

CONTROLE DE QUALITE DOSAGE PAR ETALONNAGE

Doser une espèce chimique c'est déterminer la concentration molaire de cette espèce dans une solution.

Il y a plusieurs techniques pour doser une espèce : le **dosage par étalonnage** et le **titrage**. Nous étudierons dans ce chapitre le dosage par étalonnage.

I. Dosage par étalonnage en utilisant la spectrophotométrie

1. La loi de Beer-Lambert

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance, à une longueur d'onde donnée, d'une solution diluée contenant une espèce colorée est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce :

$$A(\lambda) = k \times c \quad \left\{ \begin{array}{l} A : \text{absorbance (sans unité)} \\ C : \text{concentration (mol.L}^{-1}\text{)} \\ k : \text{constante} \end{array} \right.$$

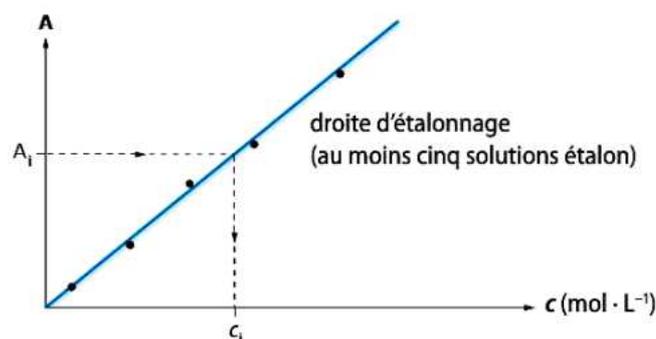
La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce chimique colorée est donc une droite passant par l'origine

Remarque : l'absorbance d'une solution colorée est une grandeur additive, c'est-à-dire que si une solution contient plusieurs espèces chimiques colorées, l'absorbance de la solution est égale à la somme des absorbances de ces différentes espèces : $A(\lambda) = \sum k_i \cdot c_i$

2. Principe du dosage par étalonnage

On cherche à doser une solution contenant une espèce colorée à la concentration inconnue c_i . Pour réaliser un dosage par étalonnage de cette solution en utilisant la spectrophotométrie, il faut effectuer les étapes suivantes :

- ① **Réaliser une gamme de solutions étalons qui contiennent l'espèce à doser à des concentrations c connues**
- ② **Mesurer l'absorbance A (qui dépend de la concentration c de l'espèce colorée) pour chaque solutions étalons**
- ③ **Tracer la droite d'étalonnage $A = f(c)$**
- ④ **Mesurer l'absorbance A_i de la solution de concentration inconnue**
- ⑤ **Utiliser la droite d'étalonnage pour déterminer la valeur de la concentration inconnue c_i**



II. Dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie

1. Loi de Kohlrausch

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. La loi de Kohlrausch relie la conductivité de cet ion à la concentration de l'ion en solution :

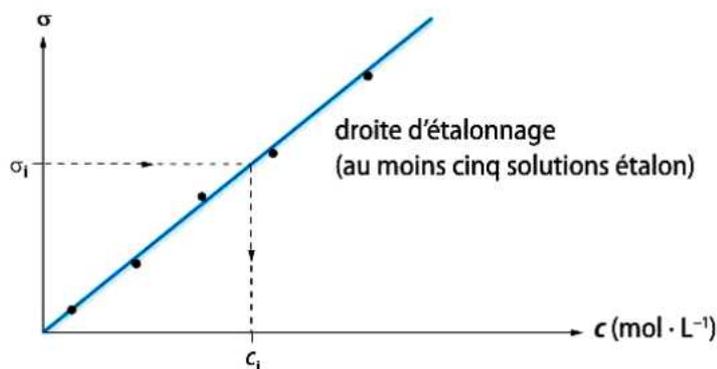
$$\boxed{\sigma = \lambda \cdot c} \quad \begin{cases} \sigma : \text{conductivité (S.m}^{-1}\text{)} \\ c : \text{concentration de l'ion (mol.L}^{-1}\text{)} \\ \lambda : \text{conductivité molaire ionique de l'ion (S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

Remarque : la conductivité d'une solution ionique est une grandeur additive, c'est-à-dire que si une solution contient plusieurs espèces chimiques ioniques, la conductivité de la solution est égale à la somme des conductivités de ces différentes espèces : $\boxed{\sigma = \sum \lambda_i \cdot c_i}$

2. Principe du dosage par étalonnage

On cherche à doser une solution contenant une espèce ionique à la concentration inconnue c_i . Pour réaliser un dosage par étalonnage de cette solution en utilisant la conductimétrie, il faut effectuer les étapes suivantes :

- ① **Réaliser une gamme de solutions étalons qui contiennent l'espèce à doser à des concentrations c connues**
- ② **Mesurer la conductivité σ (qui dépend de la concentration c de l'espèce colorée) pour chaque solutions étalons**
- ③ **Tracer la droite d'étalonnage $\sigma = f(c)$**
- ④ **Mesurer la conductivité σ_i de la solution de concentration inconnue**
- ⑤ **Utiliser la droite d'étalonnage pour déterminer la valeur de la concentration inconnue c_i**



III. Récapitulatif

Dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie

Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie

■ Objectif

Permet de doser une **espèce chimique colorée** en solution.

Permet de doser une **espèce chimique ionique** (électrolyte) en solution.

■ Gamme d'étalonnage

Préparer une série de solutions étalons, de **concentrations connues** en l'espèce chimique à doser : c'est la gamme d'étalonnage.

■ Grandeur mesurée et appareil

L'**absorbance A** est mesurée à l'aide d'un **spectrophotomètre**.

La **conductance G** ou la **conductivité σ** est mesurée à l'aide d'un **conductimètre**.

■ Loi sur laquelle repose la technique

Loi de Beer-Lambert (pour les solutions diluées)

$$A_\lambda = kc$$

A_λ : absorbance de la solution (sans unité).
 k : constante ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).
 c : concentration molaire de l'espèce chimique colorée ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Loi de Kohlrausch (pour les solutions diluées)

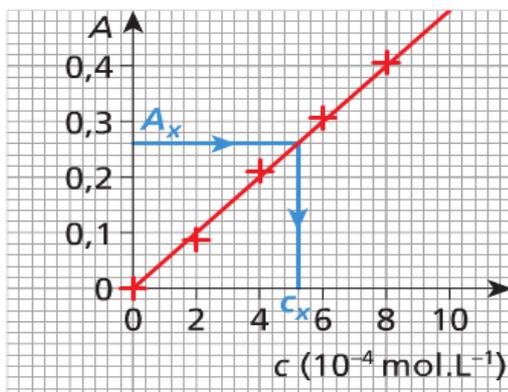
$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i] \text{ (toujours vraie)}$$

$$\sigma = kc \text{ (pour un unique soluté)}$$

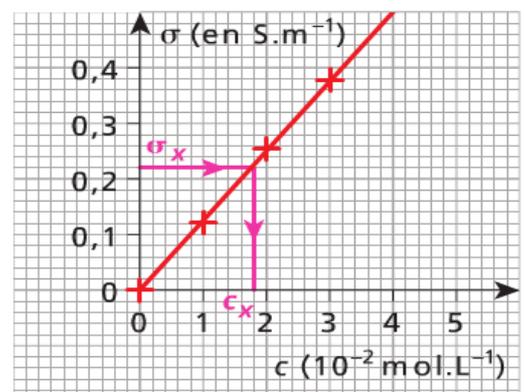
σ : conductivité de la solution ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$).
 λ_i : conductivité molaire ionique ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).
 $[X_i]$: concentration molaire de l'ion i en solution ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).
 c : concentration du soluté ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).
 k : constante ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

■ Détermination de la concentration inconnue c_x

- En reportant la mesure de A , de G ou de σ sur le graphe.



droite
d'étalonnage



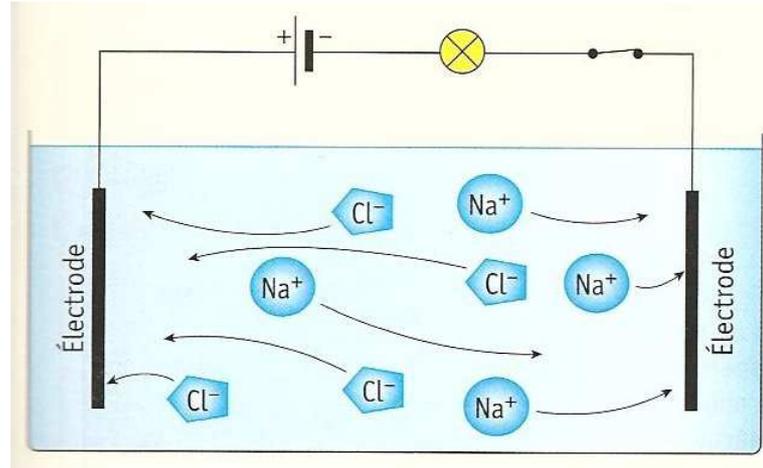
- À l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage.

Remarque : un dosage par étalonnage est une méthode non destructive : la nature et la concentration des différentes espèces chimiques qui composent la solution à analyser ne sont pas modifiées

1. Introduction

Un courant électrique ne peut circuler dans une solution que si elle contient des ions. On appelle ces solutions des **solutions électrolytiques** ou **électrolyte**.

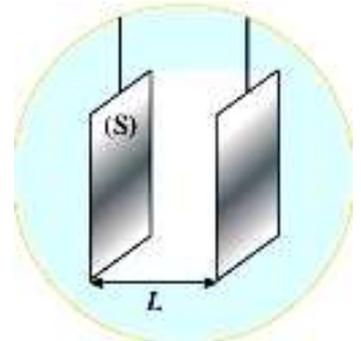
Le passage du courant électrique dans une solution résulte d'un déplacement d'ions : les ions positifs se déplacent dans le sens du courant (vers la borne -) et les ions négatifs dans le sens contraire (vers la borne +).



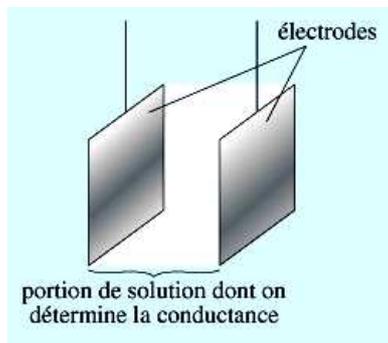
2. Conductance d'une solution

« L'appareil » de mesure : la cellule conductimétrique

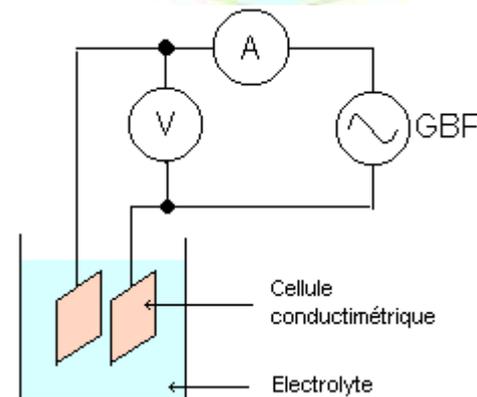
La cellule conductimétrique est un ensemble de deux plaques (en cuivre ou en platine) qui trempe dans une solution ionique. S est leur surface immergée dans la solution, L est la distance entre les deux plaques.



Résistance et conductance :



On considère la colonne de liquide entre les deux plaques de la cellule. Il est possible de mesurer la **résistance électrique** de cette portion de liquide à l'aide du montage suivant :



On mesure l'intensité du courant passant entre les deux plaques et la tension entre les deux plaques et on accède à la **résistance** (en ohm) de la portion de solution : $R = \frac{U}{I}$

La conductance d'une portion de solution, notée G, est donnée par l'inverse de sa résistance :

$$G = \frac{1}{R}$$

{ G : conductance mesurée (Ω^{-1} ou siemens S)
R : résistance de la portion de solution (Ω)

La conductance d'une solution ionique :

- dépend de la nature des ions qui la compose et de la température
- est proportionnelle à la surface S des plaques
- est inversement proportionnelle à la distance L entre les plaques
- **est proportionnelle à la concentration en ion** (pour un unique soluté ionique)

Pour les mesures de conductance, on utilisera du courant alternatif (500Hz)

3. Conductivité d'une solution

D'après ce que nous avons vu précédemment on peut écrire : $G = k \times \frac{S}{L}$
k, la constante de proportionnalité est appelée **conductivité** et est notée σ .

Par analyse dimensionnelle, on trouve son unité :

$$\boxed{G = \sigma \times \frac{S}{L}} \quad \left\{ \begin{array}{l} G : \text{conductance (S)} \\ \sigma : \text{conductivité (S.m}^{-1}\text{)} \\ S : \text{surface des plaques (m}^2\text{)} \\ L : \text{distance entre les plaque (m)} \end{array} \right.$$

Remarque :

On sait que G est proportionnel à c or pour une cellule conductimétrique donnée G est proportionnelle à σ . Nous savons donc maintenant que σ **est proportionnel à c**.

La conductance dépendant de la cellule conductimétrique utilisée (S et L), elle n'est donc pas une grandeur caractéristique d'une solution. Pour cette raison, les chimistes utilisent une autre grandeur : la conductivité, qui s'affranchi des caractéristique de la cellule conductimétrique.