser est mise en jeu. La solution dosée n'est donc pas modifiée après la mesure ce qui constitue un avantage car l'échantillon peut être récupéré en fin d'expérience limitant ainsi la quantité de déchets produits.

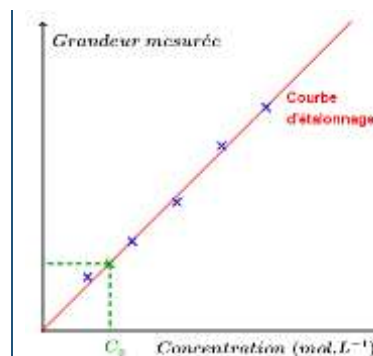
Ce type de dosage consiste à déterminer une concentration en quantité de matière d'une espèce chimique dans une solution en la comparant à des solutions étalons dont la concentration est connue, on parle alors de dosage par étalonnage. La comparaison s'appuie sur la mesure d'une grandeur physique dont la valeur dépend de la concentration de la solution. La méthode est similaire pour toutes les grandeurs physiques choisies.

|         | Description de l'étape                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Exemples de résultats obtenus                                                         |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Étape 1 | Choisir la technique de dosage non-destructif suivant la grandeur physique adaptée.<br>Mesurer la grandeur physique pour toutes les solutions étalons.                                                                                                                                                                                                       |  |
| Étape 2 | Réaliser la courbe d'étalonnage de la grandeur physique en fonction de la concentration en quantité de matière de l'espèce chimique étudiée.<br>Modéliser le nuage de points obtenu par le modèle mathématique qui convient. Le plus souvent, il s'agit d'une fonction affine dans le domaine judicieux des concentrations en quantité de matière utilisées. |  |

**Étape 3**

Mesurer la grandeur physique de la solution à doser.

Déterminer la concentration en quantité de matière  $C_0$  de la solution à doser à l'aide de la courbe d'étalonnage.



La concentration de la solution à doser doit se situer dans l'intervalle des concentrations des solutions étalons dont le nombre doit être maîtrisé afin de concilier précision et quantité de déchets. En effet, choisir un grand nombre de solutions étalons permet de limiter l'incertitude de mesure mais a un impact environnemental.

Suivant la grandeur physique mesurée, on distingue plusieurs méthodes de dosage non-destructif.

### Exemple de dosage non-destructif : dosage par étalonnage spectrophotométrique

Le [dosage par étalonnage spectrophotométrique](#) est utilisé pour les solutions colorées dans la gamme des longueurs d'onde visibles. Pour les faibles concentrations, on peut modéliser l'absorbance de ces solutions comme étant proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique colorée selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

avec  $A$  : absorbance,  
 $\varepsilon$  : coefficient d'absorption molaire de l'espèce chimique étudiée dépendant de la longueur d'onde et de la température (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  
 $C$  : concentration en quantité de matière (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  
 $l$  : épaisseur de la solution traversée par la lumière (en cm).

Pour un dosage où seule la concentration varie, la relation de Beer-Lambert devient :

$$A = k \cdot C$$

avec  $k$  : constante de proportionnalité (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Afin de réduire l'incertitude sur la mesure d'absorbance, il est judicieux de réaliser les mesures à une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption. Cette longueur d'onde est le plus souvent celle de la couleur complémentaire de la solution à doser.

### Dosages destructifs

Le **dosage destructif** est un titrage où se produit une transformation chimique modélisée par une réaction chimique entre l'espèce titrée et le réactif titrant. Il peut notamment s'agir de réactions acido-basique ou d'oxydoréduction. Le suivi du dosage par titrage se fait par colorimétrie, pH-métrie, conductimétrie, etc.

La transformation chimique modélisée par une réaction support du titrage doit être spécifique, totale et rapide.

La mise en place du protocole du titrage doit inclure la gestion des déchets et la toxicité des réactifs utilisés. Un compromis doit être recherché conciliant la précision de la méthode choisie, la sécurité de l'opérateur et le respect de l'environnement. L'aspect économique revêt également une grande importance dans le choix de la méthode utilisée.

Le suivi du titrage peut se faire suivant différentes méthodes.

### Titrage par suivi colorimétrique

Le [suivi d'une réaction de titrage par colorimétrie](#) est utilisé lorsqu'un changement de la coloration intervient au cours du dosage suite à la disparition de la substance titrée ou à la persistance de la substance titrante après l'équivalence. Lorsque les substances impliquées dans le dosage ne sont pas colorées on peut avoir recours à un indicateur coloré.

### Titrage par suivi conductimétrique

Le [suivi d'une réaction de titrage par conductimétrie](#) peut s'avérer utile chaque fois que les réactifs et produits de la réaction support du dosage sont des ions de conductivités spécifiques différentes. À l'équivalence, une cassure est observée sur la courbe donnant la conductivité en fonction du volume de substance titrante ajouté.

### Titrage par suivi pH-métrie

Le [suivi d'une réaction de titrage par pH-métrie](#) est utilisé dans le cas d'un titrage acido-basique :

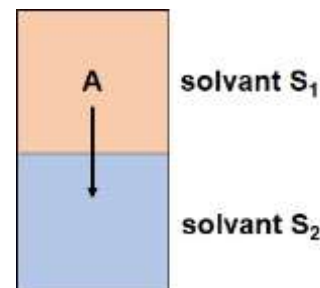
- à l'aide d'une électrode, on suit l'évolution du pH de la solution titrée en fonction du volume de la solution titrante ajoutée.
- un saut de pH plus ou moins prononcé est observé suivant la nature de l'acide et de la base mis en jeu.
- Le repérage du point d'équivalence du titrage s'effectue par la méthode des tangentes ou par le tracé de la dérivée de la fonction pH. Celui-ci présente un pic dont l'abscisse correspond au volume de la solution titrante ajoutée à l'équivalence.

Le titrage d'un acide faible ou d'une base faible peut donner lieu à une zone d'équivalence floue : la pente de la courbe obtenue aux alentours de la zone d'équivalence est faible, rendant imprécise la détermination du point d'équivalence. Dans cette situation et afin de pallier cette difficulté, les coordonnées du point de demi-équivalence peuvent être mises à profit. En effet le pH à la demi-équivalence est égal au  $pK_A$  (valeur caractéristique du couple acide-base objet du titrage).

## L'extraction par solvant

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une espèce chimique A d'un solvant ( $S_1$ ) dont elle est difficilement séparable à un autre ( $S_2$ ) dans lequel il sera plus simple de l'isoler.

Les deux solvants  $S_1$  et  $S_2$  doivent être non miscibles c'est-à-dire ils ne peuvent pas se mélanger, ils forment un mélange hétérogène : on observe alors 2 phases. Des tableaux de miscibilité entre solvants existent pour guider le choix de ceux-ci. Bien souvent, l'un des deux solvants est l'eau et constitue la **phase aqueuse**, l'autre est un solvant organique et constitue la **phase organique**.



L'espèce chimique à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction  $S_2$  que dans le solvant original  $S_1$ .

De plus, il doit être facile d'isoler l'espèce chimique A du solvant  $S_2$  (souvent par évaporation).

Le choix des solvants est primordial pour réaliser une bonne extraction et une réflexion sur leur utilisation modérée doit être menée afin de limiter leurs impacts environnementaux.

Si le but est de récupérer l'espèce chimique A dans le solvant  $S_2$ , on parle d'une **extraction**.

Dans certaines situations, l'espèce chimique A est considérée comme une impureté, l'objectif est alors de l'éliminer, on parle de **lavage**.

## Les familles de solvants

Il existe deux classes de solvants :

- les solvants **protiques** : certains atomes d'hydrogène sont acides et donc labiles, facilitant la dissolution de solutés par l'établissement de liaisons hydrogènes intermoléculaires avec ces solvants.
- les solvants **aprotiques**.

Pour caractériser ces solvants, il existe deux paramètres fondamentaux :

- la **constante diélectrique** ( $\epsilon$ )
- le **moment dipolaire** ( $\mu$ )

Les solvants aprotiques sont donc séparés en deux catégories :

- les solvants aprotiques **apolaires** ( $\epsilon$  et  $\mu$  sont faibles) et
- les solvants aprotiques **polaires** ( $\epsilon$  et  $\mu$  sont élevés).

Quant à eux, les solvants protiques sont par nature **polaires** ( $\epsilon$  et  $\mu$  sont très élevés).

Exemples de solvants courants.

| Solvants aprotiques polaires                                                                                                                  | Solvants protiques apolaires                                                                                                                                        | Solvants aprotiques polaires                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| diméthylsulfoxyde (DMSO), dichlorométhane, acétone, diméthylformamide (DMF), acétate d'éthyle ; acétonitrile, tétrahydrofurane (THF), dioxane | les alcanes comme l'hexane, le pentane, l'éther de pétrole, le cyclohexane ;<br>les aromatiques comme le benzène, le toluène ;<br>les éthers comme le diéthyl-ether | eau,<br>les alcools (comme par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol) ;<br>les acides carboxyliques comme par exemple l'acide acétique |

## Principe de l'extraction et économie de solvant

### Principe de l'extraction

La verrerie utilisée lors d'une extraction liquide-liquide est l'**ampoule à décantier**. On introduit le solvant d'extraction dans l'ampoule contenant préalablement la phase d'origine dans laquelle se trouve la substance à isoler. L'ampoule est bouchée (bouchon en plastique ou bouchon en verre rôdé et graissé), puis agitée vigoureusement en s'arrêtant fréquemment pour dégazer. Le bouchon est alors retiré et l'ampoule est placée sur un anneau pour la décantation. Les deux phases se séparent alors lentement par gravité. La phase contenant le solvant d'extraction et la substance à isoler est alors conservée. La phase contenant le solvant d'origine est alors extraite une seconde fois avec le solvant d'extraction et ainsi de suite.

Illustration du principe de l'extraction



Mélange aqueux diiode / sulfate de cuivre

Ajout de cyclohexane

Ajout du bouchon

Agitation



Dégazage



Décantation

Décantation  
sans bouchonAjout d'un  
erlenmeyerRécupération de  
la phase aqueuse  
contenant le  
sulfate de cuivreAjout d'un  
deuxième  
erlenmeyerRécupération de  
la phase  
organique  
contenant le  
diode

Mais comment savoir si une seule extraction est suffisante ou si plusieurs sont nécessaires ?

### Vers une économie de solvant

Il y a toujours intérêt à extraire plusieurs fois avec un petit volume plutôt qu'une seule fois avec un grand volume. En pratique, les opérations d'extractions sont souvent réalisées deux ou trois fois en minimisant les volumes de solvant d'extraction. Pour plusieurs raisons il est inutile de prendre une quantité trop élevée de solvant d'extraction :

- le coût du solvant lorsque celui-ci n'est pas l'eau ;
- la nécessité de l'éliminer par la suite par évaporation pour récupérer l'espèce chimique A ;
- le volume limité de l'ampoule à décanter ;
- l'effet sur l'environnement et les conséquences sur la santé.

Une réflexion sur les quantités de solvant d'extraction à utiliser peut donc être menée avec les élèves afin de minimiser la dangerosité, l'effet sur l'environnement et les conséquences sur la santé de l'utilisation des solvants.



## Sitographie

[Technique d'extraction et table de miscibilités des solvants](#) sur le site de l'Université de Sherbrooke

[Forces intermoléculaires](#) sur le site unisciel.fr

Données physico-chimiques sur les solvants : Handbook of Chemistry and Physics