

CHAP 18-POLY Contrôle de qualité par dosage

Objectifs : Qu'est ce qu'un dosage ? Comment contrôler la qualité d'un produit par dosage ?

Notions et contenus	Compétences exigibles
Dosages par étalonnage : - spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert - conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.	Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.
Dosages par titrage direct. Réaction support de titrage ; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.	Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité. Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.

Définition: Réaliser un dosage c'est déterminer, avec précision, la (ou la quantité de matière) d'une espèce chimique dissoute en solution.

1. Dosage par étalonnage

1.1 Principe

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution par à des solutions contenant la même espèce chimique, mais de concentrations Ces dernières sont appelées solutions et sont préparées par La comparaison porte sur une propriété caractéristique de l'espèce chimique à doser : couleur, absorbance, conductivité électrique, ...etc. Il s'agit d'une méthode de dosage non

1.2 Dosage avec un spectrophotomètre d'une espèce chimique coloré

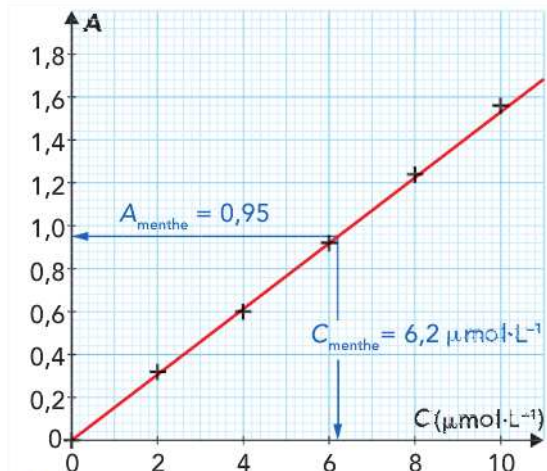
Loi de : l'absorbance A d'une espèce chimique colorée en solution diluée, mesurée à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce dans la solution.

A =

A sans unité ; C en mol.L⁻¹ ; k en L.mol⁻¹

La représentation graphique de est donc une et constitue la courbe

La mesure de l'absorbance de la solution à doser permet de déterminer la concentration de l'espèce chimique colorée dans la solution.



* Limite de la méthode : la solution colorée doit être suffisamment diluée (C < 10⁻² mol.L⁻¹) et le spectrophotomètre ne doit pas saturer.

Courbe d'étalonnage A = f(C) obtenue à 630 nm avec des solutions étalons de bleu patenté et détermination graphique de la concentration en bleu patenté dans un sirop de menthe.

1.3 Dosage avec un conductimètre d'une espèce chimique ionique

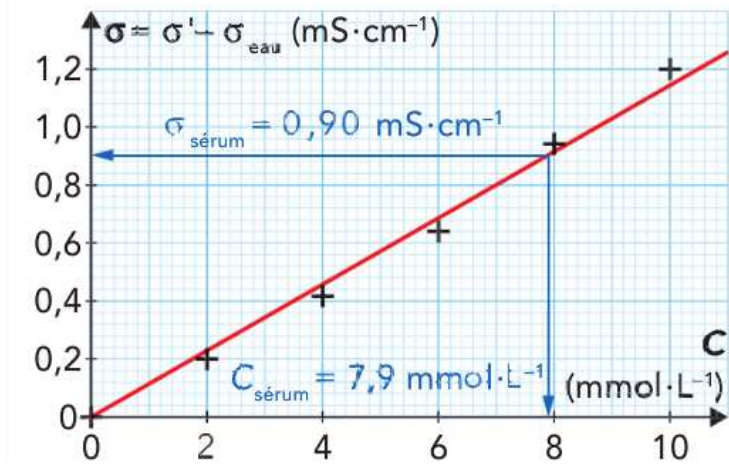
Loi de : la conductivité σ d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à la concentration molaire en soluté apporté C dans la solution.

$$\sigma = \dots\dots\dots$$

σ en $S \cdot m^{-1}$ (Siemens par mètre); C en $mol \cdot L^{-1}$; k en $S \cdot L^{-1} \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$

La représentation graphique deest donc une et constitue **la courbe**

La mesure de la conductivité de la solution à doser permet de déterminer la concentration de l'espèce ionique dissoute dans la solution.



**** Limites de la méthode :** la solution ionique doit être suffisamment diluée ($C < 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$) et ne doit contenir qu'un seul soluté ionique.

Courbe d'étalonnage $\sigma=f(C)$ obtenue avec des solutions étalons de chlorure de sodium et détermination graphique de la concentration en chlorure de sodium dans un sérum physiologique.

2. Dosage par titrage direct

Un dosage par titrage direct est une méthode permettant de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une solution qui **met en jeu une réaction chimique** appelée

La réaction support du titrage doit être

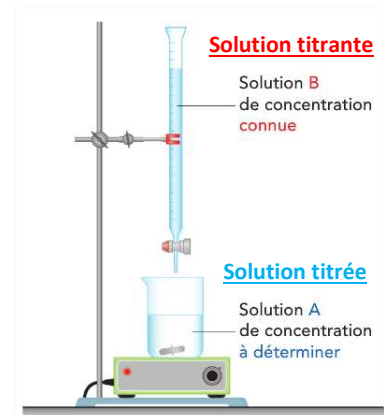
Il s'agit d'une **méthode de dosage** puisque la réaction chimique consomme l'espèce à doser.

Un titrage nécessite :

- Une **solution titrée** qui contient le réactif dont la **concentration** ou la quantité est
- Une **solution titrante** qui contient un réactif de **concentration**

En général, le réactif titré est placé danset la solution titrante dans(voir montage).

Le suivi du titrage peut être réalisé par conductimétrie, par pH-métrie, par colorimétrie...etc.



Doc. 4 Exemple de montage permettant de réaliser un titrage direct.

2.1 Equation de la réaction support du titrage

a) titrage d'un acide fort par une base forte

Le seul acide présent dans une solution d'acide fort est

De même, la seule base présente dans une solution de base forte est

L'équation de la réaction support du **titrage d'un acide fort par une base forte** est :

.....

Ex : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une sol. de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

b) titrage d'un acide faible par une base forte

L'équation de la réaction support du **titrage d'un acide faible HA par une base forte** est :

.....

Ex : titrage d'une solution d'acide acétique $CH_3COOH_{(aq)}$ par une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

c) titrage d'une base faible par un acide fort

L'équation de la réaction support du titrage d'une base faible B par un acide fort est :

Ex : titrage d'une solution d'ammoniac $NH_3(aq)$ par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$).

d) Cas général

L'équation de la réaction support du titrage d'une espèce A par une espèce titrante B est :

où a, b, c et d représentent les différents coefficients stœchiométriques.

Ex : l'équation de la réaction support du titrage d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$) s'écrit :

.....

2.2 Equivalence d'un titrage

Soit un titrage au cours duquel on introduit progressivement une solution contenant l'espèce titrante B dans une solution de volume V_A contenant l'espèce à titrée A.

Dans la première partie du titrage, l'espèce titrante ajoutée est entièrement consommée et la quantité de réactif titré diminue.

L'équivalence du titrage est l'instant précis où **le réactif titré est entièrement**

L'équivalence se produit **lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions**

.....

De cette relation on peut déduire la concentration C_A de l'espèce A présente dans la solution titrée en fonction de la concentration C_B de l'espèce B présente dans la solution titrante :

.....

où V_E encore appelé **le volume équivalent** est le volume de solution titrante qu'il faut ajouter à la solution titrée pour atteindre

2.3 Détermination de l'équivalence

a) titrage pH-métrique

Lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido- basique.

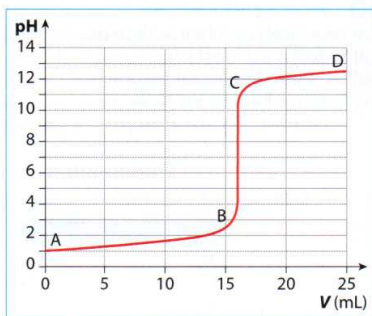
L'équivalence est repérée par une brusque variation du pH, appelée

La courbe de titrage $pH = f(V_{réactif\ ajouté})$ présente 3 parties.

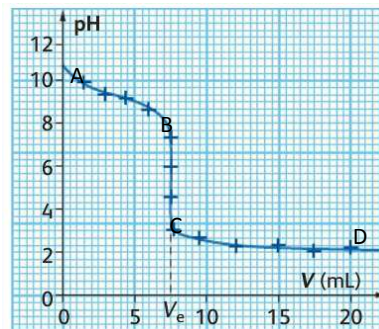
- Dans la partie AB, le réactif est en excès, le pH varie et est acide (basique) si l'espèce est acide (basique)
- Dans la partie BC, la variation de pH est : de pH. Le se situe dans cette partie de la courbe.

Il est nécessaire de « » **les mesures au voisinage du volume équivalent !**

- Dans la partie CD, le réactif est en excès, le pH varie peu et est basique (acide) si l'espèce est basique (acide).



17 La courbe de titrage d'un acide par une base.



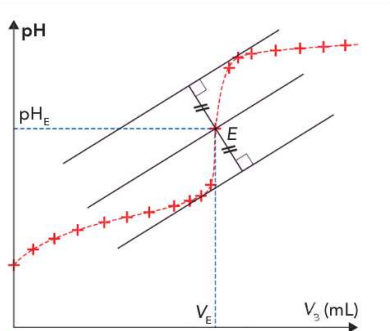
9 Courbe de titrage d'une base par un acide

L'équivalence correspond au point de la courbe $pH = f(V)$.

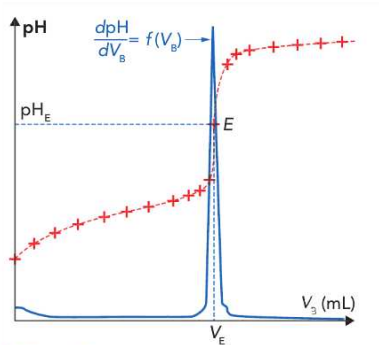
Il existe plusieurs techniques pour le déterminer.

➤ Méthode des parallèles

➤ Méthode de la courbe



Doc. 9 Détermination du point équivalent par la méthode des tangentes parallèles,



Doc. 10 Détermination du point équivalent par la méthode de la courbe dérivée (en bleu), pour le titrage réalisé

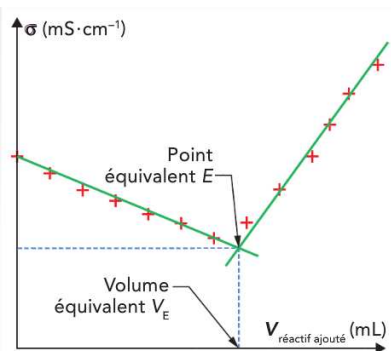
b) titrage conductimétrique

Lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des, on peut réaliser un titrage conductimétrique au cours duquel on suit l'évolution de la conductivité de la solution après chaque ajout de solution titrante.

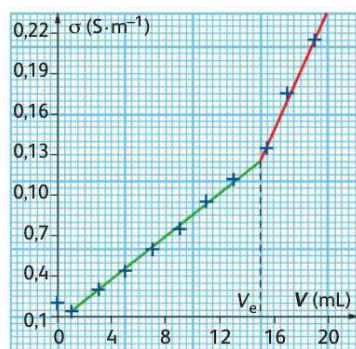
Si au cours du titrage conductimétrique, la est négligeable (le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit devant le volume initial de solution à titrer),

le graphe $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$ est constitué de deux droites.

Le de ces droites permet de repérer l'équivalence du titrage.



Doc. 6 Exemple de suivi conductimétrique d'un titrage et détermination du point équivalent E.



11 Courbe de titrage conductimétrique d'une solution d'acide éthanique par une solution d'hydroxyde de sodium.

Il de « resserrer » les mesures au voisinage du volume équivalent !

Interprétation du changement de pente

La conductivité dépend de tous les ions présents dans la solution, y compris les ions

Exemple du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une solution de soude

($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) dont l'équation support du titrage est : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O(l)$

$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = \dots\dots\dots$

$\sigma = \dots\dots\dots$

Avant l'équivalence :

$\sigma_{Cl^-} \dots\dots\dots$

$\sigma_{Na^+} \dots\dots\dots$

$\sigma_{H_3O^+} \dots\dots\dots$

$\lambda_{H_3O^+}$	$= 34,98 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{HO^-}	$= 19,86 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{Cl^-}	$= 7,63 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
λ_{Na^+}	$= 5,01 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Doc. 8 Conductivité ionique molaire de quelques ions.

σHO^-
 $\sigma\text{H}_3\text{O}^+$ plus fortement que σNa^+ car $\lambda\text{H}_3\text{O}^+ > \lambda\text{Na}^+$ donc globalement,
la conductivité σ La pente du graphe $\sigma = f(V)$ est

Après l'équivalence :

σCl^-
 σNa^+
 $\sigma\text{H}_3\text{O}^+$
 σHO^-
Globalement, la conductivité σ La pente du graphe $\sigma = f(V)$ est

c) Titrage colorimétrique ; indicateur de fin de réaction

- Lorsque le réactif titré, le réactif titrant ou un produit de la réaction est, on peut suivre l'évolution de la couleur de la solution et réaliser un titrage colorimétrique.

L'équivalence est repérée par le de la solution.

Exemple : titrage d'une solution incolore de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par une solution violette de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$).

Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- sont en, la solution est

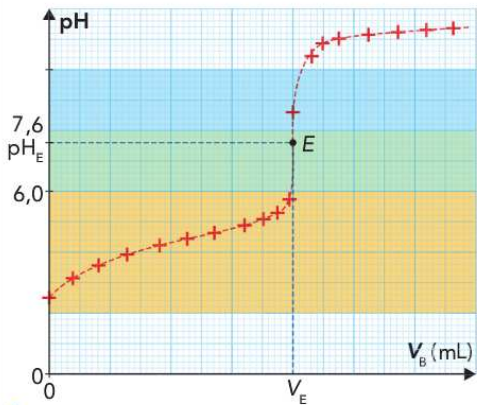
Après l'équivalence, les ions MnO_4^- sont en, la solution est

- Si aucune des espèces titrée, titrante ou produite n'est colorée, on peut ajouter à la solution un indicateur de fin de réaction càd une espèce quila couleur du milieu avant et après

L'équivalence est repérée par le **changement de couleur** de la solution.

Exemple : Les indicateurs colorés acido-basiques sont des indicateurs de fin de réaction.

Pour qu'un indicateur coloré soit utilisable lors d'un titrage acide-base, il faut que sa zone de virage soit comprise dans le saut de pH. Autrement dit, la zone de virage de l'indicateur coloré doitla valeur du pH à l'équivalence pH_E .



Doc. 14 Un indicateur coloré adapté, ici le bleu de bromothymol, permet de repérer l'équivalence du titrage acido-basique

Indicateur	IndH	Zone de virage	Ind ⁻	pK _a
Hélianthine	[Rouge]	3,1-4,4	[Jaune]	3,7
Vert de bromocrésol	[Jaune]	3,8-5,4	[Bleu]	4,7
Rouge de méthyle	[Rouge]	4,4-6,2	[Jaune]	5,2
Bleu de bromothymol	[Jaune]	6,0-7,6	[Bleu]	7,0
Phénolphaléine	[Incolore]	8,2-10	[Rose]	9,4

2.4 Résultats d'un titrage

Un titrage doit être réalisé avec beaucoup de soin. En effet, plusieurs sources d'erreurs peuvent avoir pour conséquence une **incertitude sur le résultat de la mesure**.

- incertitudes liées
- incertitudes liées
- incertitudes liées

La concentration de la solution titrée est déterminée avec un intervalletenant compte de l'ensemble des sources d'erreur et s'exprime avec un nombre deégal à celui de la donnée la moins