

## Contrôle de qualité par dosages

Dans le domaine de la santé, de l'environnement ou de l'agroalimentaire, le contrôle de la qualité des produits est effectué par des chimistes qui déterminent les concentrations des différentes espèces chimiques par dosages.

Réaliser un dosage, c'est déterminer, avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique dissoute en solution.

On distingue les dosages issus de méthodes comparatives (dosages par étalonnage) des dosages mettant en jeu une réaction chimique (dosages par titrage).

### 1 - Dosage par étalonnage

#### 1.1 - Principe

Les dosages par étalonnage sont des méthodes de comparaison : une solution dont une espèce chimique doit être dosée est comparée à des solutions contenant la même espèce chimique, mais de concentrations connues. Ces dernières sont appelées solutions étalons ; elles sont préparées par dilution.

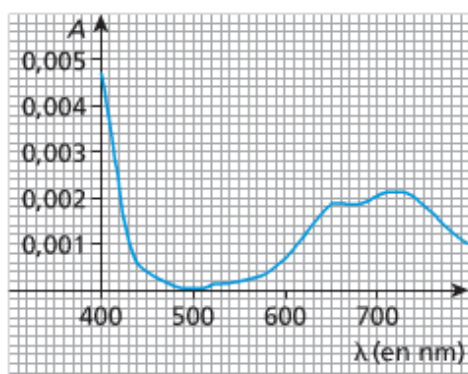
La comparaison porte sur une propriété physique caractéristique de l'espèce chimique à doser : sa couleur, son absorbance, etc.

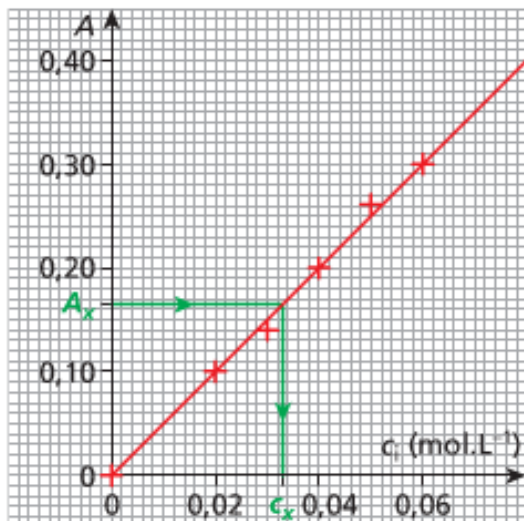
#### 1.2 - Dosages par étalonnage utilisant la spectrophotométrie

Selon la loi de Bert-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une solution, à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration du soluté coloré. La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce chimique colorée est donc une droite passant par l'origine.

**Comment tracer et utiliser une courbe d'étalonnage définie par  $A = f(C)$  pour doser une solution de chlorure de nickel ?**

1. Préparer une série de solutions étalons de chlorure de nickel à diverses concentrations.
2. Choisir la longueur d'onde de mesure de  $A$ . La meilleure précision est obtenue pour la longueur d'onde où l'absorbance est maximale. Ici,  $\lambda_{\max} = 720 \text{ nm}$ .
3. A cette longueur d'onde,
  - a. Faire le blanc : réglage à 0 de l'absorbance pour la cuve et le solvant utilisés.
  - b. Mesurer l'absorbance de chaque solution étalon dans les mêmes conditions
4. Reporter les valeurs d'absorbance correspondant à chaque concentration puis modéliser, le cas échéant, par une droite passant par l'origine (c'est la droite d'étalonnage).
5. Reporter l'absorbance  $A$  de la solution inconnue sur la droite d'étalonnage pour déterminer la concentration  $C_x$  ou utiliser l'équation issue de la modélisation de la droite d'étalonnage.





### 1.3 - Dosages par étalonnage utilisant la conductimétrie

Les solutions d'espèces chimiques possèdent une résistance électrique qui dépend de leur concentration ; cette propriété est à la base d'une technique appelée conductimétrie, que nous n'utiliserons ici que pour des solutions diluées (concentrations inférieures à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>).

#### 1.3.1 - Conductance

La conductance d'une solution, notée  $G$ , est l'inverse de sa résistance électrique  $R$ .

$$G = \frac{1}{R} \text{ exprimée en siemens (S) ou par ohm } (\Omega^{-1})$$

La conductance  $G$  se mesure à l'aide d'un appareil nommé conductimètre muni d'une cellule de mesure.

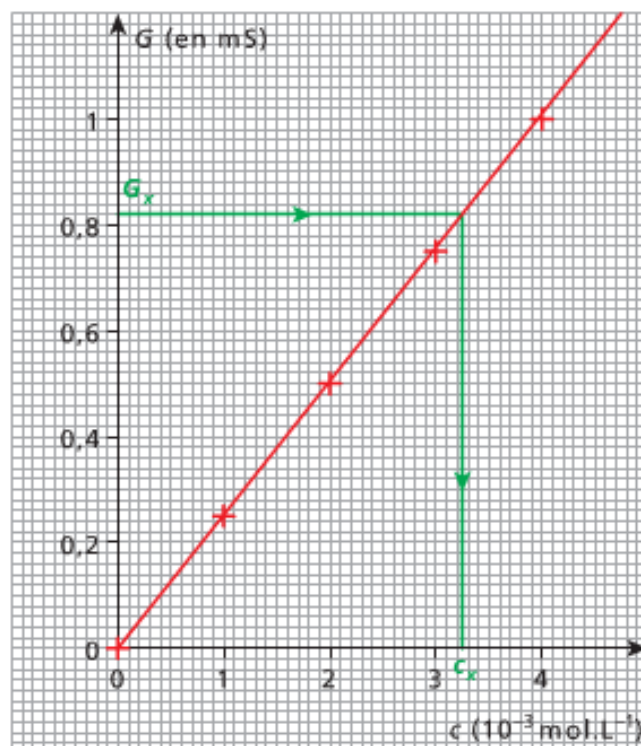
Pour un soluté ionique,  $G$  est proportionnelle à  $c$  :  $G = k.c$ .

Cette relation montre que les courbes d'étalonnage  $G = f(c)$  sont des droites passant par l'origine.

**Comment doser le chlorure de fer(II) dans un médicament ?**

- S'assurer que le chlorure de fer(II) est l'unique espèce chimique ionique contenue dans ce médicament.
- Préparer avec soin des solutions étalons par dilution d'une solution mère de chlorure de fer(II).
- Mesurer leurs conductances, reporter les valeurs correspondant à chaque concentration puis modéliser, le cas échéant, par une droite passant par l'origine.
- Mettre le médicament dans un volume connu de solution ( $V = 100,0$  mL) dont la conductance est mesurée dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons, soit  $G_x = 0,82$  mS.
- Déterminer alors, par lecture graphique simple, la concentration de la solution ( $c_x = 3,25 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>), puis déterminer la masse de chlorure de fer(II) dans le médicament.

$$m = n \times M = c \times V \times M(\text{FeCl}_2) = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$



### 1.3.2 – Conductivité d'une solution électrolytique

La conductance  $G$  dépend de la cellule conductimétrique utilisée pour la mesure et n'est donc pas une grandeur caractéristique d'une solution. En réalité, la conductance peut être écrite sous la forme d'un produit de deux facteurs,

$$G = k \times \sigma$$

où  $k$  est la contribution de la cellule et  $\sigma$  celle de la solution.  
Voyons cela plus précisément.

#### Constante de cellule $k$

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes métalliques identiques de surface  $S$  écartées d'une distance  $d$ ; entre les électrodes se trouve la solution étudiée. La conductance  $G$  est d'autant plus grande que la surface de contact  $S$  des électrodes avec la solution est grande et que ces dernières sont proches ( $d$  petit). En conséquence, on définit

$$k = \frac{S}{d} \text{ en mètres (m)}$$

#### Conductivité $\sigma$ de la solution : loi de Kohlrausch

La conductivité  $\sigma$  de la solution s'exprime en  $S.m^{-1}$ .

La façon dont une solution conduit le courant électrique est liée à la nature et à la concentration des ions qu'elle renferme. Ainsi,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times c_i$$

où  $\lambda_i$  est la conductivité molaire de l'ion  $i$ , exprimée en  $S.m^2.mol^{-1}$   
 $c_i$  est la concentration molaire de l'ion  $i$ , exprimée en  $mol.m^{-3}$ .

#### Calcul de la conductivité d'une solution ionique

On cherche à calculer la conductivité d'une solution contenant des quantités de matière d'ions  $Cl^-$  et  $K^+$  égales à  $n_1 = 2,00.10^{-3}$  mol et des quantités de matières d'ions  $HO^-$  et  $K^+$  égales à  $n_2 = 1,00.10^{-3}$  mol dans  $V = 1,0$  L d'eau pure.

- Calculer les concentrations de chaque ion dans le mélange

$$[Cl^-] = \frac{n_1}{V} = 2,0 \text{ mol}.m^{-3}$$

$$[HO^-] = \frac{n_2}{V} = 1,0 \text{ mol}.m^{-3}$$

$$[K^+] = \frac{n_1 + n_2}{V} = 3,0 \text{ mol}.m^{-3}$$

- Appliquer la loi de Kohlrausch

$$\sigma = \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{K^+} \cdot [K^+] + \lambda_{HO^-} \cdot [HO^-]$$

A.N. :  $\sigma = 0,057 \text{ S}.m^{-1}$

Ion	$\lambda_i (S.m^2.mol^{-1})$
$Al^{3+} (aq)$	$18,3.10^{-3}$
$H^+ (aq)$	$35,0.10^{-3}$
$K^+ (aq)$	$7,3.10^{-3}$
$Li^+ (aq)$	$3,9.10^{-3}$
$Mg^{2+} (aq)$	$10,6.10^{-3}$
$Na^+ (aq)$	$5,0.10^{-3}$
$Cl^- (aq)$	$7,6.10^{-3}$
$HO^- (aq)$	$19,8.10^{-3}$
$I^- (aq)$	$7,7.10^{-3}$
$NO_3^- (aq)$	$7,1.10^{-3}$
$SO_4^{2-} (aq)$	$16,0.10^{-3}$

## 2 - Dosage par titrage direct

### 2.1 - Principe du titrage direct

Un titrage est une méthode de détermination d'une quantité de matière ou d'une concentration inconnue qui met en jeu une réaction chimique appelée réaction support du titrage.

Cette réaction doit être totale, rapide et unique.

Le titrage implique

- Une solution titrée, qui contient le réactif dont la concentration est à déterminer
- Une solution titrante, qui contient un réactif de concentration connue et qui s'ajoute généralement à la burette graduée

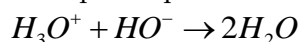
Astuce : pensez à l'emploi du participe présent (actif) et du participe passé...

**Comment établir la réaction support d'un titrage ?**

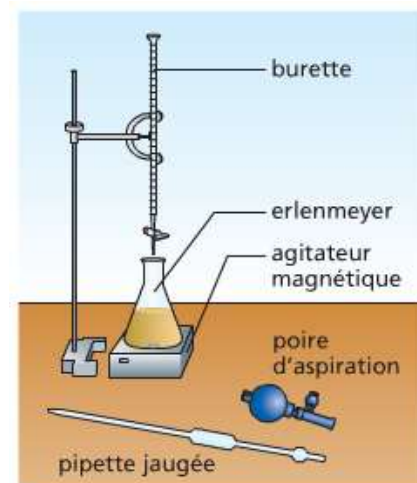
**PROTOCOLE**

- Prélever, avec une pipette jaugée,  $V_A = 10,0$  mL d'acide chlorhydrique de concentration  $c_A$  et l'introduire dans un erlenmeyer avec un barreau magnétique. Introduire quelques gouttes de bleu de bromothymol, l'indicateur coloré.
- Remplir une burette graduée avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 2,50$  mol.L<sup>-1</sup>. Ajuster la hauteur du liquide au zéro.
- Tout en agitant, ajouter goutte à goutte la solution de la burette dans l'erlenmeyer jusqu'au brusque changement de couleur. Noter  $V_E$  le volume de solution ajouté.

Pour trouver la réaction support du titrage, il faut identifier le type de réaction. Ici, c'est une réaction acide base entre la solution titrante d'hydroxyde de sodium (dont la concentration est donnée) et l'acide chlorhydrique (dont la concentration est à déterminer). Les ions contenus dans la première solution sont  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  ; dans la seconde,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . La seule réaction possible entre ces ions a pour équation



C'est l'équation de la réaction support du titrage.



**2.2 - Volume à l'équivalence**

Le volume à l'équivalence ou volume équivalent est le volume de solution titrante qu'il faut ajouter à la solution titrée pour que le réactif titrant et le réactif titré soient dans les proportions stœchiométriques dictées par l'équation support du titrage.

**Comment calculer la concentration d'une solution titrée ?**

Reprenons l'exemple de la solution titrée de l'application précédente.

Lors du titrage, le changement de couleur de l'indicateur coloré permet de repérer l'équivalence pour un volume  $V_E = 12,6$  mL.

La stœchiométrie de la réaction de titrage indique qu'un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  réagit avec un ion  $\text{HO}^-$ . A l'équivalence, les quantités de matière ayant réagi sont donc telles que

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ini}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$$

Ainsi,

$$C_A V_A = C_B V_E$$

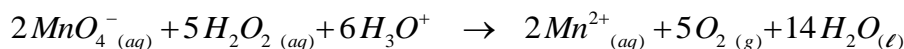
On en déduit

$$C_A = \frac{C_B \times V_E}{V_A} = \frac{2,48 \cdot 10^{-2} \times 12,6 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 3,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration du réactif titré est ainsi déterminée.

### 2.3 – Stœchiométrie d'un titrage

Dans certains cas, la stœchiométrie de la réaction support du titrage n'est pas de 1 pour 1 : c'est le cas, par exemple, du titrage de l'eau oxygénée de concentration inconnue par les ions permanganate de concentration connue.



Dans ce cas, la stœchiométrie de l'équation du titrage doit être prise en compte. Deux méthodes sont possibles : dresser un tableau d'avancement ou raisonner par proportions stœchiométriques.

#### a) Le raisonnement par proportions stœchiométriques

Dans le cas précédent, les coefficients stœchiométriques de l'équation indiquent qu'avec la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène présent dans le prélèvement  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_i$ , la quantité d'ions permanganate à verser pour atteindre l'équivalence est  $n(\text{MnO}_4^-)_E = \frac{2}{5} \times n(\text{H}_2\text{O}_2)_i$ .

#### b) La méthode du tableau d'avancement

équation de la réaction		$2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 14\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 5\text{O}_2 (\text{g})$					
état du système	avancement	$n(\text{MnO}_4^-)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{Mn}^{2+})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$
état initial	$x = 0$	$n(\text{MnO}_4^-)_E$	excès	$n(\text{H}_2\text{O}_2)_i$	0	solvant	0
état intermédiaire	$x$	$n(\text{MnO}_4^-)_E - 2x$		$n(\text{H}_2\text{O}_2)_i - 5x$	$2x$		$5x$
état final	$x = x_E$	$n(\text{MnO}_4^-)_E - 2x_E$		$n(\text{H}_2\text{O}_2)_i - 5x_E$	$2x_E$		$5x_E$

A l'équivalence, nous écrivons que les deux réactifs sont limitant :

$$n(\text{MnO}_4^-)_E - 2x_E = n(\text{H}_2\text{O}_2)_i - 5x_E = 0$$

ce qui permet d'en déduire la relation d'équivalence,

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)_E}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_i}{5}$$

Ainsi,

$$\frac{C_{\text{connue}} \times V_E}{2} = \frac{C_? \times V}{5} \quad \text{d'où} \quad C_? = \frac{5 \times C_{\text{connue}} \times V_E}{2 \times V}$$

## 3 – Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?

### 3.1 – Titrage par suivi pH-métrique

Le titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.

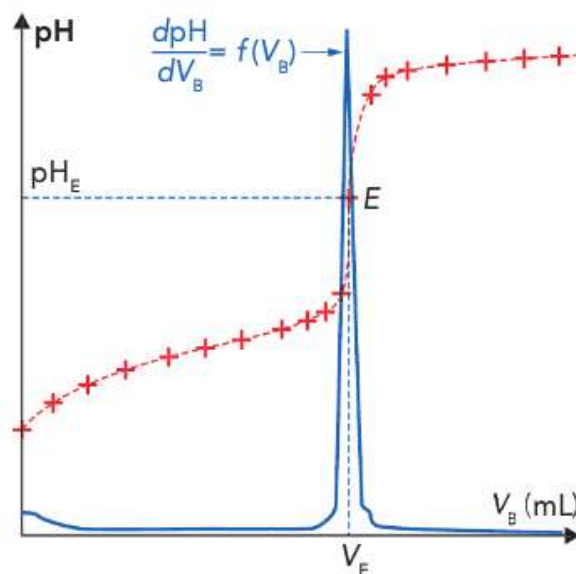
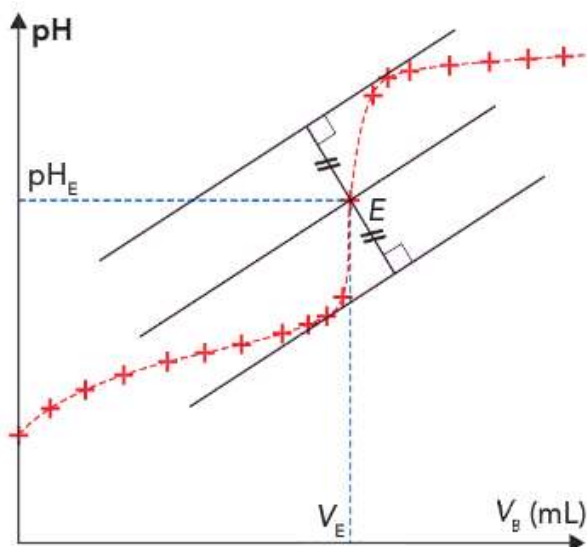
Lors du titrage, c'est la brusque variation (ou saut) de pH qui permet de repérer l'équivalence. Pour ce faire, on utilise généralement deux méthodes,

- la méthode des tangentes parallèles (géométrie du point d'inflexion)

On trace deux tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ , parallèles entre elles et de part et d'autre du saut de pH ; on trace ensuite la parallèle équidistante à ces deux premières : cette droite coupe la courbe au point équivalent.

- la méthode de la courbe dérivée (basée sur la variation fonctionnelle)

A partir des points expérimentaux, on trace la courbe donnant  $\frac{dpH}{dV_{\text{versé}}} = f(V_{\text{versé}})$  ; cette courbe présente un extrémum franc pour l'abscisse correspondant au volume équivalent.

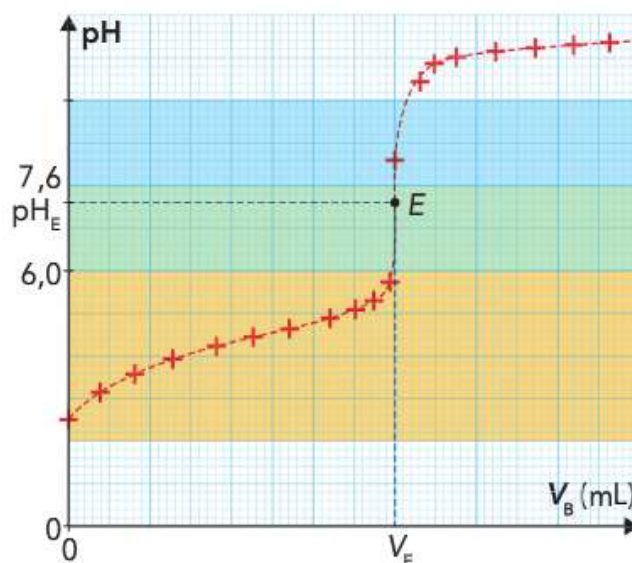


### 3.2 – Titrage colorimétrique

Lors d'un dosage colorimétrique, un changement de couleur du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence. Ce repérage peut être facilité par l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

Par exemple, le dosage du diiode (brun en solution aqueuse) peut être envisagé par titrage colorimétrique à partir du thiosulfate de sodium (incolore) : à l'équivalence, la couleur du diiode disparaît. Le repérage peut être facilité par l'ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon, bleu en présence de diiode.

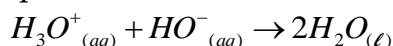
Pour les réactions acido-basiques, il existe également des indicateurs colorés acido-basiques : il s'agit d'un couple acide-base dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. Si la zone pH de virage de l'indicateur contient la valeur du pH à l'équivalence  $pH_E$ , il peut être utilisé comme indicateur d'équivalence. Ci-contre, les couleurs du bleu de bromothymol et la courbe d'un titrage pour lequel le BBT serait adapté.



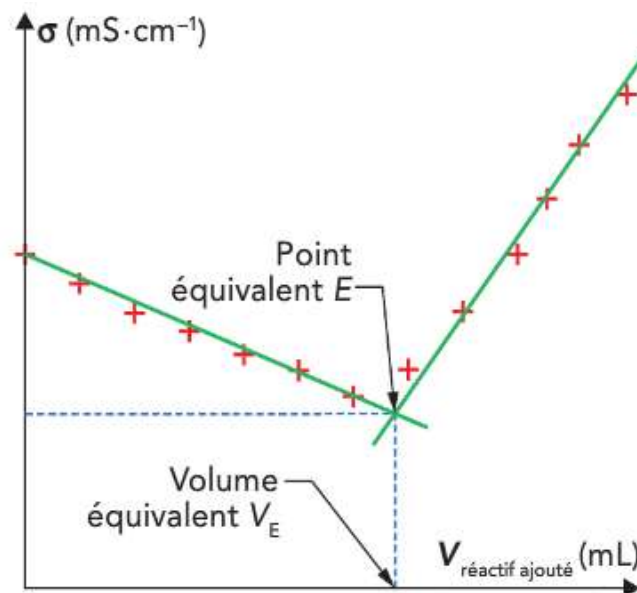
### 3.3 – Titrage conductimétrique

Le titrage conductimétrique peut être envisagé lorsque la réaction support fait intervenir des ions. Il est par exemple utilisé dans le titrage des ions présents dans les eaux de boisson.

C'est par exemple le cas pour une réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse,



Lorsque la dilution du milieu réactionnel est négligeable, la courbe représentative de  $\sigma = f(V_{\text{versé}})$  est constituée de deux droites qui se coupent au point équivalent. Pour négliger cet effet, on peut par exemple ajouter un grand volume d'eau distillée au titré avant le titrage.



#### Pourquoi 2 droites ?

Prenons l'exemple du titrage d'une solution de soude (ou hydroxyde de sodium  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ) par une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ).

A tout moment du dosage, la conductivité du mélange réactionnel est donnée par la loi de Kohlrausch en tenant compte de tous les ions présents, ici

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{HO^-} \cdot [HO^-]$$

#### Avant l'équivalence

Ion	concentration	Commentaire
$H_3O^+_{(aq)}$	0	Sitôt ajouté, sitôt consommé
$Cl^-_{(aq)}$	$\nearrow$	Ajouté avec le titrant
$Na^+_{(aq)}$	=	Spectateur présent dès le début
$HO^-_{(aq)}$	$\searrow$	Consommé à chaque ajout de titrant

Deux contributions à  $\sigma$  se confrontent, mais la très forte conductivité des ions  $HO^-$  comparée à celle de  $Cl^-$  provoque une diminution globale de la conductivité de la solution : la pente de la droite est alors négative.

#### Après l'équivalence

Ion	concentration	Commentaire
$H_3O^+_{(aq)}$	$\nearrow$	N'est plus consommé
$Cl^-_{(aq)}$	$\nearrow$	Ajouté avec le titrant
$Na^+_{(aq)}$	=	Spectateur présent dès le début
$HO^-_{(aq)}$	0	A été totalement consommé à l'équivalence

Ici, l'augmentation de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  provoque une augmentation de la conductivité : la pente est positive, et plus grande encore qu'avant l'équivalence (les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont une conductivité molaire très élevée).

### 3.4 - Précision du titrage

Lors d'un titrage, l'incertitude sur le résultat est liée à plusieurs sources d'erreurs,

- liées aux manipulations : ajustements aux traits de jauge, lecture des volumes, etc.
- liées à la méthode employée : lecture graphique, détermination de  $V_E$ , concentration de la solution titrante, etc.
- liées à la verrerie : chacune a sa tolérance ( $\pm 0,02$  mL sur une pipette jaugée classique,  $\pm 0,05$  mL sur une burette graduée).

La présentation du résultat doit être réfléchie.