

# Contrôle de la qualité par dosage

Qu'est-ce qu'un dosage ?

Comment contrôler la qualité d'un produit par dosage ?

Réaliser un **dosage** c'est déterminer la concentration avec précision d'une espèce chimique dissoute en solution.

## 1) Qu'est-ce qu'un dosage par étalonnage ?

### 1) Dosage par étalonnage

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons.

Cette grandeur physique peut être l'absorbance, la conductivité électrique ... La détermination de la concentration se fait soit par lecture graphique de la courbe d'étalonnage soit par calcul à partir de l'équation modélisant le graphe. Cette méthode ne met pas en jeu de réaction chimique, elle est non destructive.

→ T.P. : Dosage par étalonnage

## 2) Dosage avec un spectrophotomètre

Doser une espèce chimique par étalonnage avec un spectrophotomètre consiste à déterminer la concentration de cette espèce chimique en comparant son absorbance à l'absorbance de solutions étalon de concentrations connues. Les étapes à suivre :

On prépare les solutions étalons par dilution à partir d'une solution mère de concentration connue.

On mesure l'absorbance des solutions étalon.

On trace la courbe d'étalonnage :  $A = f(C)$

On mesure l'absorbance de l'espèce chimique dans la solution.

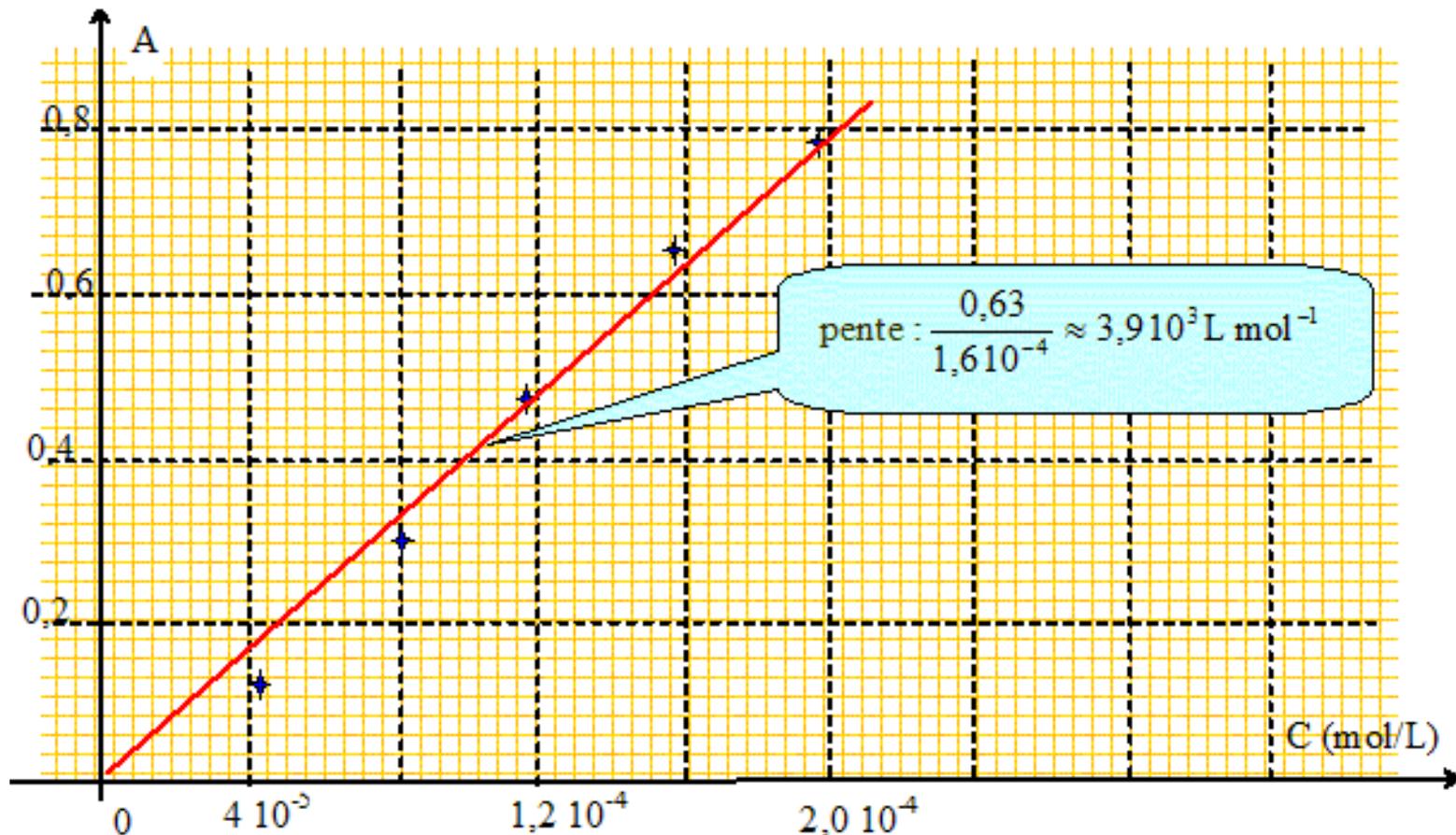
On détermine sa concentration soit par lecture graphique, soit à partir de l'équation modélisant le graphe.

Cette méthode est possible car, d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une espèce chimique en solution diluée, est proportionnelle à la concentration molaire  $C$  de cette espèce :

$$A = k \cdot C$$

Avec  $A$  sans unité,  $C$  en mol/L et  $k$  en L/mol.

Exemple de courbe d'étalonnage :



### 3) Dosage avec un conductimètre

Doser une espèce chimique par étalonnage avec un conductimètre consiste à déterminer la concentration de cette espèce chimique en comparant sa conductivité à la conductivité de solutions étalon de concentrations connues et d'un facteur de dilution  $F$  tel que  $F = V_f / V_m$ . Le protocole à suivre est le même que celui pour la spectrophotométrie sauf que l'on mesure l'absorbance et on trace la courbe d'étalonnage :  $\sigma = f(C)$ .

Cette méthode est possible car, d'après la loi de Kohlrausch, la conductivité  $\sigma$  d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration molaire en soluté apporté :

$$\sigma = k \cdot C$$

Avec  $\sigma$  en S/m,  $C$  en mol/L et  $k$  en  $S \cdot L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

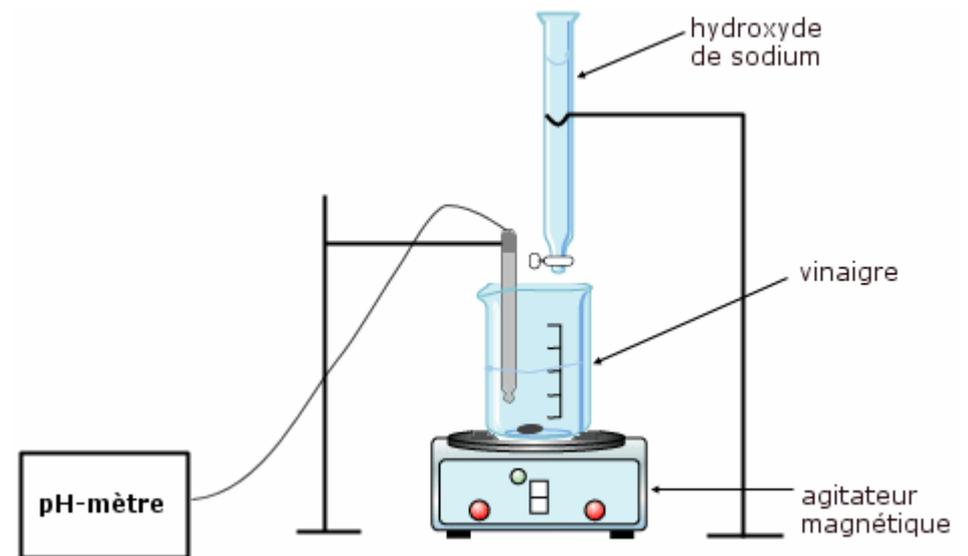
## 2) Qu'est-ce qu'un dosage par titrage direct ?

### 1) Réaction de support d'un titrage

Un dosage par titrage direct est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique. La réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire totale, rapide et unique.

Un **réactif titrant** de concentration connue, réagit avec un **réactif titré** dont on cherche la concentration.

Le suivi du titrage peut être réalisé par conductimètre, ou par pH-métrie, ou par colorimétrie ... Cette méthode de dosage est destructive, car la réaction chimique consomme l'espèce à doser.



Exemple de montage permettant de faire un titrage direct par pH-métrie

## 2) Équivalence d'un titrage et relations à l'équivalence

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique du réactif titrant et du réactif titré.

C'est-à-dire que les deux réactifs sont alors totalement consommés.

► Soit A le réactif initialement présent dans le bécher et B le réactif ajouté à la burette graduée. La relation entre les quantités de matière mélangées à l'équivalence peut se déduire d'un tableau d'avancement :

Équation de titrage		$a A$	+	$b B$	→	$c C$	+	$d D$
État du système	Avancement	$n(A)$		$n(B)$		$n(C)$		$n(D)$
État initial à l'équivalence	$x = 0$	$n_0(A) = C_A \cdot V_A$		$n_E(B) = C_B \cdot V_E$		0		0
État final à l'équivalence	$x_{\max} = x_E$	$n_0(A) - a \cdot x_E$		$n_E(B) - b \cdot x_E$		$c \cdot x_E$		$d \cdot x_E$

La quantité  $n_E(B)$  n'est pas apportée par un ajout unique, mais progressivement grâce à la burette graduée. Cependant, on écrit  $n_E(B)$  dans le tableau d'avancement comme si cette quantité était apportée en un seul ajout.

À l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés donc :

$$n_0(A) - a \cdot x_E = 0 \quad \text{et} \quad n_E(B) - b \cdot x_E = 0 \quad \text{d'où :}$$

$$x_E = \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_E}{b}$$

► Les relations précédentes peuvent être obtenues directement en exploitant le fait qu'à l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du titrage :



$$\text{À l'équivalence : } \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_E}{b}$$

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

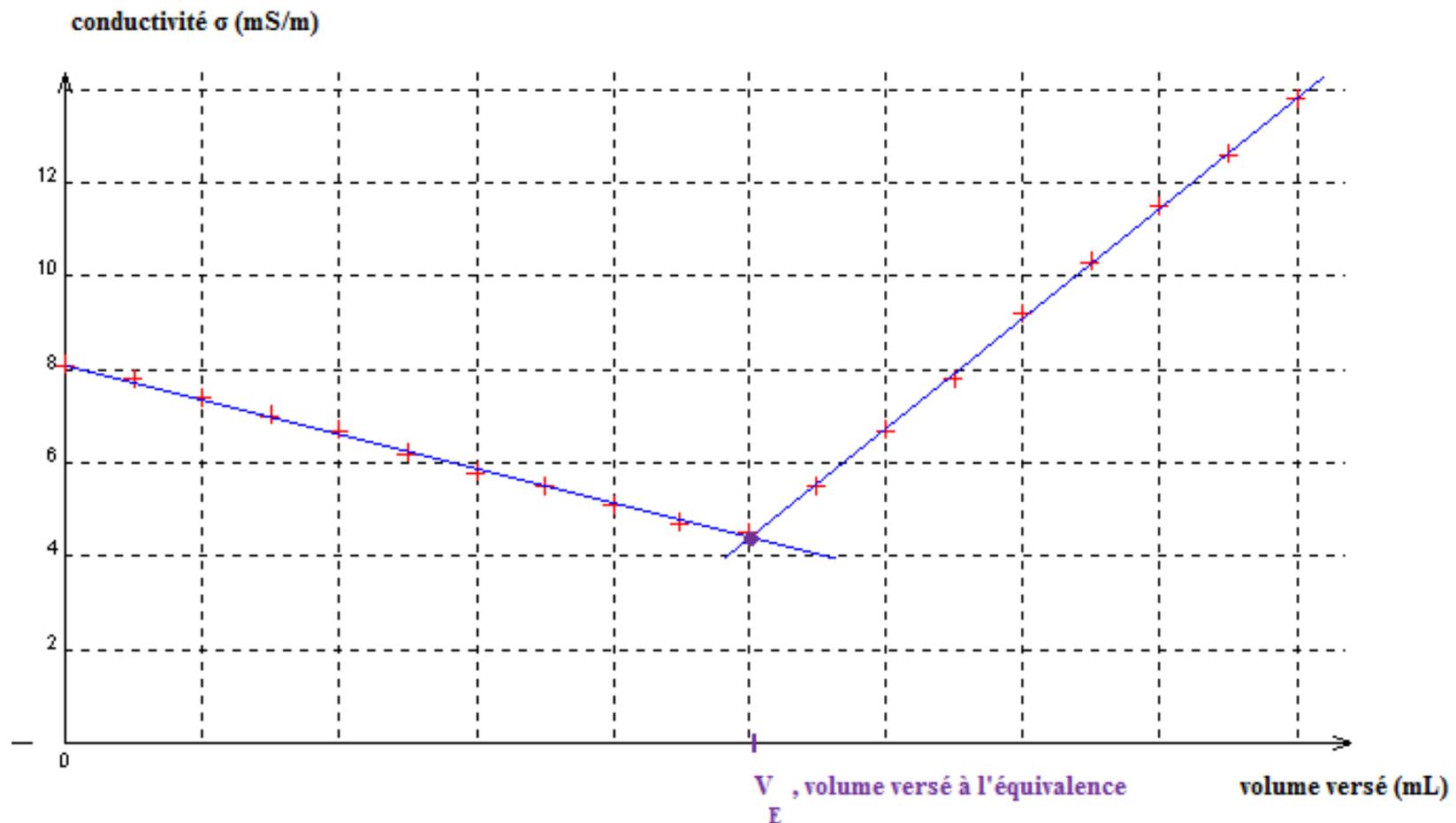
#### 1) Cas d'un titrage par conductimétrie

→ T.P. : Dosage par titrage conductimétrique

Un titrage conductimétrique peut être réalisé lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

Si au cours d'un titrage conductimétrique la dilution est négligeable, le graphe  $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$  est constitué de deux droites.

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



Remarque : L'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution dépend de tous les ions présents, y compris des ions spectateurs. Sa formule est

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

Avec  $\sigma$  la conductivité en S/m,  $\lambda_i$  les conductivités molaires ioniques et  $[X_i]$  leur concentration en mol/L

Exemple avec une solution de chlorure de sodium :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{Soit } \sigma = \sigma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \sigma_{\text{HO}^-} + \sigma_{\text{Na}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$$

La concentration des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ne variant pas au cours du titrage, les conductivités  $\sigma_{\text{Na}^+}$  et  $\sigma_{\text{Cl}^-}$  sont constantes. Mais c'est la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou en  $\text{HO}^-$  qui va varier, or ces ions ont des conductivités ioniques molaires différents donc la conductivité de la solution titrée pourra bien évoluer au cours du titrage.

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 34,98 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HO}^-} = 19,86 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

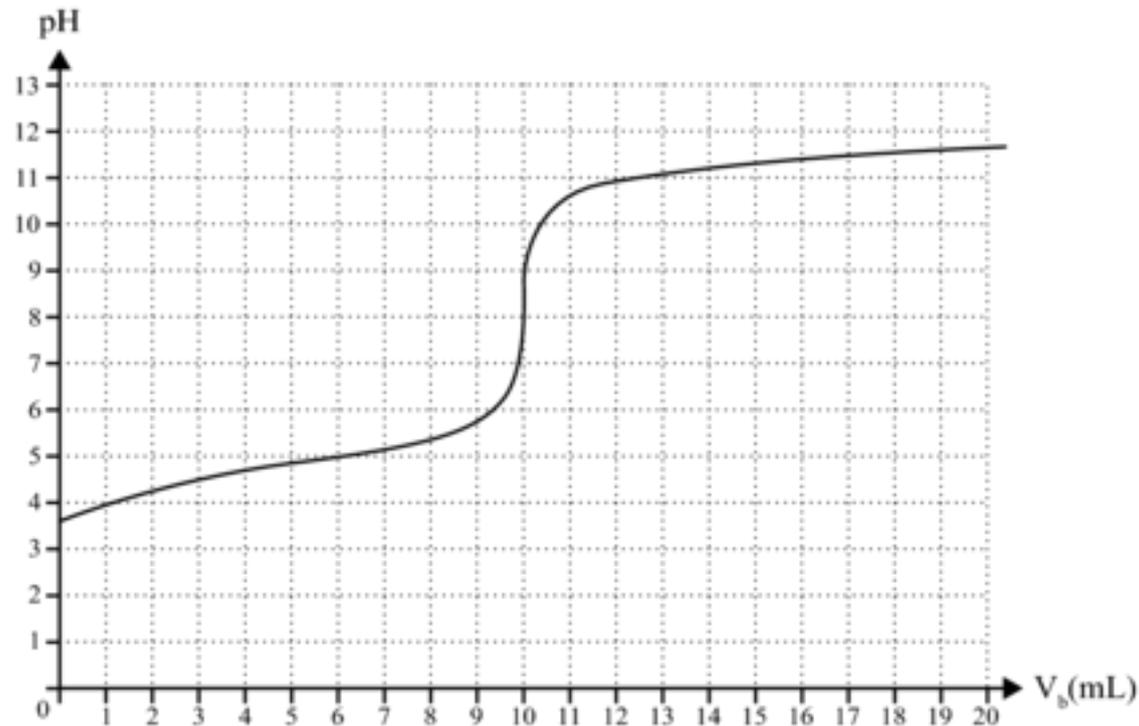
Conductivité ionique molaire de quelques ions.

## 2) Cas d'un titrage par pH-métrie

→ T.P. : Dosage par titrage pH-métrique

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

Lors d'un titrage pH-métrique, la brusque variation du pH du graphe  $\text{pH} = f(V_{\text{réactif ajouté}})$  permet de repérer l'équivalence du titrage.



Deux méthodes permettent de déterminer les coordonnées du point équivalent. Plus le saut de pH est important et meilleure sera la précision.

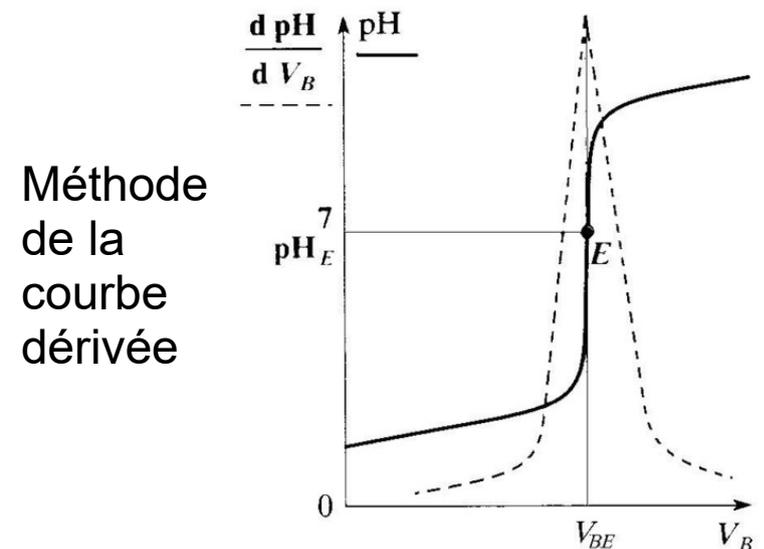
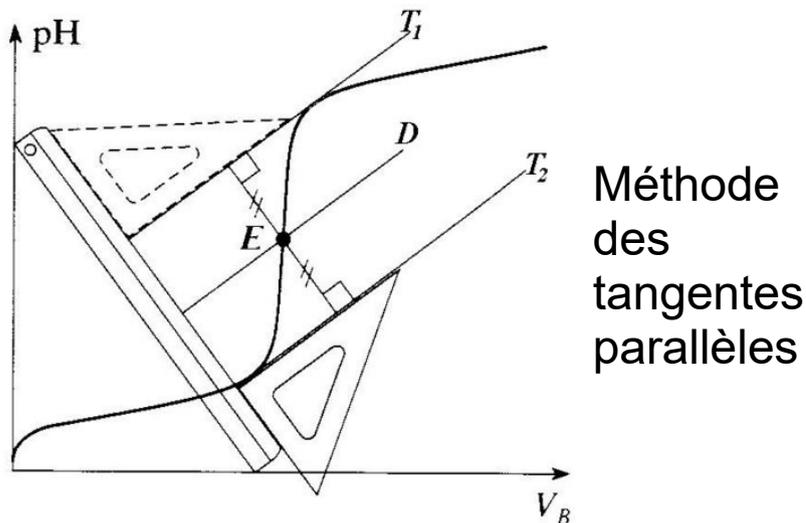
### Méthode des tangentes parallèles :

- On trace 2 tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ , parallèles entre elles et situés de part et d'autre du saut de pH.
- On trace la parallèle équidistante de ces 2 tangentes. Son intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  détermine le point équivalent  $E$  de coordonnées  $(V_E; \text{pH}_E)$ .

### Méthode de la courbe dérivée :

- A l'aide d'un logiciel de traitement de données, on trace la courbe dérivée de  $\text{pH} = f(V_B)$ .

Ce graphe possède un extremum qui a son abscisse égale au volume équivalent  $V_E$ . Le point d'intersection entre la droite verticale passant par l'extremum et la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  détermine le point équivalent  $E$ .



Remarque : Dans les laboratoires de contrôle qualité, les techniciens utilisent souvent des dispositifs de titrages automatisés pour contrôler régulièrement la qualité des médicaments mis sur le marché.

### 3) Cas d'un titrage par colorimétrie

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

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base dont les deux espèces n'ont pas la même teinte. Si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence  $\text{pH}_E$ , il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.

Par exemple, le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur acido-basique dont le pH de la zone de virage est compris entre 6,0 et 7,6 ; il peut être utilisé pour déterminer visuellement l'équivalence d'une solution d'aspirine par une solution de soude par exemple.

Exemple de quelques indicateurs de fin de réaction :

	3,1	4,4	
Hélianthine	rouge	Zone de Virage orange	Jaune
	6,0	7,6	
B.B.T	jaune	Zone de Virage vert	Bleu
	8,2	10	
Phénolphtaléine	Incolore	Zone de virage Rose très pâle	Rose fuchsia

#### 4) Expression du résultat d'un titrage

Il existe plusieurs sources d'erreurs lorsque l'on réalise un titrage, ce qui entraîne une incertitude sur le résultat de la mesure :

- incertitudes liées aux manipulations : mauvais ajustement des niveaux lors du pipetage, lors de la lecture de  $V_E$  sur la burette ...
- incertitudes liées à la méthode de titrage employée : imprécisions des méthodes graphiques lors de la détermination de  $V_E$ , imprécision de la valeur de la concentration de la solution titrante ...
- incertitudes liées à la verrerie : par exemple une tolérance de 0,02 mL pour une pipette jaugée et de 0,05 mL pour une burette graduée.

La concentration de la solution titrée est déterminée avec un intervalle de confiance tenant compte de l'ensemble des sources d'erreur et s'exprime avec un nombre de chiffres significatifs égal à celui de la donnée la moins précise.

