

CHAPITRE 20 : CONTRÔLES QUALITÉ PAR DOSAGE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Avril 2014

I. Dosages par étalonnage

1. Définition

- Doser par étalonnage une espèce chimique contenue dans une solution aqueuse consiste à déterminer la concentration en soluté apporté de cette espèce chimique en mesurant une grandeur physique de cette solution et en la comparant à une courbe d'étalonnage.
- La courbe d'étalonnage est une courbe montrant les variations de la grandeur physique en fonction de la concentration de la solution étudiée.

I. Dosages par étalonnage

2. Dosages par étalonnage d'une espèce colorée

- Si l'espèce à doser est colorée, on peut étudier sa concentration par **spectrophotométrie** en mesurant l'**absorbance** de la solution.
- Pour mener cette étude spectrophotométrique, on fait appel à la loi de Beer-Lambert liant l'absorbance d'une solution à la concentration de l'espèce colorée qui y est dissoute selon la relation

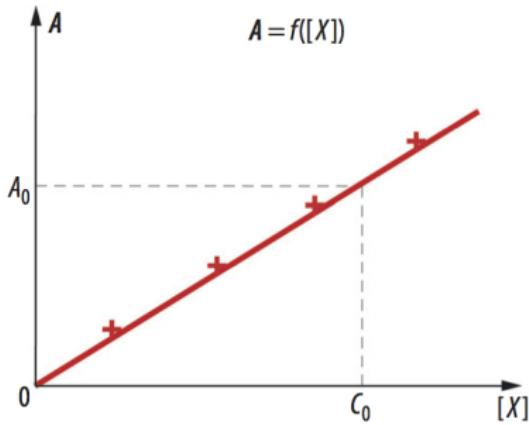
$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [X] \quad \text{où}$$

- ⇒ A : absorbance de la solution (sans unité)
- ⇒ ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce X en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- ⇒ ℓ : épaisseur de solution traversée en cm
- ⇒ $[X]$: concentration de l'espèce colorée X en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

I. Dosages par étalonnage

2. Dosages par étalonnage d'une espèce colorée

- Si les solutions sont diluées, alors la courbe d'étalonnage représentant $A = f([X])$ est une droite passant par l'origine du repère.
- La mesure de l'absorbance A_0 d'une solution contenant l'espèce colorée à une concentration inconnue c_0 permet, grâce à la courbe d'étalonnage où à son équation, de déterminer par lecture graphique ou calcul la concentration inconnue c_0 .



I. Dosages par étalonnage

3. Dosages par étalonnage d'une espèce ionique

- Si l'espèce à doser est ionique, on peut étudier sa concentration par conductimétrie en mesurant la conductivité de la solution.
- La conductivité σ d'une solution, exprimée en $S \cdot m^{-1}$ caractérise la capacité d'une solution à laisser passer le courant électrique : plus la concentration des ions est élevée dans une solution, plus la conductivité σ de la solution est grande.

I. Dosages par étalonnage

3. Dosages par étalonnage d'une espèce ionique

- Pour mener cette étude conductimétrique, on fait appel à la loi de Kohlrausch liant la conductivité d'une solution à la concentration de l'espèce ionique qui y est dissoute selon la relation

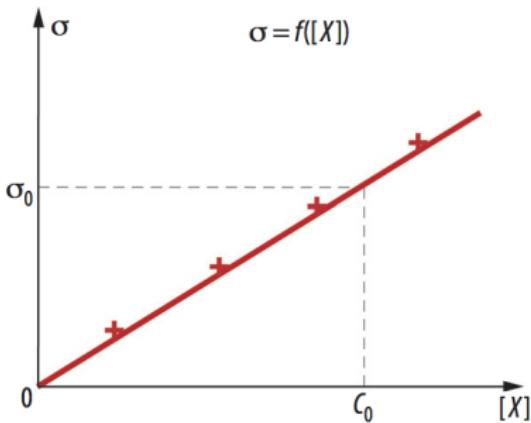
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i] \quad \text{où}$$

- σ : conductivité de la solution en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
- X_i : les différents ions présents dans la solution
- λ_i : conductivité ionique molaire de l'ion X_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $[X_i]$: concentration de l'espèce ionique X_i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- ATTENTION : $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

I. Dosages par étalonnage

3. Dosages par étalonnage d'une espèce ionique

- Si les solutions sont diluées, alors la courbe d'étalonnage représentant $\sigma = f([X])$ peut être une droite passant par l'origine du repère.
- La mesure de la conductivité σ_0 d'une solution contenant l'espèce ionique à une concentration inconnue c_0 permet, grâce à la courbe d'étalonnage où à son équation, de déterminer par lecture graphique ou calcul la concentration inconnue c_0 .



II. Dosages par titrage : généralités

1. Définition

- Doser par titrage une espèce chimique *A* en solution consiste à déterminer sa concentration en soluté apporté en la faisant réagir avec une quantité connue d'une autre espèce chimique *B*.
- La réaction chimique mise en jeu, appelée réaction support du titrage est unique, rapide et totale : $a A + b B \rightarrow c C + d D$
- L'espèce *A* de concentration inconnue est appelée espèce titrée et l'espèce *B* est appelée espèce titrante.

II. Dosages par titrage : généralités

2. Équivalence d'un titrage

- **Définition** : l'équivalence d'un titrage est le moment où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (ils sont tous deux entièrement consommés et on change de réactif limitant).
- À l'équivalence du titrage, on a donc la relation suivante :

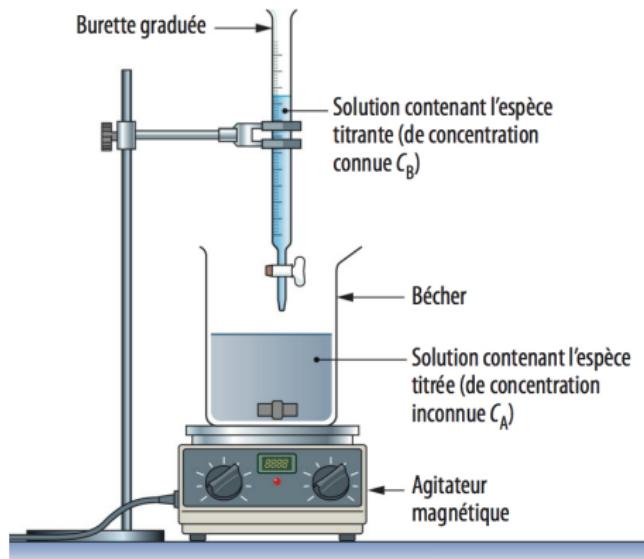
$$\boxed{\frac{n^0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}}$$

où $n^0(A) = C_A \cdot V_A$ est la quantité de matière initialement présente de l'espèce titrée et $n_E(B) = c_B \cdot V_{BE}$ est la quantité de matière de l'espèce titrante introduite à l'équivalence.

- L'espèce A de concentration inconnue est appelée espèce titrée et l'espèce B est appelée espèce titrante.
- Remarque : dans un titrage, l'espèce à doser est détruite alors qu'elle est intacte dans un dosage par étalonnage.

II. Dosages par titrage : généralités

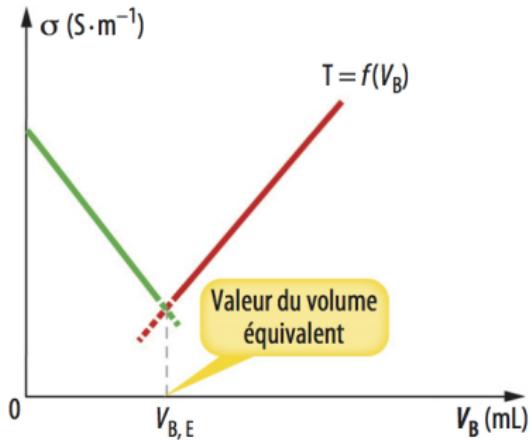
3. Montage d'un titrage



III. Dosages par titrage : techniques

1. Titrage conductimétrique

- Si la conductivité de la solution varie au cours de l'ajout de la solution titrante, il est possible d'effectuer un titrage conductimétrique en mesurant, au fur et à mesure du titrage, la conductivité σ de la solution.
- La courbe obtenue présente une rupture de coefficient directeur entre deux portions de droite dont l'intersection fournit le volume V_{BE} d'espèce titrante introduite à l'équivalence (voir exemple ci-dessous).



III. Dosages par titrage : techniques

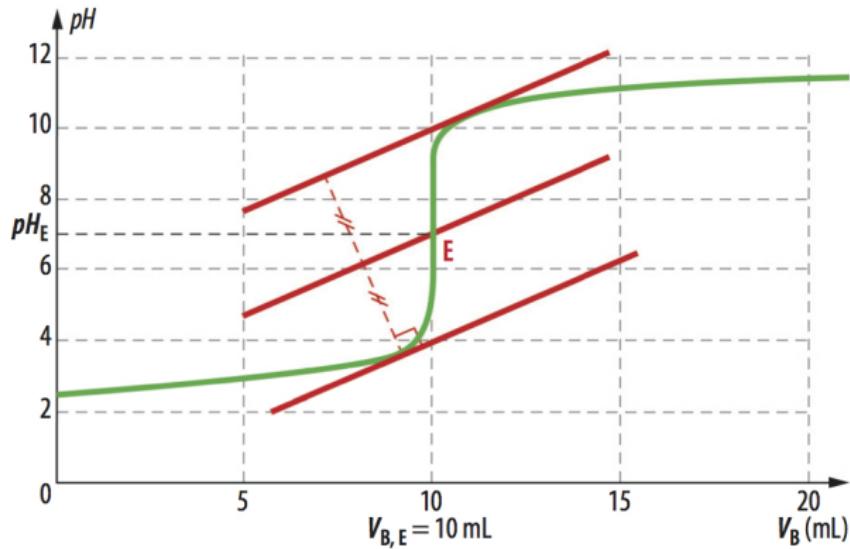
2. Titrage pH-métrique

- Si le pH de la solution varie au cours de l'ajout de la solution titrante, il est possible d'effectuer un titrage pH-métrique en mesurant, au fur et à mesure du titrage, le pH de la solution.
- À partir de la courbe $pH = f(V_B)$ obtenue, on peut déterminer le volume équivalent V_{BE} correspondant au saut de pH suivant deux méthodes différentes.

III. Dosages par titrage : techniques

2. Titrage pH-métrique

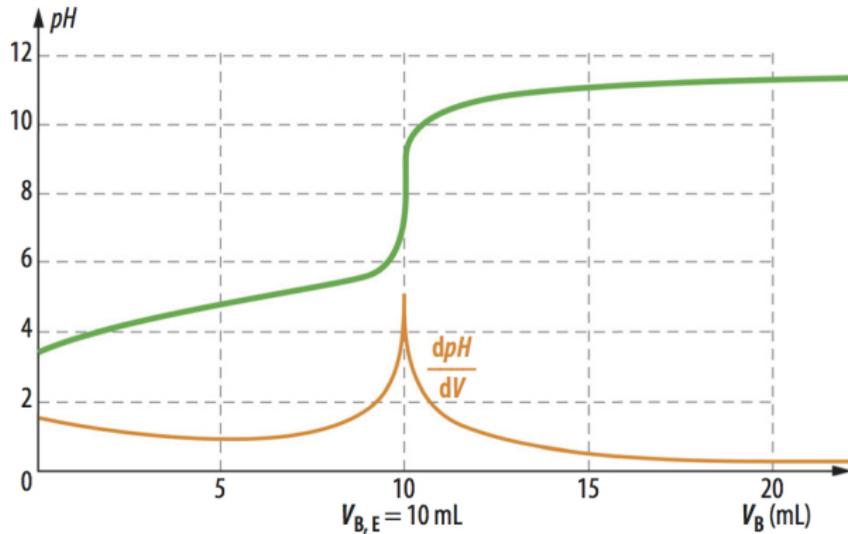
- ① Méthode des tangentes :



III. Dosages par titrage : techniques

2. Titrage pH-métrique

- ② Méthode de la fonction dérivée :



III. Dosages par titrage : techniques

3. Titrage colorimétrique

- Si l'un des réactifs titrés ou titrant est coloré, la couleur de la solution titrée change à l'équivalence qui est alors repérée par un changement de couleur.
- Si les réactifs ne sont pas colorés, on peut utiliser un indicateur coloré de fin de réaction qui donne une couleur différente à la solution avant et après l'équivalence.
- Les indicateurs colorés acido-basiques prennent une couleur différente selon le pH de la solution. Quelques gouttes suffisent pour repérer l'équivalence à condition que la zone de virage de l'indicateur coloré contienne le pH à l'équivalence.
- Remarque : il existe d'autres types d'indicateurs colorés (complexométriques ou d'oxydoréduction par exemple).

III. Dosages par titrage : techniques

3. Titrage colorimétrique

Indicateur coloré acido-basique	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Hélianthine	rouge	2,4-4,4 (orange)	jaune
Bleu de bromophénol	jaune	3,0-4,6 (vert)	bleu
Bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6 (vert)	bleu
Phénolphthaleïne	incolore	8,2-9,9 (rose)	rouge

Exemples d'indicateurs colorés acido-basiques

EXERCICES

PP478-481 n°15, 16, 22, 28 et 29