

Contrôle de la qualité par dosage

Introduction :

Le contrôle de la qualité par le dosage sera traité dans ce cours. Dans une première partie, nous définirons les dosages. Puis, dans une seconde partie, nous étudierons deux types de dosages, à savoir le dosage par étalonnage et par titrage direct.

1 | Principe du dosage



Définition

Dosage :

Le but du dosage est de déterminer à un instant donné la concentration de l'espèce considérée.

Il existe deux types de dosage :

- 1 Les dosages reposant sur une **méthode physique**. Ils ne sont pas **perturbatifs** et ils permettent un suivi en continu d'un paramètre macroscopique (**pH**, **conductance**, **température**, **pression**, **couleur**).
→ Il est possible d'utiliser ces méthodes lorsque certaines grandeurs physiques mesurables dans le milieu réactionnel dépendent de la concentration de certaines espèces présentes. Ces méthodes sont la **pH-métrie**, la **conductimétrie** et la **spectrophotométrie**.
- 2 Les dosages reposant sur une **méthode chimique**. On les appelle **titrages**, ils sont **perturbatifs**.
Ces dosages consistent à prélever des échantillons du mélange réactionnel à intervalle de temps réguliers et à noyer le volume prélevé dans de l'eau glacée afin de stopper la réaction : c'est la **trempe**. On dose l'un des participants à la réaction et on en déduit l'avancement à un instant t .
C'est une méthode perturbative car elle nécessite un grand volume réactionnel initial et les échantillons sont sacrifiés.

2 | Dosage par étalonnage

a. Principe



Définition

Principe du dosage par étalonnage :

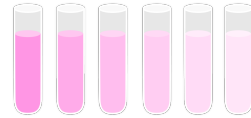
Lors d'un **dosage par étalonnage**, on compare la donnée physique étudiée à celles de solutions étalons de la même espèce.

→ Ces grandeurs sont **l'absorbance** et la **conductivité**.



Exemple

Le dosage du plomb dans le sang de victimes d'empoisonnement est effectué par étalonnage.



b. Spectrophotométrie



Définition

Absorbance :

L'absorbance A d'une solution est une grandeur sans unité, proportionnelle à la concentration molaire de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière (entre 200 nm et 780 nm).

C'est la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = k \cdot c$$

- k est le coefficient de proportionnalité en $L \cdot \text{mol}^{-1}$
 - c la concentration en $\text{mol} \cdot L^{-1}$.
- C'est une **grandeur additive**, il vaut donc mieux qu'il n'y ait qu'une espèce colorée.

c. Conductimétrie

La conductivité σ d'un ion en solution est sa capacité à conduire le courant électrique en solution. Elle dépend de la nature de l'ion, de la température et de la concentration : $\sigma = \lambda \times c$

$$\sigma \text{ en } S \cdot m^{-1}$$

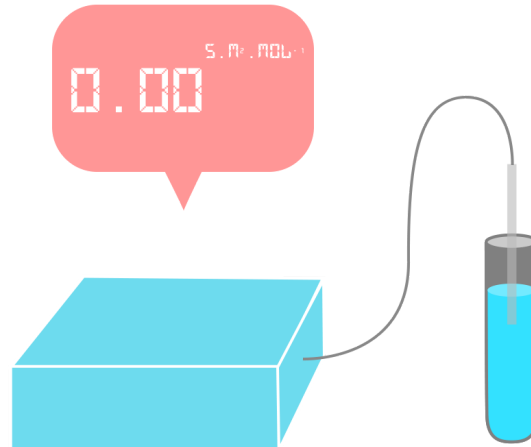


Attention

c en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

λ conductivité molaire ionique de l'ion qui dépend de la température $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

→ Elle se mesure à l'aide d'un conductimètre étalonné.



Une autre grandeur utile est celle de la conductance G qui est proportionnelle à la conductivité : $G = k \times \sigma$, où k est en m et dépend de la cellule de mesure.

→ En solution, il n'existe pas qu'une espèce ionique.



Définition

Conductivité additive :

La conductivité est **additive**, ainsi, la conductivité de la solution est la somme des conductivités des ions qui la compose selon la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma_{sol} = \sigma_{ion1} + \sigma_{ion2} + \dots = \sum \sigma_i = \sum \sigma_i \times c_i$$

3 | Titrage direct

a.

Réaction support



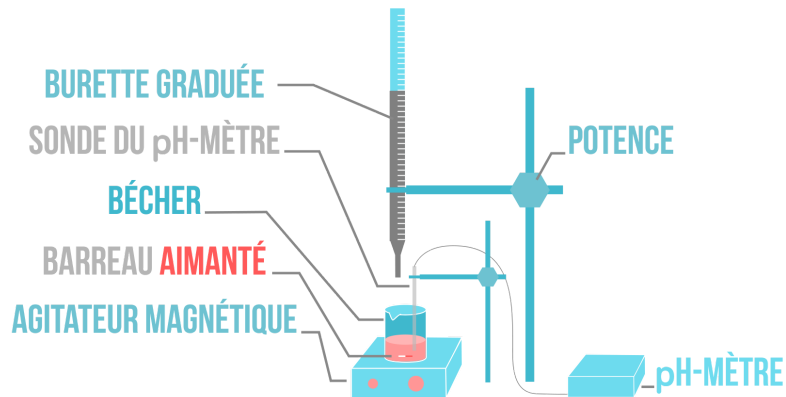
Définition

Titration :

Le but d'un **titrage** est de doser une espèce chimique en solution par l'intermédiaire d'une (dosage direct) ou deux (dosage retour) réactions chimiques.

L'espèce dosée de concentration inconnue s'appelle espèce titrée, on la dose à l'aide d'une espèce chimique de concentration connue appelée **espèce titrante**.

 Exemple



Voici l'exemple d'un titrage pH-métrique. L'espèce titrante est dans la burette graduée, il est donc possible de calculer avec précision la quantité introduite. L'espèce titrée est dans le bécher avec les dispositifs servant à doser.

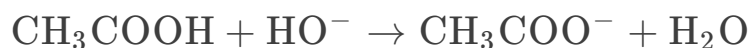
 Définition

Réaction support :

Dans un titrage direct, la réaction chimique qui se déroule entre le réactif titrant et titré est appelé réaction support du titrage.

 Exemple

Par exemple, pour doser le taux d'acide éthanoïque dans le vinaigre, on effectue un dosage par de l'hydroxyde de sodium, NaOH. La réaction support du dosage est :



 À retenir

Pour être bien **adaptée**, une réaction de titrage doit être **rapide, totale** et **spécifique** de l'espèce à doser.

b. Équivalence

 Définition

Équivalence :

L'équivalence est l'état final d'un titrage : les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. Il n'y a plus de réactif titré. Il y a un changement de réactif limitant.

Pour une réaction de type $aA + bB \rightarrow cC + \dots$

Soit A le réactif titrant et B le réactif titré on a alors :

$$\frac{C_a \times V_{\text{éq}}}{a} = \frac{C_b \times V_b}{b}$$

→ D'où l'intérêt de bien définir la réaction support.

→ $V_{\text{éq}}$ est le **volume équivalent**, c'est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.

c. Repérage de l'équivalence



À retenir

On repère l'équivalence au changement de réactif limitant, il existe donc plusieurs méthodes pour la repérer.

- 1 **Colorimétrie** : Si l'un des réactifs est coloré, la **disparition** de la couleur pour l'espèce titrée, ou sa **persistance** pour l'espèce titrante, indique **l'équivalence**.



Exemple

- si on dose du permanganate de potassium, violet, la disparition de la couleur indique l'équivalence ;
- si on dose par du permanganate de potassium la persistance de la couleur indique l'équivalence.

Si aucune espèce n'est colorée, on peut rajouter une espèce colorée comme un **indicateur coloré** qui sera **sensible au pH** et **changera de couleur** lorsque l'on atteindra l'équivalence : il faut donc que la **zone de virage**, de changement de couleur, comprenne le pH à l'équivalence.

Voici des indicateurs colorés usuels :



Exemple

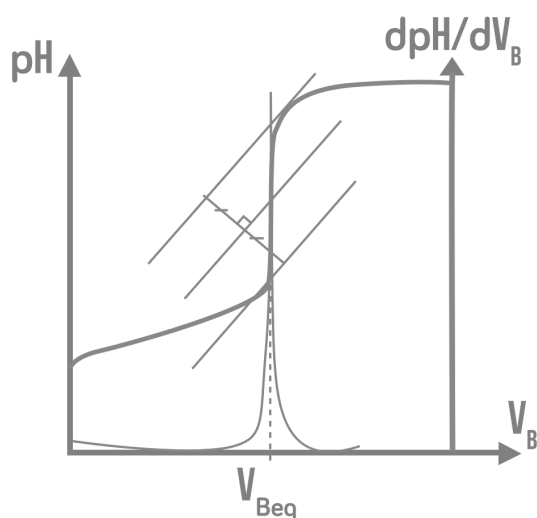
Indicateurs	Acide	pK_a du couple	Basique
BBT : Bleu de bromothymol	Jaune	7,3 (Vert)	Bleu
Phénolphthaléine	Incolore	9,5	Rose
Hélianthine	Rouge	3,5 (Orange)	Jaune

pH-métrie : Si la réaction support est une [réaction acido-basique](#), on va suivre l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante ajouté.

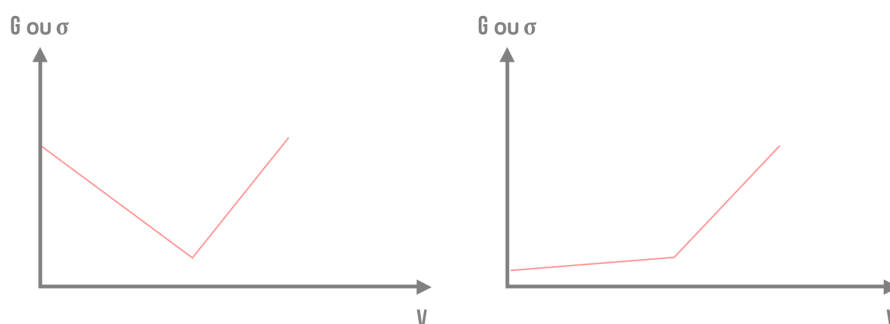
On observe sur la courbe un très fort saut de pH qui correspond à l'équivalence.

Pour repérer précisément le volume équivalent, on utilise la **méthode des tangentes** ou la **méthode de la dérivée**.

- Pour la **méthode des dérivées**, on utilise la courbe dpH/dV_B qui correspond au point d'inflexion.
- La **méthode des tangentes** : il faut tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du point d'inflexion. La droite équidistante et parallèle aux deux précédentes coupe la courbe en un point dont l'abscisse permet de repérer le volume équivalent.



- 5 **Conductimétrie** : De même que pour la pH-métrie, on suit l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution titrante ajouté.



- On obtient des courbes de ce type composé de deux droites. Le **point d'intersection** de ces droites est le volume équivalent.

