

Chapitre 2 : Contrôle de la qualité par dosage

Connaissances et compétences :

- 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.
- 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.

I. Dosage par étalonnage

⇒ AE : « Cristal de Condy et conductimétrie »

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** et sont préparées par **dilution** (Voir Doc. 1 p469).

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

2. Dosages par étalonnage utilisant la spectrophotométrie (Voir fiche méthode p597)

Selon la loi de **Beer-Lambert**, l'absorbance A d'une solution est proportionnelle à la concentration molaire c de l'espèce chimique responsable de sa couleur : $A = k \cdot c$

A sans unité, c en mol.L^{-1} , k coefficient de proportionnalité en L.mol^{-1} .

L'absorbance est une grandeur **additive**, c'est-à-dire que si une solution contient plusieurs espèces chimiques colorées 1, 2, ... l'absorbance est $A = A_1 + A_2 + \dots$

La mesure de l'absorbance de chaque solution étalon permet de tracer le graphe $A = f(c)$ appelé **courbe d'étalonnage** (Voir Doc. 2 p469).

Pour déterminer la concentration inconnue :

- On **reporte** la mesure de A sur le graphe, $A = f(c)$;
- On la **calcule** avec l'équation de la droite d'étalonnage, $A = k \cdot c$ (k étant le coefficient directeur de la droite).

Limite de la méthode : pour les solutions diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), la courbe est une droite passant par l'origine d'équation $A = k \cdot c$, k étant le coefficient directeur de la droite caractéristique de l'échelle de teinte choisie.

3. Dosages par étalonnage utilisant la conductimétrie (Voir fiche méthode p596)

La **conductivité** σ d'un ion en solution traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle dépend de sa nature, de la température et de sa concentration molaire c en solution suivant la relation : $\sigma = \lambda \cdot c$
 σ en S.m^{-1} , siemens par mètre ; c en mol.m^{-3} ; λ , conductivité molaire ionique de l'ion qui dépend de la température, en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Tout comme l'absorbance, la conductivité est une grandeur **additive**, la conductivité d'une solution contenant des ions 1, 2, etc., est la somme des conductivités de ces ions et s'exprime suivant la **loi de Kohlrausch** : $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots$

La mesure de la conductivité σ de chaque solution étalon permet de tracer le graphe $\sigma = f(c)$ appelé **courbe d'étalonnage** (Voir Doc. 3 p469)

Pour déterminer la concentration inconnue :

- On **reporte** la mesure de σ sur le graphe, $\sigma = f(c)$
- On la **calcule** avec l'équation de la droite d'étalonnage, $\sigma = k \cdot c$ (k étant le coefficient directeur de la droite).

Limite de la méthode : pour les solutions ioniques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), la courbe est une droite passant par l'origine d'équation $\sigma = k.c$, k étant le coefficient directeur de la droite caractéristique d'un seul soluté ionique.

II. Dosage par titrage direct

1. Principe

Un dosage par titrage direct est une technique de dosage mettant en jeu une seule réaction chimique. Au cours du dosage, l'espèce chimique à titrer réagit avec une quantité connue d'une espèce chimique appelée espèce titrante.

Cette réaction est **rapide** et **totale**. Elle est appelée **réaction support** de titrage.

Le suivi du titrage peut être réalisé par **conductimétrie**, par **pH-métrie** (Voir fiche méthode p596), par **colorimétrie**, par manométrie (Voir fiche méthode p597).

Pour trouver la réaction support du titrage, il faut identifier le type de réaction : réaction acido-basique, d'oxydo-réduction, ...

2. Equivalence d'un titrage

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un **mélange stœchiométrique** du réactif titrant et du réactif titré. Les 2 réactifs sont totalement consommés.

La stœchiométrie de la réaction support du titrage doit être prise en compte pour les calculs des quantités de matière ayant réagi à l'équivalence. Deux méthodes sont possibles : dresser le **tableau d'avancement** ou **raisonner par proportions stœchiométriques**.

III. Repérage de l'équivalence d'un titrage direct

1. Par colorimétrie

⇒ AE : « Degré d'acidité d'un vinaigre »

Si un des réactifs ou un des produits de la réaction support du titrage est colorée, l'équivalence peut se repérer par disparition d'une coloration ou apparition d'une coloration persistante (Voir Doc. 12 p473). Le repérage peut être facilité par un indicateur de fin de réaction qui accentue une couleur fade.

Si les 2 réactifs de la réaction support du titrage sont incolores, on peut alors utiliser un **indicateur coloré** acido-basique dont la **zone de virage** contient le pH à l'équivalence **pH_E** (Voir Fiche méthode p597).

2. Par conductimétrie

⇒ AE : « Titration conductimétrique d'un sérum physiologique »

On peut l'envisager quand la réaction support du titrage fait intervenir des **ions**. On relève la **conductivité** de la solution titrée en fonction du **volume de solution titrante** versée.

La conductivité σ de la solution dans le bécher dépend de tous les ions, y compris les ions spectateurs. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du **point d'intersection des 2 droites** de la courbe de titrage, appelé **point équivalent E**.

3. Par pH-métrie

⇒ AE : « Degré d'acidité d'un vinaigre »

Lorsque la réaction support du titrage est une **réaction acido-basique**, on peut suivre l'évolution du **pH** du milieu réactionnel en fonction du **volume de solution titrante** versée.

La **brusque variation de pH** du graphe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ permet de repérer l'équivalence du titrage.

En pratique, on repère les coordonnées du point équivalent par la **méthode des tangentes** (Voir Doc. 9 p472) ou par la **méthode de la dérivée** (Voir Doc. 10 p472).

La précision des valeurs des coordonnées est d'autant meilleure que le saut de pH est important.