

Contrôle de la qualité par dosage

Le but d'un dosage est de déterminer la concentration d'une espèce en solution.

1. Dosage par étalonnage

Au cours d'un dosage par étalonnage on compare une grandeur caractéristique de la solution à étudier à des solutions contenant la même espèce chimique et de concentrations connues. Ces dernières sont des solutions étalons et sont préparées par dilution.

1. Dosage avec un spectrophotomètre (rappels de 1^{ère} S)

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration du soluté coloré :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C$$

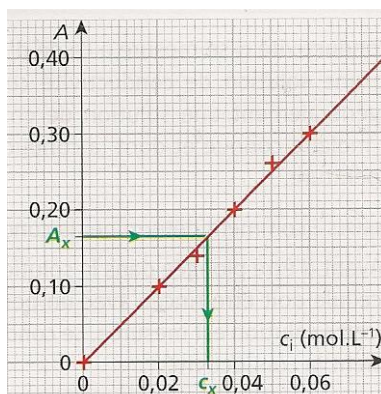
avec ε_{λ} en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L en cm

A sans unité

La représentation graphique de l'absorbance (à une longueur d'onde donnée) en fonction de la concentration est donc une droite passant par l'origine.



Courbe d'étalonnage obtenue à 720 nm avec des solutions de chlorure de nickel. Extrait du manuel Hatier TS physique chimie

Ainsi, en mesurant l'absorbance de la solution à étudier et en reportant ce point sur la courbe d'étalonnage, on peut alors déterminer sa concentration en soluté.

2. Dosage avec un conductimètre

Une solution ionique, aussi appelée électrolyte, est conductrice de l'électricité. La présence d'ions chargés électriquement assure le caractère conducteur de la

solution. La conductivité σ de la solution s'exprime à l'aide de la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i \times C_i$$

σ est la conductivité de la solution en $S.m^{-1}$.

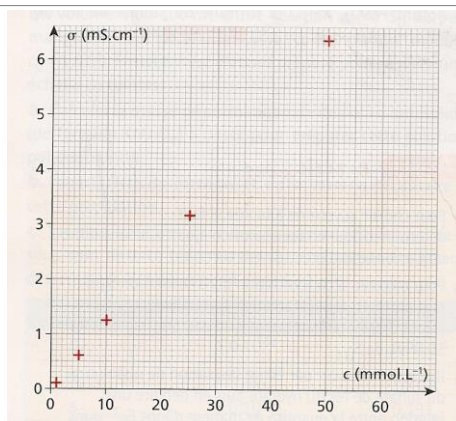
λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion i en $S.m^2$

C_i est la concentration de l'ion i en $mol.m^{-3}$

Pour une solution contenant un « unique composé ionique » à la concentration C , la conductivité est proportionnelle à la concentration on écrit alors :

$$\sigma = k.C$$

On obtient une équation analogue à celle de Beer Lambert, et la détermination d'une concentration inconnue s'effectue de la même manière à l'aide d'une courbe d'étalonnage.



Courbe d'étalonnage d'une solution de chlorure de sodium. Extrait du livre Hatier TS physique chimie.

Exemple

On mesure la conductivité d'une solution de chlorure de sodium $\sigma=4,0 \text{ mS.cm}^{-1}$. A l'aide de la courbe d'étalonnage précédente, déterminer la concentration molaire en soluté apporté de chlorure de sodium.

2. Titrages directs

1. Réaction support du titrage

Un titrage est une méthode destructive de la solution à doser.

Un titrage met en jeu une réaction unique, rapide et totale.

Au cours du titrage, la solution titrée (qui contient le réactif dont la concentration est à déterminer) réagit avec la solution titrante (dont le réactif est de concentration connue). Elle s'ajoute généralement à l'aide d'une burette.

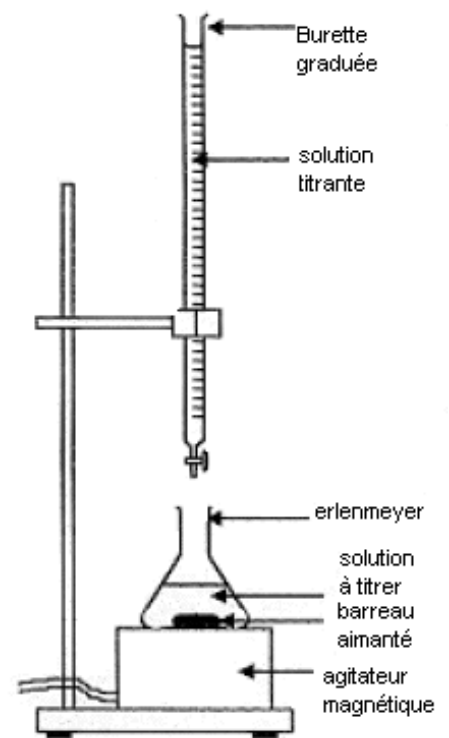
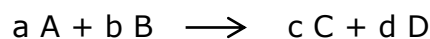


Schéma issu de ilephysique.net

2. Equivalence

A l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Pour la réaction de titrage de l'espèce chimique A par l'espèce B avec pour coefficients stœchiométriques respectivement a et b selon l'équation :



On peut écrire à l'équivalence :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b}$$

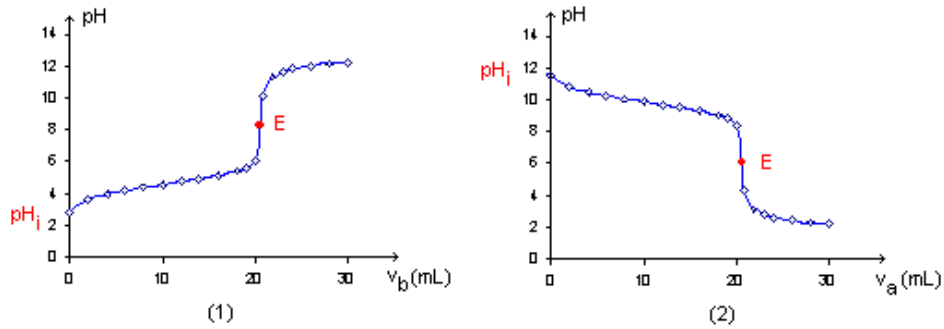
Où $n_0(A)$ et $n_0(B)$ sont les quantités de matière initiales des réactifs A et B.

3. Titrage pH-métrique

http://clemspcreims.free.fr/Chimie-ac-marseille/titrage_ph.html

Ce type de titrage est possible pour les réactions acide/base.

Au cours du titrage, on mesure le pH de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée, ce qui permet d'aboutir à ces deux types de courbes :



La courbe 1 correspond au dosage d'un acide par une base. Sur la courbe 2, c'est l'inverse une base est dosée par un acide.

Sur ces deux courbes apparait un point particulier qui est le point d'équivalence noté E. L'abscisse de ce point correspond au volume équivalent V_{eq} qui permet de déterminer la concentration de la solution titrée. Dans l'exemple du paragraphe précédent, on peut écrire :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b} \text{ soit } \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{b} \text{ on en déduit } C_a = \frac{a \cdot C_B \cdot V_{eq}}{b \cdot V_A}.$$

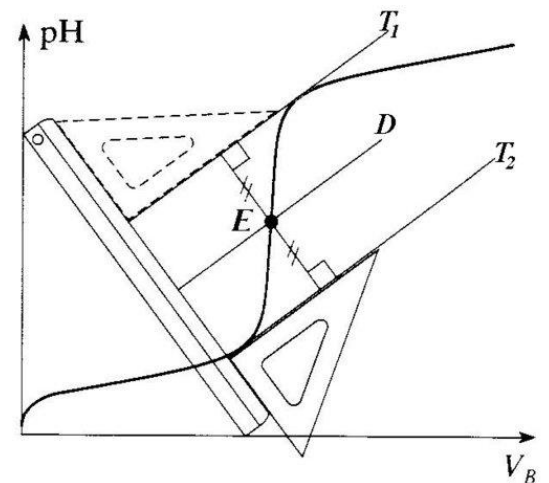
Ainsi, on détermine la concentration C_a de l'espèce titrée.

Détermination graphique de V_{eq}

1^{ère} méthode : la méthode des tangentes

On trace deux tangentes à la courbe parallèles entre elles situées de part et d'autre du saut de pH.

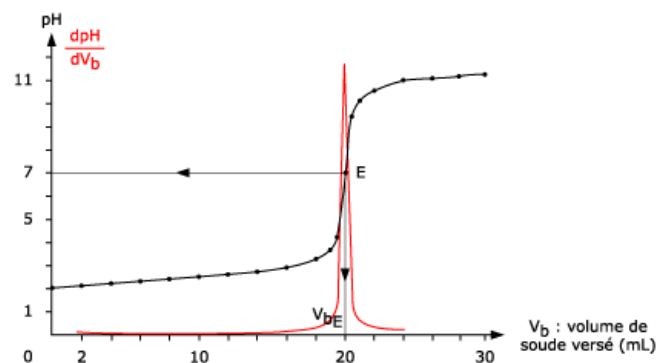
On trace une troisième parallèle équidistante des deux premières, son intersection avec la courbe de pH détermine le point équivalent.



2^{ème} méthode : la méthode de la courbe dérivée

A partir des points expérimentaux, un logiciel permet de tracer la courbe $\frac{dpH}{dV} = f(V)$.

L'extremum de cette courbe a pour abscisse le volume équivalent V_{eq} .



4. Titrage conductimétrique

<http://clemspcreims.free.fr/Chimie/Dosage-conductimetrique.pdf>

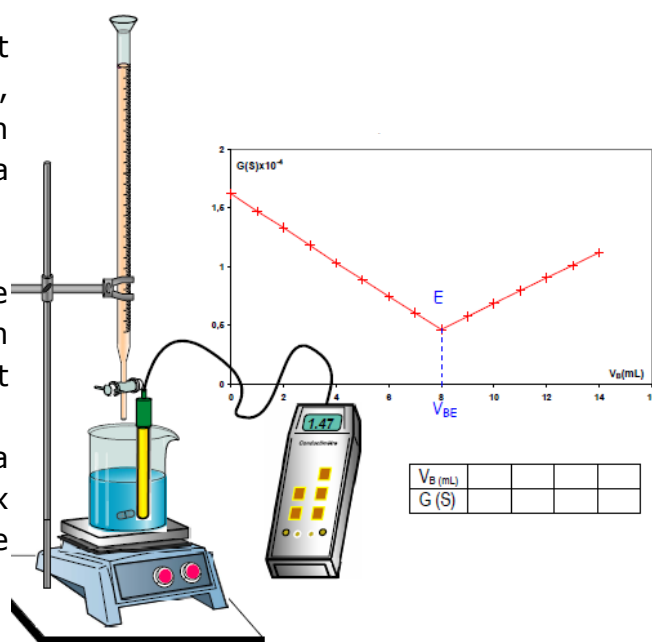
Un titrage conductimétrique est possible lorsque la réaction envisagée fait intervenir des ions.

On réalise le montage suivant, en versant la solution titrante, millilitre par millilitre, dans la solution titrée qui contient un conductimètre. On relève cette fois-ci la conductivité à chaque mesure.

L'allure de la courbe représentative de l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution titrante versée est donnée ci contre.

Quand on peut raisonnablement négliger la dilution, le graphe est constitué de deux droites. Leur point d'intersection permet de repérer l'équivalence du titrage.

L'explication est donnée en TP.

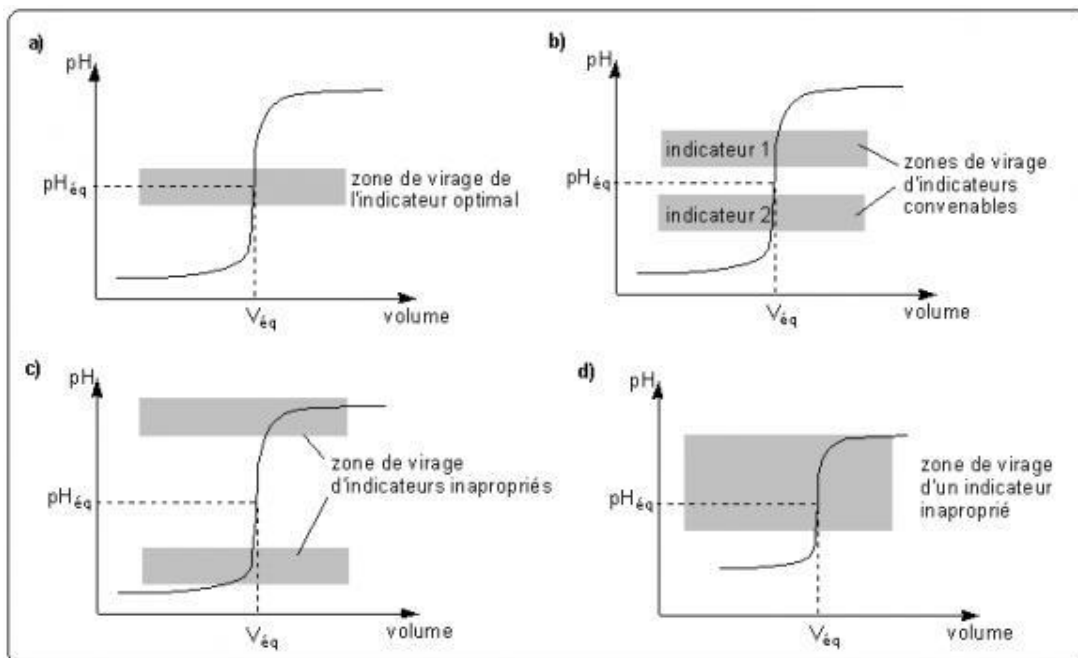


En appliquant ensuite la relation à l'équivalence comme dans le titrage pH-métrique, on peut déterminer une concentration inconnue en soluté.











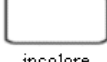

5. Titrage colorimétrique (vu en TP en 1^{ère} S)

Le volume équivalent peut-être repéré à l'aide du changement de couleur d'une espèce colorée présente en petite quantité dans le milieu réactionnel. On parle d'indicateur de fin de réaction. On peut par exemple utiliser un indicateur coloré lors d'un titrage pH-métrique.

Pour qu'il soit utilisable, sa zone de virage (zone de changement de couleur) doit être intégralement comprise dans le saut de pH.



Voici quelques exemples d'indicateurs colorés et leur zone de virage :

Indicateur	$\text{p}K_A$	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	 rouge	3,2 – 4,4	 jaune
Vert de bromocrésol	4,7	 jaune	3,8 – 5,4	 bleu
Rouge de méthyle	5,1	 jaune	4,8 – 6,0	 rouge
Bleu de bromothymol	7,0	 jaune	6,0 – 7,6	 bleu
Rouge de phénol	7,9	 jaune	6,8 – 8,4	 rouge
Phénolphaléine	9,4	 incoloré	8,2 – 10,0	 violet