

CONTROLLER LA QUALITE PAR DOSAGE

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 de différentes espèces chimiques par dosage.

I – DOSAGE PAR ETALONNAGE

1) Définition

2) Deux propriétés physiques utilisées : absorbance et conductivité

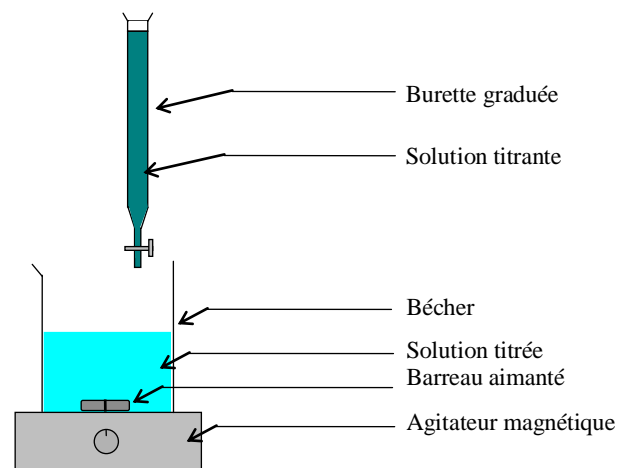
Dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie	Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie
Choix d'une technique	
Permet de doser une espèce chimique colorée en solution	Permet de doser une espèce chimique ionique en solution
Gamme d'étalonnage	
Préparer par dilution une série de solutions étalons, de concentrations connues en l'espèce chimique à doser : c'est la gamme d'étalonnage	
Grandeur mesurée et appareils	
L'absorbance A est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.	La conductivité σ est mesurée à l'aide d'un conductimètre
Précautions expérimentales	
Effectuer toutes les mesures dans les mêmes conditions expérimentales	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ même longueur d'onde ; ✓ mêmes solvants ; ✓ cuves de même dimension. Effectuée le zéro en remplissant une cuve avec le solvant de la solution dosée	<ul style="list-style-type: none"> ✓ même cellule conductimétrique ; ✓ mêmes solvants ; ✓ même température. Étalonner le conductimètre avec une solution de référence de conductivité connue
Loi sur laquelle repose la technique	
Loi de Beer-Lambert : $A = \sum_{i=1}^p (\epsilon_{\lambda,i}) \cdot \ell [X_i]$	loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{i=1}^p \lambda_i \cdot [X_i]$
Détermination de la concentration inconnue C_x	
Tracer la droite d'étalonnage	
Reporter la valeur de la grandeur mesurée (A_x ou σ_x) sur le graphe	
En déduire la valeur de la concentration inconnue C_x	
<p>A = f(c)</p>	<p>$\sigma = f(c)$</p>

II – DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT

1) Définition

2) Mise en œuvre expérimentale

- ✓ L'espèce dont on veut déterminer la concentration est appelée **espèce titrée**. La solution dans laquelle cette espèce est présente est appelée **solution titrée**.
- ✓ L'espèce réagissant avec l'espèce titrée est appelée **espèce titrante**. La solution dans laquelle cette espèce est présente est appelée **solution titrante**.
- ✓ La solution titrante, dont on connaît avec précision la concentration, est placée dans une **burette graduée** (de 25 mL en général) afin de mesurer à la goutte près le volume versé.
- ✓ La solution titrée, dont le volume a été mesuré avec précision à l'aide d'une **pipette graduée** (ou mieux, **jaugée**) est placée dans un **bécher** (ou mieux, dans un **erlenmeyer** afin d'améliorer l'agitation).
- ✓ Le récipient accueillant la solution titrée et un **barreau aimanté**, est placé sur un **agitateur magnétique** chargé d'imposer un mouvement de rotation du barreau.



3) Réaction de titrage

4) Equivalence d'un titrage

a) Définition

b) Suivi qualitatif d'un titrage

- ☞ Considérons un titrage pour lequel le mélange réactionnel contient :
 - Une quantité n_A de réactif titré A (initialement placé dans le bécher) ;
 - Une quantité n_B de réactif titrant B (initialement placé dans la burette) ;
- ☞ Avant que la première goutte de réactif titrant ne soit versée dans la solution titrée, l'avancement de la réaction de titrage est nul : $x_i = 0 \text{ mol}$.
- ☞ On ajoute, petit à petit, au réactif titré une quantité connue de réactif titrant. L'avancement de la réaction prend alors une valeur x .

- ☞ A chaque fois, le réactif titrant ajouté réagit entièrement avec le réactif titré encore disponible. Ainsi, la quantité de matière de réactif titré décroît à chaque ajout
- ☞ L'équivalence correspond au volume minimum V_E de la solution de réactif titrant ajouté pour lequel le réactif titré a entièrement disparu.
- ☞ A delà de l'équivalence, le réactif titrant B ajouté ne peut plus réagir avec l'espèce A car elle a été totalement consommée, donc la quantité de matière de réactif titrant augmente à chaque ajout.

c) Utiliser l'équivalence pour déterminer la concentration inconnue

Supposons que nous cherchons toujours à déterminer la concentration de l'espèce chimique A.
Le tableau d'avancement associé à la réaction de titrage s'écrit :

Équation chimique		a A	+	b B	→	c C	+	d D
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)						
Initial	0	n_A^0		n_B^0		0		0
Intermédiaire	x	$n_A^0 - a.x$		$n_B^0 - b.x$		c.x		d.x
Final	x_E	$n_A^0 - a.x_E$		$n_B^0 - b.x_E$		c. x_E		d. x_E

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés, donc :

A l'équivalence a été versé un volume V_E de l'espèce titrante B soit

On peut alors déterminer la concentration de l'espèce chimique B :

5) Comment repérer l'équivalence d'un titrage direct ?

De nombreuses possibilités existent pour détecter l'équivalence. L'équivalence peut-être repérée par :

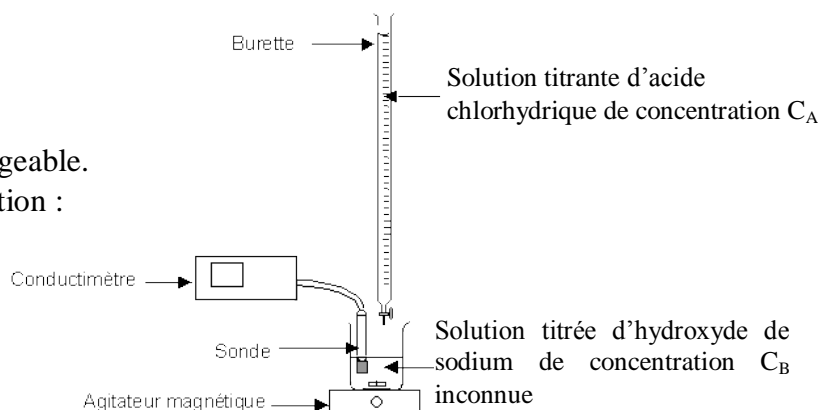
- ☞ Le tracé d'une courbe : généralement, on suit la variation de la conductivité ou du pH, grandeur liée à la concentration de la solution. (§a) et b) suivants)
- ☞ Un changement de couleur du milieu réactionnel (§c) suivant).

a) Titrage par conductimétrie

Expérience 1

- Considérons le titrage d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique au cours duquel le phénomène de dilution est négligeable.
- La réaction entre les deux solutions a pour équation :

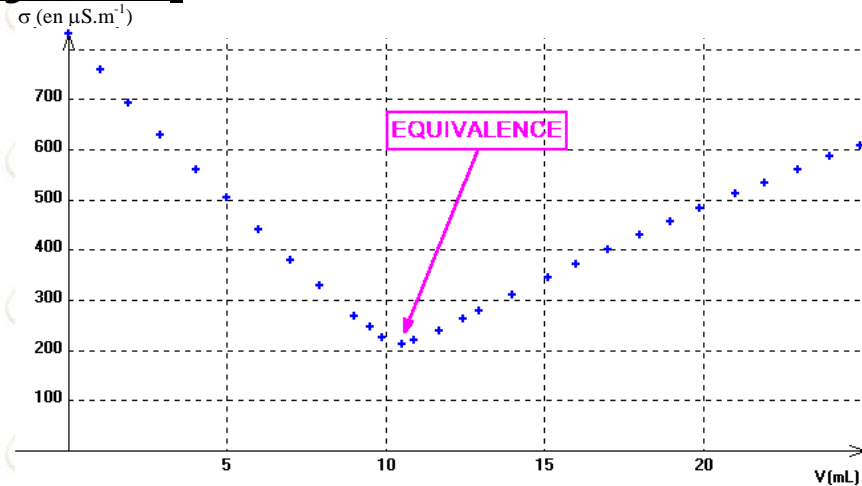
$$H_3O^+ + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$$



Description de la courbe de titrage $\sigma = f(V_b)$

Le graphe possède trois parties distinctes :

- Une **première partie** rectiligne au cours de laquelle la conductivité σ diminue lorsque la quantité de réactif titrant ajoutée augmente ;
- Une **deuxième partie** curviligne dont le centre permet de déterminer l'équivalence du titrage ;
- Une **troisième partie** rectiligne au cours de laquelle la conductivité σ augmente lorsque la quantité de réactif titrant ajoutée augmente ;



Interprétation de la courbe de titrage

Données :

$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,92$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$ (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C)

- **Avant l'équivalence**, les ions oxonium constituent le réactif limitant ; la solution contient des ions sodium, hydroxyde et chlorure. Mais au fur et à mesure de la réaction, les ions hydroxyde consommés sont remplacés, en quantités égales, par des ions chlorure moins conducteurs : la **conductivité σ baisse** alors progressivement.
- **A l'équivalence**, tous les ions oxonium introduits ont réagi avec la totalité des ions hydroxyde initialement présents dans la solution titrée ; la solution contient des ions sodium et chlorure : la **conductivité σ possède alors sa plus faible valeur**.
- **Après l'équivalence**, les ions hydroxyde constituent le réactif limitant puisqu'ils sont épuisés ; la solution contient des ions sodium, oxonium et chlorure. Mais la réaction étant arrêtée, les ions oxonium ajoutés ne sont plus consommés : la **conductivité σ augmente** alors progressivement.

Comment repérer l'équivalence

- ① Relier les points expérimentaux de la première phase par un segment de droite prolongé au-delà de l'équivalence ;
- ② Relier les points expérimentaux de la troisième phase par un segment de droite prolongé en-deçà de l'équivalence ;
- ③ L'abscisse du point de croisement des deux segments de droite correspond au volume de réactif titrant versé à l'équivalence.

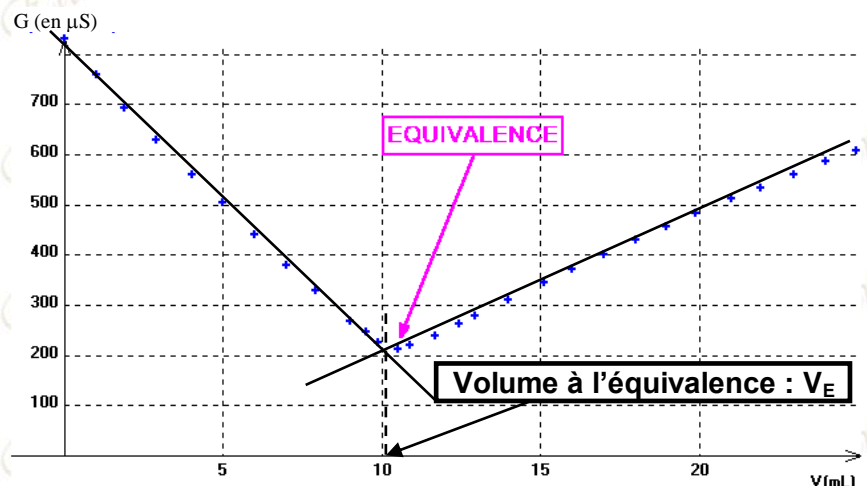


Tableau d'avancement

- Le tableau d'avancement associé à la réaction de titrage s'écrit :

Équation chimique		H_3O^+	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Initial	0	$n^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}$		$n^\circ_{\text{HO}^-}$		0
Intermédiaire	x	$n^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - x$		$n^\circ_{\text{HO}^-} - x$		2.x
Final	x_E	$n^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} - x_E$		$n^\circ_{\text{HO}^-} - x_E$		2.x _E

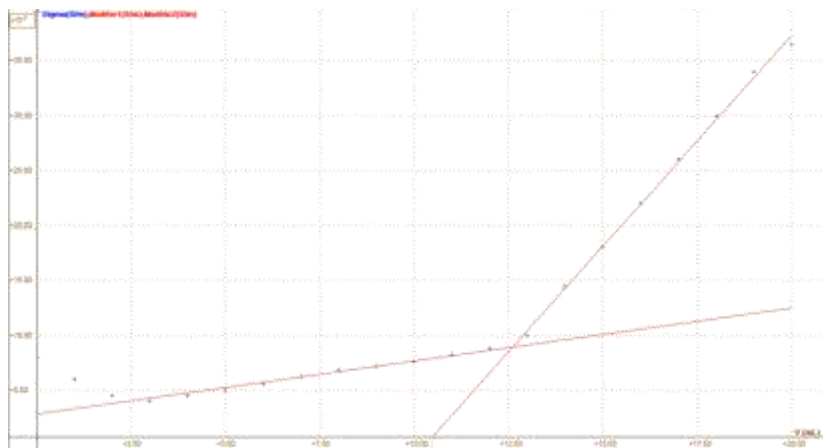
- À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés, donc :
- Compte-tenu des équations de dissolution des solutés, nous avons :

➤ Expérience 2 :

Considérons le titrage d'une solution d'acide éthanóique par une solution de soude au cours duquel le phénomène de dilution est négligeable :
 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Données : $\lambda(\text{HO}^-) = 19,92$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$;
 $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,10$ (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C)

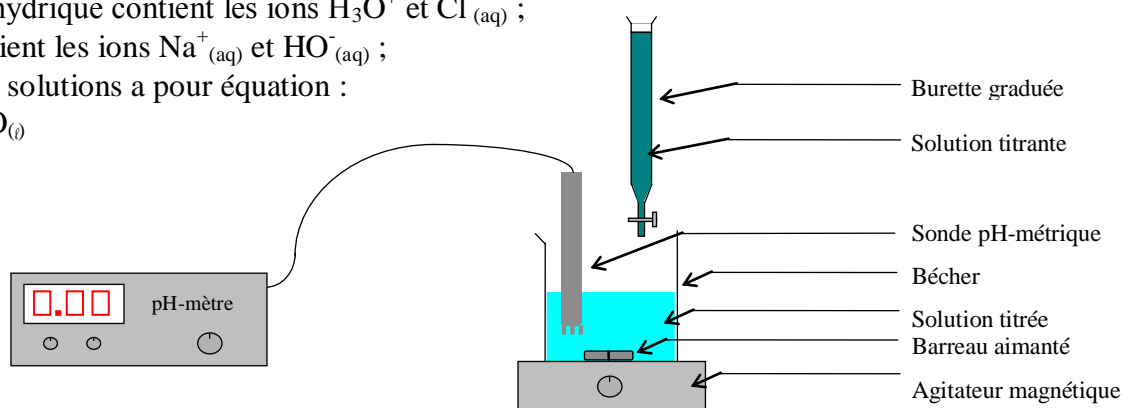
- Avant l'équivalence**, les ions hydroxyde constituent le réactif limitant ; la solution contient des ions sodium et éthanóate. Mais au fur et à mesure de la réaction, les ions éthanóate et sodium s'accumulent dans la solution : **la conductivité σ augmente** alors légèrement.
- Après l'équivalence**, les molécules d'acide éthanóique constituent le réactif limitant puisqu'elles sont épuisées ; la solution contient des ions sodium, hydroxyde et éthanóate. Mais la réaction étant arrêtée, les ions hydroxyde ajoutés ne sont plus consommés : **la conductivité σ augmente** alors fortement.



b) Titrage par pH-métrie

➤ Expérience 1 :

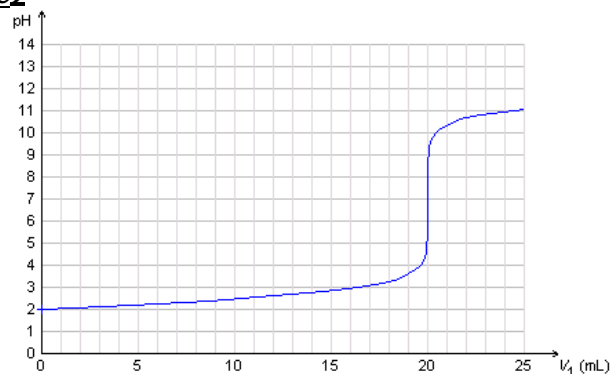
- La solution d'acide chlorhydrique contient les ions H_3O^+ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$;
- La solution de soude contient les ions $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$;
- La réaction entre les deux solutions a pour équation :
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$



Description de la courbe de titrage $pH = f(V_b)$

La courbe $pH = f(V_b)$ comporte trois parties :

- Une partie pratiquement rectiligne, où le pH varie peu lors de l'addition de la base forte.
- La partie correspondant au saut de pH important, et comportant un **point d'inflexion**, c'est-à-dire un changement de concavité.
- Une partie où le pH varie de nouveau peu lors de l'ajout de la base forte, et tendant vers une asymptote parallèle à l'axe des abscisses.



Comment repérer l'équivalence ?

Au niveau du saut de pH, la courbe possède un point singulier, le **point d'inflexion** qui correspond à l'équivalence.

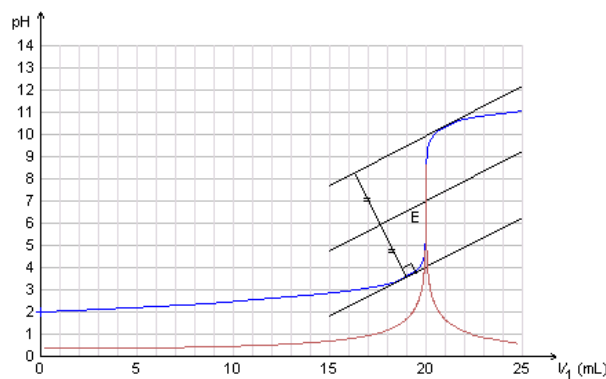


Tableau d'avancement

Le tableau d'avancement associé à la réaction de dosage s'écrit :

Équation chimique		H_3O^+	+	$HO^-_{(aq)}$	→	$2 H_2O_{(l)}$
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Initial	0	$n^{\circ}_{H_3O^+}$		$n^{\circ}_{HO^-}$		0
Intermédiaire	x	$n^{\circ}_{H_3O^+} - x$		$n^{\circ}_{HO^-} - x$		2.x
Final	x_E	$n^{\circ}_{H_3O^+} - x_E$		$n^{\circ}_{HO^-} - x_E$		2.x _E

- A l'équivalence, nous avons :

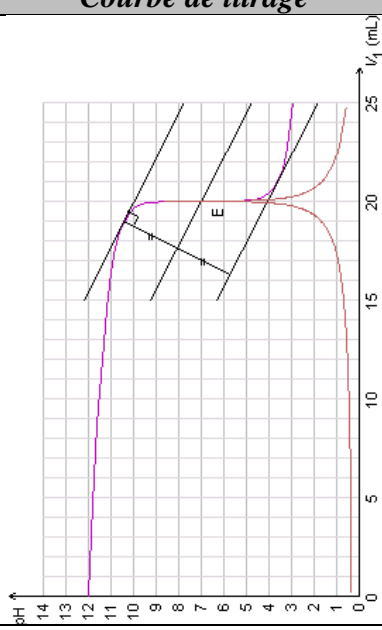
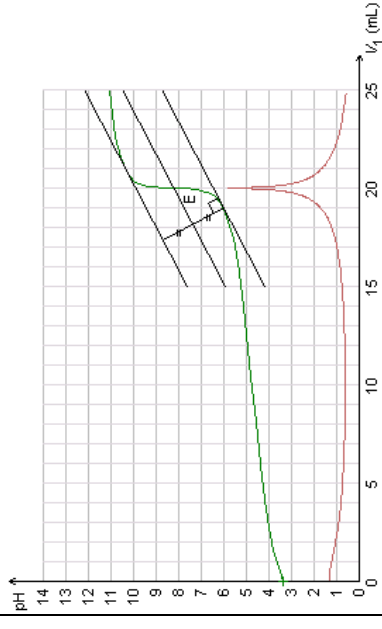
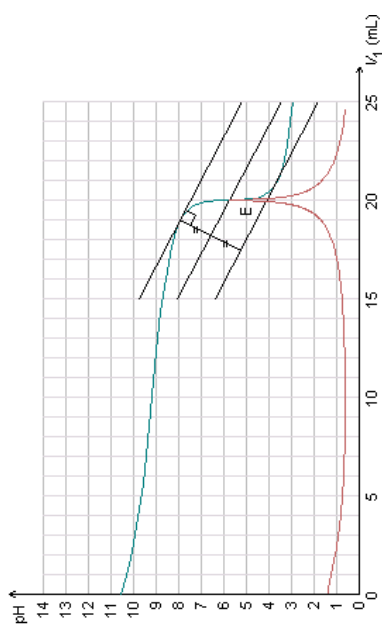
- Le volume V_{B_E} correspond à l'abscisse du point d'équivalence E.

pH à l'équivalence

A l'équivalence, les ions hydronium et hydroxyde ont été entièrement consommés. De plus, la réaction conduit à la formation d'eau : à l'équivalence, le pH de la solution est alors égal à 7 (à 25 °C).

Ce pH correspond à l'ordonnée du point d'équivalence E.

➤ Autres type de titrage :

Titrage	réaction	Courbe de titrage	Description de la courbe
Base forte par acide fort	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		<ul style="list-style-type: none"> Le pH est une fonction décroissante du volume d'acide versé. Cette courbe possède les mêmes caractéristiques que celle du titrage d'un acide fort par une base forte : <ul style="list-style-type: none"> le saut de pH est important. le pH de la solution à l'équivalence est égal à 7 (à 25 °C)
Acide faible par base forte	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		<ul style="list-style-type: none"> A l'équivalence, les molécules d'acide éthanoïque et les ions hydroxyde ont été entièrement consommés. Comme la réaction conduit à la formation d'ions éthanoate et d'eau, le pH de la solution à l'équivalence est supérieur à 7 (à 25 °C). Ce pH correspond à l'ordonnée du point d'équivalence E. Le saut de pH est moins important que lors d'un titrage acide fort – base forte.
Base faible par acide fort	$\text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		<ul style="list-style-type: none"> A l'équivalence, les molécules d'ammoniac et les ions oxonium ont été entièrement consommés. Comme la réaction conduit à la formation d'ions ammonium et d'eau, le pH de la solution à l'équivalence est inférieur à 7 (à 25 °C). Ce pH correspond à l'ordonnée du point d'équivalence E. Le saut de pH est aussi moins important que lors d'un titrage acide fort – base forte.

c) Titrages colorimétriques

L'équivalence étant définie comme le changement de réactif limitant, la détermination du volume équivalent V_E repose sur l'utilisation :

- d'une espèce colorée parmi toutes celles en jeu (réactifs comme produits de la réaction) : la coloration ou la décoloration brutale du mélange réactionnel correspond à l'équivalence ;
- d'un indicateur coloré (acido-basique ou rédox) qui réagit une fois le réactif limitant épuisé : le changement de teinte de cet indicateur, et donc du mélange réactionnel, correspond à l'équivalence.

L'équivalence se situant dans la zone de variation du pH la plus élevée, **l'indicateur coloré à utiliser doit contenir le point d'équivalence dans sa zone de virage**, pour avoir la plus grande précision dans la détermination du volume à l'équivalence.

Exemple :

Dans le cas du dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude, le pH à l'équivalence est 7 donc le Bleu de BromoThymol convient :

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Bleu de BromoThymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu

III - LES INCERTITUDES SUR LES TITRAGES

Lors d'un titrage, les sources d'erreurs sont multiples et variées :

✓ Utilisation de la verrerie :

- Les incertitudes des pipettes et des fioles jaugées sont indiquées sur le verre. A défaut, prendre 0,5 % comme incertitude relative.
- L'incertitude absolue pour une burette graduée est d'une demi-division pour la lecture du « 0 » et d'autant pour la lecture du volume équivalent, soit 1 division au total (soit 0,1 mL)

✓ Détermination graphique du volume à l'équivalence

L'incertitude absolue d'une détermination graphique se décide au cas par cas, en fonction de la qualité de la courbe. Avec une « belle » courbe, l'incertitude acceptée est de 0,1 mL.

✓ Détermination par colorimétrie du volume à l'équivalence

L'incertitude ne peut pas être inférieure au volume d'une goutte (0,05 mL). Lorsque le virage de l'indicateur coloré n'est pas net, il faut considérer une incertitude sur un volume plus large.

✓ Précision sur la concentration de la solution titrante

La concentration de la solution titrante est connue avec une précision fournie par le préparateur. L'incertitude relative est rarement meilleure que 0,1 %. L'incertitude acceptée est de 1 %.