

TP Chapitre 16 Contrôle de la qualité : Dosages par étalonnage

Savoirs-faire exigibles :

- Savoir distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental.
- Savoir exploiter le résultat d'un dosage (ici par étalonnage avec sa courbe)
- Savoir choisir la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation en disposant du protocole expérimental et d'une liste de matériel et de produits disponibles
- En TP : Savoir réaliser un dosage en suivant un protocole.

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, en comparant une grandeur physique, la conductivité σ ou l'absorbance A , à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalon.

Partie 1 : Dosage par étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre de l'hydroxyde de méthylthioninium contenu dans une solution pharmaceutique de collyre Laiter.

1) Principe du dosage.

Le collyre Laiter est une solution d'hydroxyde de méthylthioninium. Une solution de bleu de méthylène est une solution de chlorure de méthylthioninium. Ces deux solutions sont bleues car elles contiennent l'ion méthylthioninium. Pour des concentrations molaires identiques, les spectres d'absorption de ces deux solutions sont identiques.



bleu de méthylène : chlorure de méthylthioninium



hydroxyde de méthylthioninium

Le principe de ce dosage consiste à :

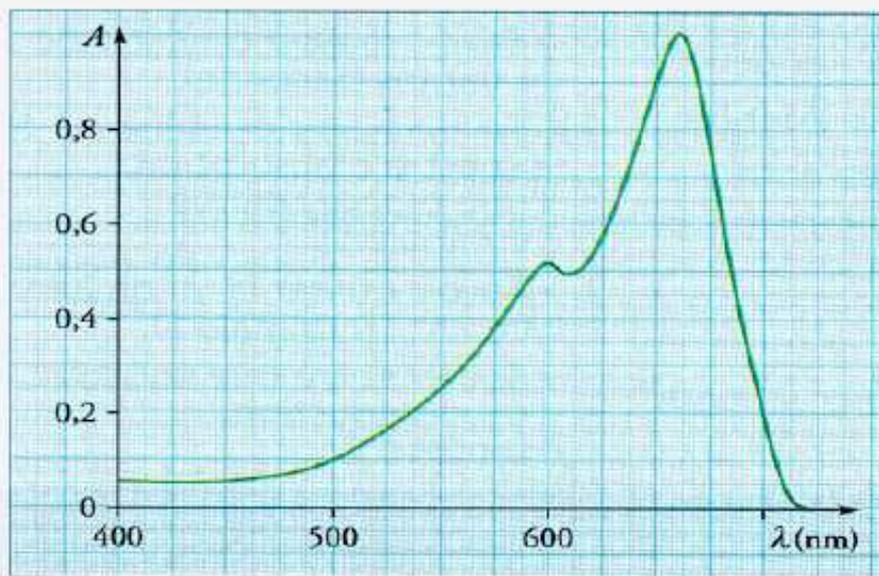
- Tracer la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration molaire en bleu de méthylène ;
- Mesurer l'absorbance du collyre Laiter dilué 100 fois ;
- Déduire de la courbe d'étalonnage la concentration molaire en hydroxyde de méthylthioninium dans le collyre Laiter.

2) Protocole expérimental et exploitations des résultats.

- A partir de la solution-mère de bleu de méthylène de concentration massique $C_m = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, on désire réaliser une échelle de teintes constituée des solutions-filles notées S1 à S6

Solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Concentration Massique $\gamma_f \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Volume V_m de solution-mère à prélever (mL)						
Concentration molaire $C_f \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$						

- (1) Calculer en mL les volumes V_m de solution-mère à prélever pour préparer les 50 mL de chaque solution-fille.
- (2) Le bleu de méthylène utilisé pour réaliser la solution-mère a pour formule $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3 H_2O$. C'est un sel trihydraté de masse molaire $373,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ les concentrations molaires C_f en bleu de méthylène des solutions-filles.
- (3) Décrire le protocole expérimental de la préparation d'une solution-fille.
- Préparer les six solutions-filles.
 - Régler préalablement le spectrophotomètre à la longueur d'onde de 650 nm et régler le « zéro » avec une cuve contenant de l'eau distillée.
 - Mesurer l'absorbance A de chaque solution-fille ainsi que celle du collyre Laiter dilué 100 fois.
- (4) Représenter à l'aide du logiciel régressi la courbe d'étalonnage $A = f(C_f)$.
- (5) Déduire de cette courbe d'étalonnage la concentration molaire C_{collyre} en hydroxyde de méthylthioninium du collyre Laiter étudié.
- (6) Sachant que la masse molaire de l'hydroxyde de méthylthioninium $C_{16}H_{19}ON_3S$ est $301,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer la concentration massique en hydroxyde de méthylthioninium du collyre Laiter. Comparer à l'indication portée sur l'emballage à savoir $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- (7) On donne ci-contre le spectre d'absorption ci-contre d'une solution de bleu de méthylène. Justifier la valeur de la longueur d'onde choisie pour réaliser les mesures des absorbances au spectrophotomètre



■ Doc. 1 Spectre d'absorption du bleu de méthylène.

Partie 2 : Dosage par étalonnage à l'aide d'un conductimètre-spectrophotomètre du chlorure de sodium contenu dans un sérum physiologique.

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium de concentration massique $t = 9,0 \text{ g.L}^{-1}$.
 Comment vérifier cette indication à l'aide d'un dosage par étalonnage en utilisant un conductimètre ?

Solutions et matériel et disponibles :

- solution mère S_0 de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- ampoule de sérum physiologique de 5 mL ;
- eau distillée ;
- 5 tubes à essais ($\phi = 18 \text{ mm}$) sur support + bouchons ;
- 2 burettes graduées 25,0 mL ;
- 1 fiole jaugée 100,0 mL ;
- 1 petit bécher de transvasement 150 mL ;
- 1 conductimètre avec cellule conducti-métrique ;
- solution étalon de KCl à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'étalonnage du conductimètre ;
- godet pour les mesures de conductivité ;
- notice d'utilisation du conductimètre.



Dilution - Facteur de dilution F:

Une solution fille est obtenue par dilution d'une solution mère d'un facteur **F** appelé facteur de dilution.

Solution fille S_i	Solution mère S_0
Concentration : C_i	Concentration : $C_0 > C_i$
Volume : V_i	Volume : $V_0 < V_i$

Facteur de dilution : $F = \frac{V_i}{V_0} = \frac{C_0}{C_i} > 1$

Préparation des solutions étalon en chlorure de sodium

À partir de la solution mère S_0 de concentration $C_0 = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$, on souhaite préparer, par dilution, quatre solutions filles notées S_1, S_2, S_3 et S_4 , de même volume $V_i = 20,0 \text{ mL}$ et de concentration C_i différentes.

✓ Compléter le tableau suivant:

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V_0 (mL)	20,0	16,0	12,0	8,0	4,0
V_{eau} (mL)	0,0				
V_i (mL)	20,0				
C_i (mmol.L ⁻¹)	10				

✓ Préparer les solutions filles en utilisant les solutions et le matériel disponibles.

Mesures des conductivités et courbe d'étalonnage

- ✓ Étalonner le conductimètre avec la notice et la solution de KCl à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ✓ Mesurer la conductivité σ_{ED} de l'eau distillée utilisée pour préparer les solutions filles.
- ✓ Mesurer la conductivité σ'_i des solutions filles en commençant par la solution la plus diluée.

✓ Compléter le tableau suivant:

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
σ'_i (mS.cm ⁻¹)					
$\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_{ED}$ (mS.cm ⁻¹)					
C _i (mmol.L ⁻¹)					

1. Comment interpréter la valeur non nulle de σ_{ED} ? Que représente alors σ_i ?
2. Tracer la courbe d'étalonnage σ_i en fonction des concentrations C_i.
3. Quelle est l'allure du graphe obtenu? Que peut-on en conclure?

Exploitation

- ✓ Diluer 20 fois le sérum physiologique contenu dans l'ampoule avec le matériel disponible (1 ampoule pour 2 binômes).
 - ✓ Mesurer la conductivité $\sigma_{\text{sérum dilué}}$ de la solution diluée ainsi préparée.
4. Déterminer la concentration C_{sérum dilué} à l'aide de la courbe d'étalonnage.
 5. En déduire la concentration C_{sérum} en chlorure de sodium du sérum physiologique.
 6. Calculer la concentration massique t_{sérum} correspondante (Donnée : M(NaCl) = 58,5 g.mol⁻¹).
 7. Comparer t_{sérum} et t en calculant une incertitude relative. Conclure.

TP Chapitre 16 Contrôle de la qualité : Dosages par titrage

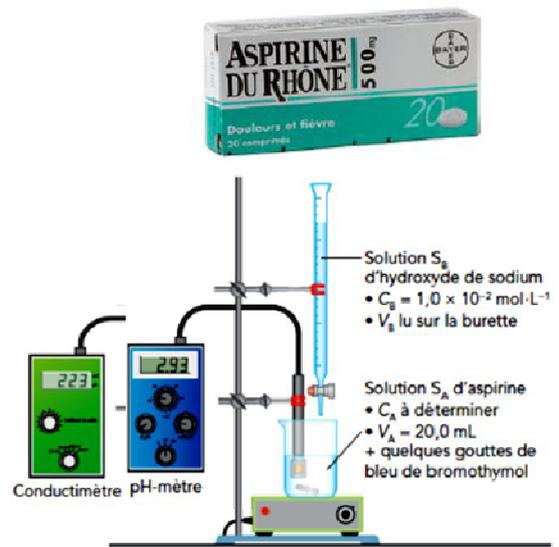
Savoirs-faire exigibles :

- Savoir distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental.
- Savoir exploiter le résultat d'un dosage (ici par repérage de l'équivalence avec sa courbe)
- Savoir choisir la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation en disposant du protocole expérimental et d'une liste de matériel et de produits disponibles
- En TP : Savoir réaliser un dosage en suivant un protocole.

I - TITRAGE D'UNE SOLUTION D'ASPIRINE

- Le principe actif d'un comprimé d'aspirine est l'acide acétylsalicylique de formule brute $C_9H_8O_4$.
- Préparer **500,0 mL** de solution d'aspirine par dissolution d'un comprimé d'aspirine 500 finement broyé dans un mortier. Soit S_A la solution d'aspirine et C_A sa concentration molaire en acide acétylsalicylique
- Étalonner le pH-mètre avec la notice fournie.
- Dans un bécher, introduire un volume $V_A = 20,0$ mL de solution S_A et ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT).

Info : Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré adapté à ce titrage. Il permet de repérer visuellement l'équivalence du titrage, grâce à un changement de coloration de la solution dans le bécher.



- Réaliser le montage schématisé ci-contre.
 1. Préparer un tableau de valeurs (V_B ; pH ; σ).
 2. Ajouter la solution S_B , mL par mL en relevant la valeur du pH et de la conductivité σ à chaque ajout. On observe une décoloration rapide de la solution dans le bécher. A l'approche de l'équivalence, la décoloration est plus lente. Verser alors la solution S_B par pas de 0,5 mL.
 3. Noter le volume V_B correspondant au changement de coloration dans le bécher.
 4. Une fois l'équivalence passée, verser la solution S_B , millilitre par millilitre jusqu'à $V_B = 20,0$ mL.

II – EXPLOITATION DES RESULTATS

EN AUTONOMIE

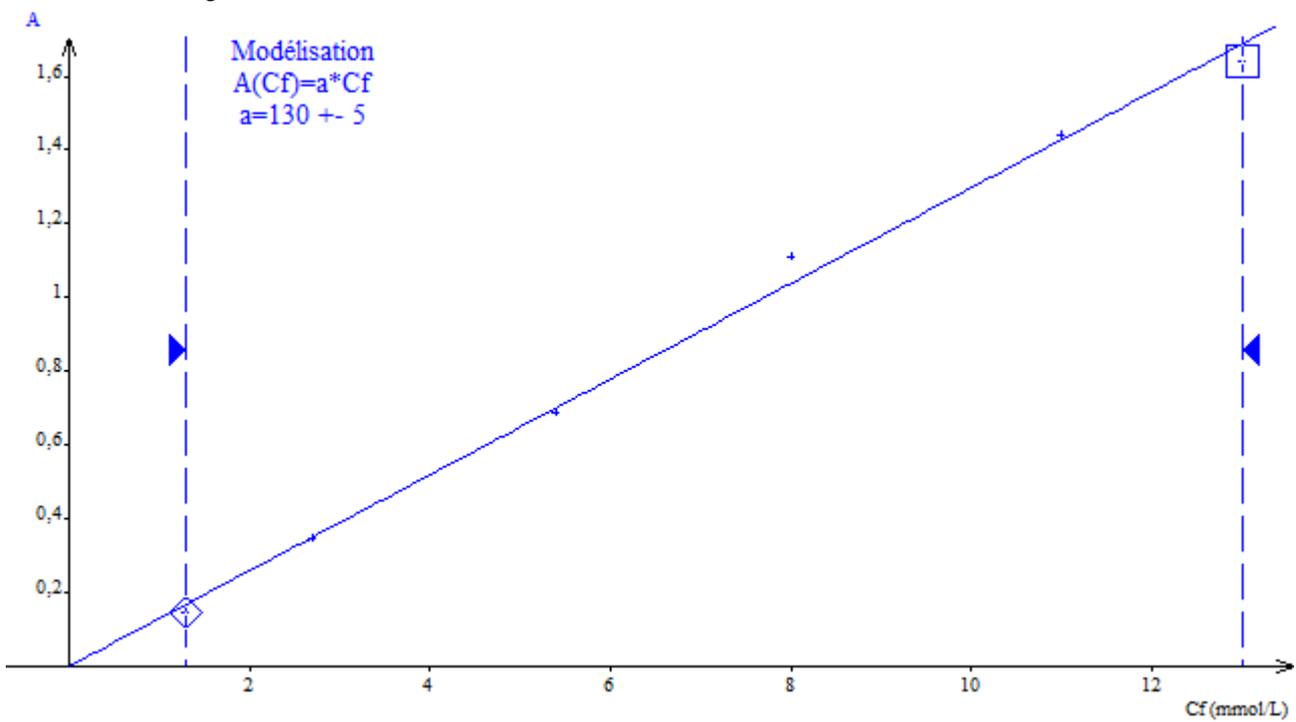
1. Comment repère-t-on visuellement l'équivalence du titrage ?
Comment évolue alors le pH de la solution dans le bécher ?
2. Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_B)$.
3. A l'aide de la méthode des tangentes parallèles, déterminer les coordonnées (V_E ; pH_E) du point équivalent E sur le graphe.
4. Justifier le choix du BBT comme indicateur coloré pour ce titrage, sachant que sa zone de virage est [6,0(jaune)- 7,6 (bleu)].
5. Les couples acide-bases mis en jeu sont $C_9H_8O_4(\text{aq}) / C_9H_7O_4^-(\text{aq})$ et $H_2O(\ell) / HO^-(\text{aq})$. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
6. En exploitant la notion d'équivalence, établir une relation entre la quantité n_0 d'acide acétylsalicylique présente initialement dans le bécher et la quantité n_E d'hydroxyde de sodium apportée à l'équivalence.
En déduire une relation entre C_A , V_A , C_B et V_E .
8. Calculer la valeur de la concentration C_A .
9. Déduire de la valeur de C_A la masse m_A de principe actif contenu dans un comprimé.
Donnée $M(\text{aspirine}) = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
10. Comparer cette masse à celle qui est indiquée sur la boîte du médicament, en calculant une incertitude relative.

CORRECTION TP CH16 : Dosages par étalonnage

Partie 1 : CORRECTION

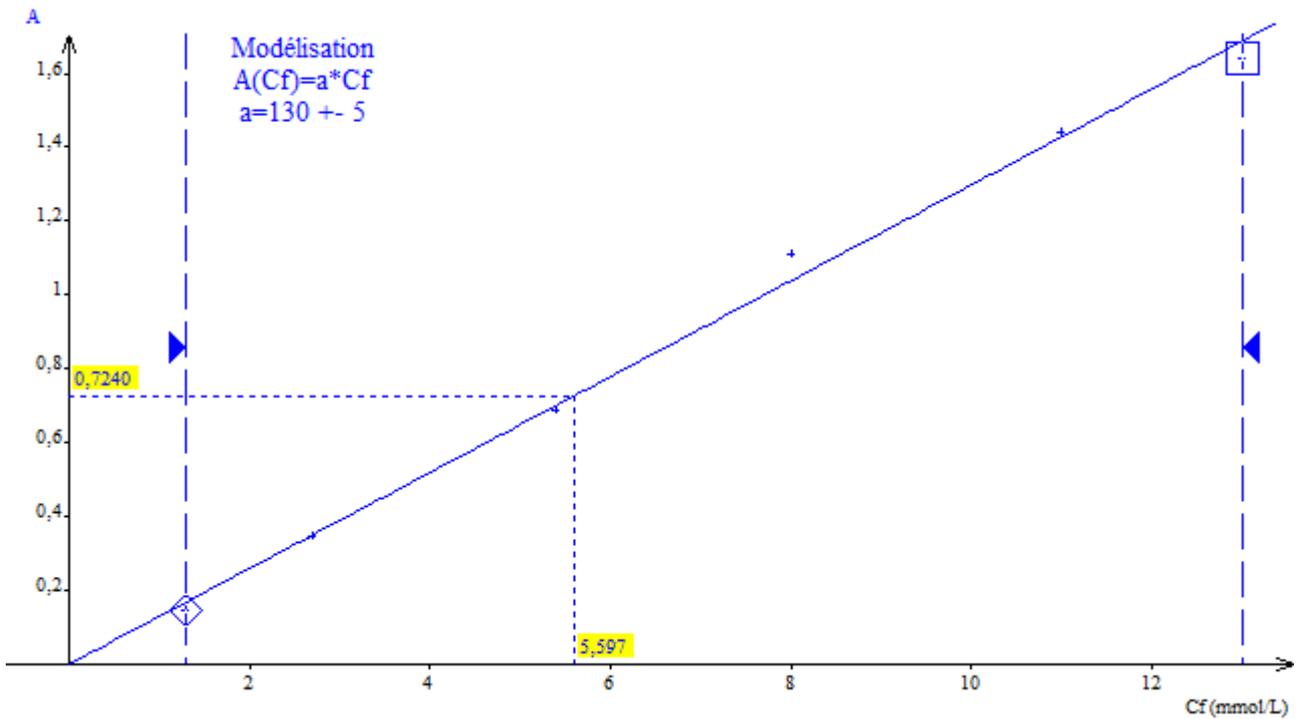
Solution	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Collyre
Concentration massique	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	?
Volume de solution mère à prélever	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	?
Concentration molaire	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$?
Absorbance	0,147	0,345	0,689	1,108	1,442	1,640	0,724

Courbe d'étalonnage



Détermination de la concentration du collyre

Graphiquement



Par le modèle

La modélisation nous fournit l'équation de la droite d'étalonnage : $A = 130 \cdot C_f$ (attention : C_f est en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

On mesure $A = 0,724$, on en déduit $C_f = 0,724 / 130 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

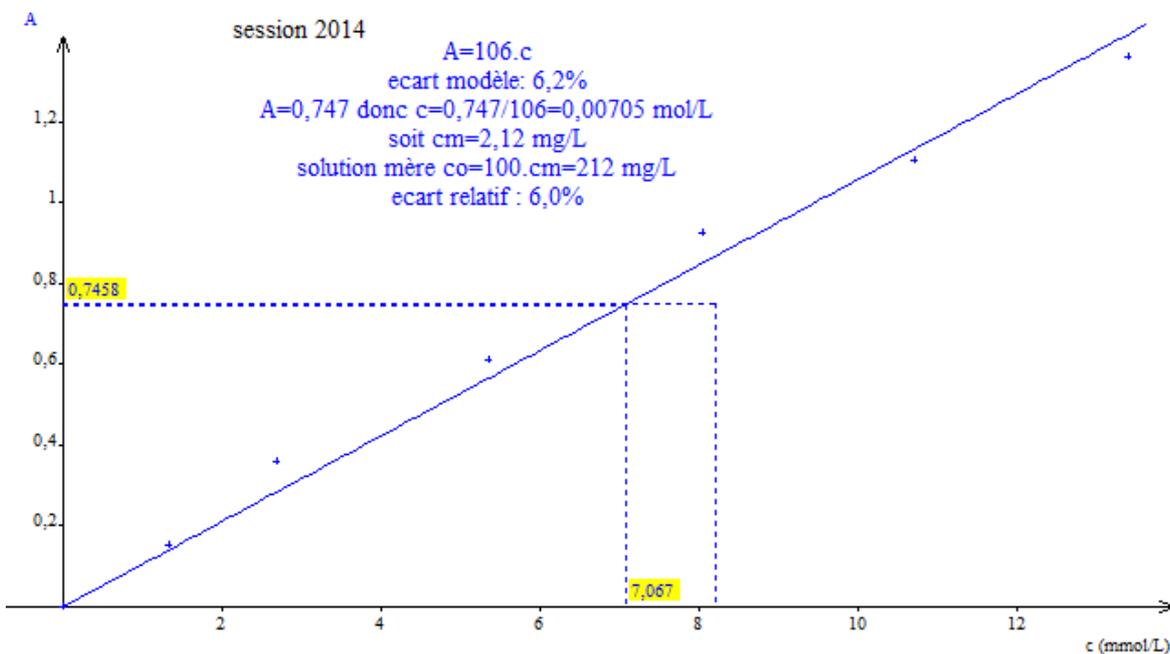
On en déduit la concentration du collyre dilué 100 fois : $C = 100 \cdot C_f = 100 \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} = 5,6 \cdot 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Concentration massique : $C_m = M \cdot C = 301,1 \cdot 5,6 \cdot 10^{-1} = 170 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Sur l'étiquette : 2 mg pour 10 mL de solution soit une concentration massique de $C_{\text{théo}} = 0,0020 / 0,010 = 0,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

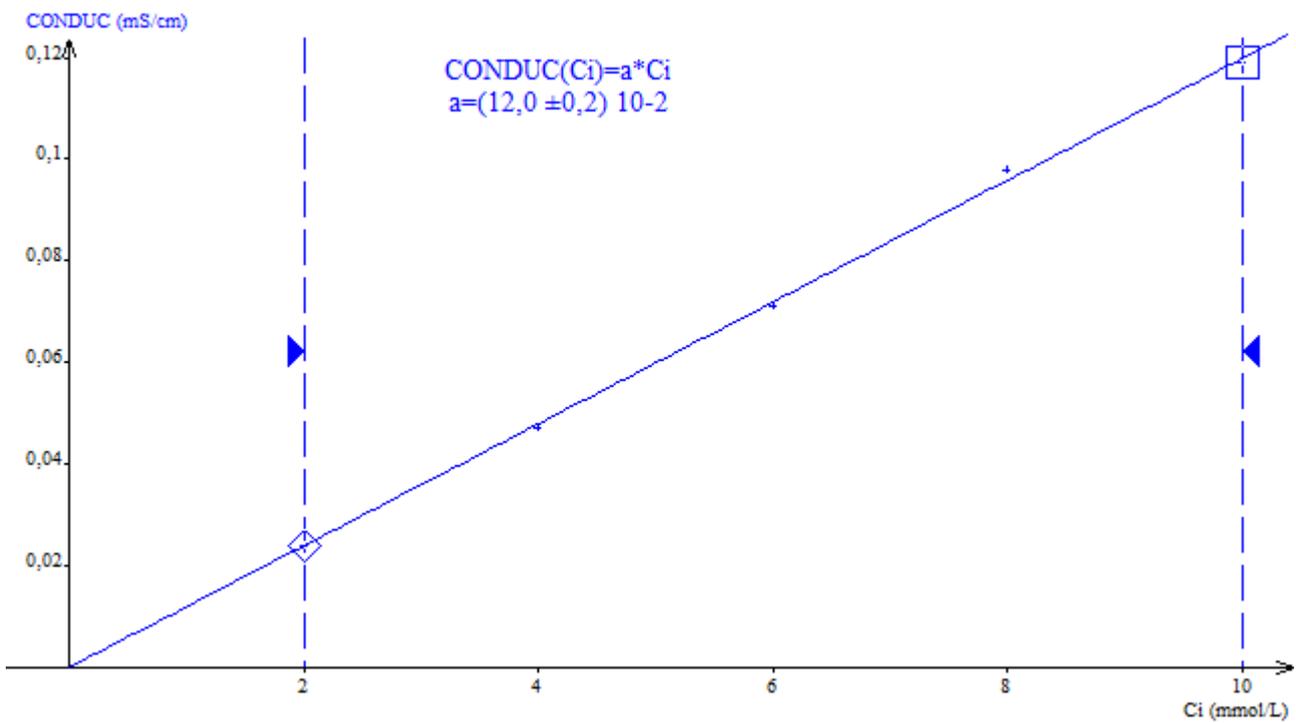
Soit un écart relatif de $(0,20 - 0,17) / 0,20 = 0,15$ soit 15 %

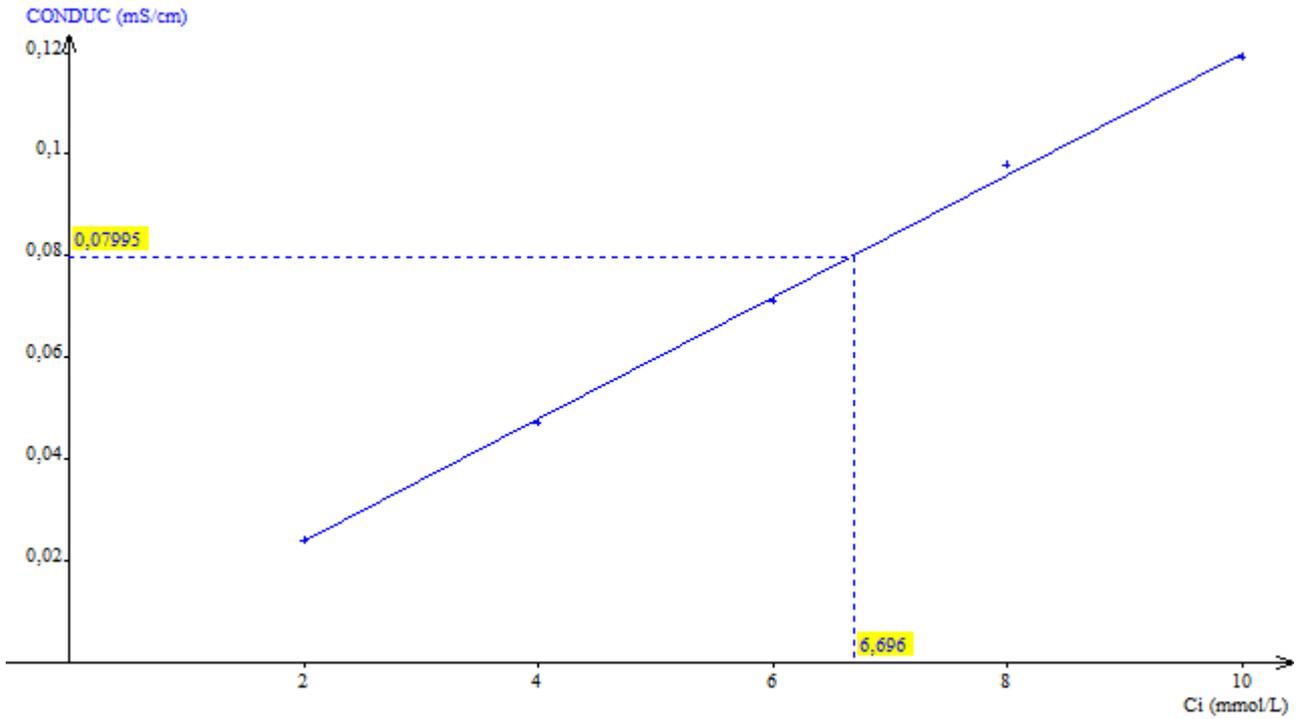
(7) l'absorbance est maximale à 650 nm, ce qui explique cette longueur d'onde pour les mesures



Partie 2 : CORRECTION

Solution	S0	S1	S2	S3	S4	collyre
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00	
Vo (mL)	20,0	16,0	12,0	8,0	4,0	
Veau (mL)	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0	
Ci (mmol.L ⁻¹)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	
σ (mS.cm ⁻¹)	0,18	0,11	0,076	0,042	0,02	0,08





4. $C_{\text{diluée}} = 6,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ attention : il fallait diluer la solution 10 fois plus que ce qui était indiqué sur le protocole !
5. $C_{\text{sérum}} = 20 * 6,7 = 134 \text{ mmol.L}^{-1}$
6. $t_{\text{sérum}} = C_{\text{sérum}} * M = 134 * 58,5 = 7,8 \text{ g.L}^{-1}$
7. incertitude relative : $100 * (9,0 - 7,8) / 9,0 = 13 \%$ d'écart
La valeur expérimentale est du même ordre de grandeur mais relativement éloigné de la valeur de référence.

I - DOSAGE PAR ETALONNAGE AVEC UN CONDUCTIMETRE
Préparation des solutions étalon en chlorure de sodium

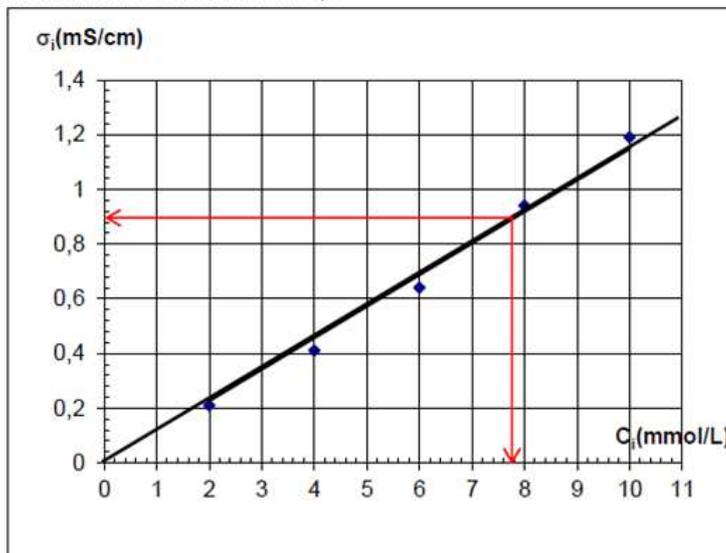
Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V _{0,i} (mL)	20,0	16,0	12,0	8,0	4,0
V _{eau,i} (mL)	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0
C _i (mmol.L ⁻¹)	10	8	6	4	2

Mesures de conductivité et courbe d'étalonnage

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
σ' _i (mS.cm ⁻¹)	1,26	1,01	0,71	0,48	0,28
σ _i = σ' _i - σ _{ED} (mS.cm ⁻¹)	1,19	0,94	0,64	0,41	0,21
C _i (mmol.L ⁻¹)	10	8	6	4	2

1. La valeur non nulle de σ_{ED} est due à la présence d'ions, en faible quantité, dans l'eau distillée.
 σ'_i = σ_i - σ_{ED} représente uniquement la conductivité des ions chlorure et sodium dans les solutions.

2. Courbe d'étalonnage σ_i en fonction des concentrations C_i :



3. Le graphe est une droite passant par l'origine. La conductivité σ_i est donc proportionnelle à la concentration C_i en chlorure de sodium des solutions étalons : σ_i = k . C_i .

Exploitation

4. $\sigma_{\text{sérum dilué}} = 0,90 \text{ mS.cm}^{-1}$ donc la courbe d'étalonnage donne : $C_{\text{sérum dilué}} = 7,8 \text{ mmol.L}^{-1}$.

5. La solution de sérum physiologique étant diluée 20 fois : $C_{\text{sérum}} = 20 \times C_{\text{sérum dilué}} = 20 \times 7,8 = 156 \text{ mmol.L}^{-1}$.

6. $t_{\text{sérum}} = C_{\text{sérum}} \times M(\text{NaCl}) = 0,156 \times 58,5 \approx 9,1 \text{ g.L}^{-1}$.

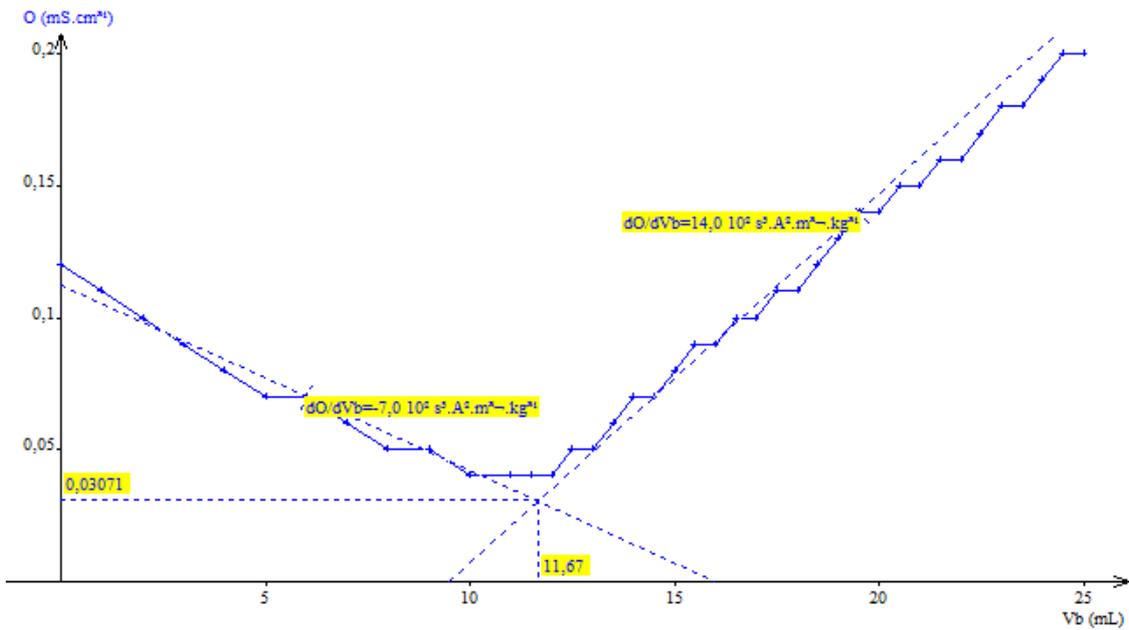
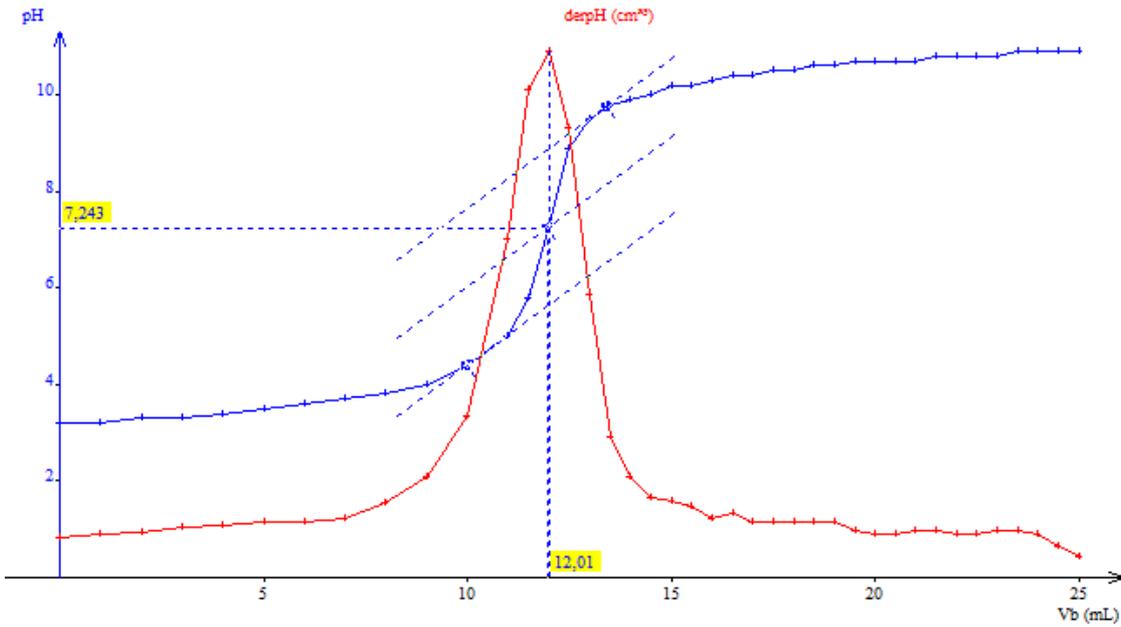
7. Incertitude relative : $100 \times \frac{|t_{\text{sérum}} - t|}{t} = 100 \times \frac{0,1}{9,0} = 1,1 \%$.

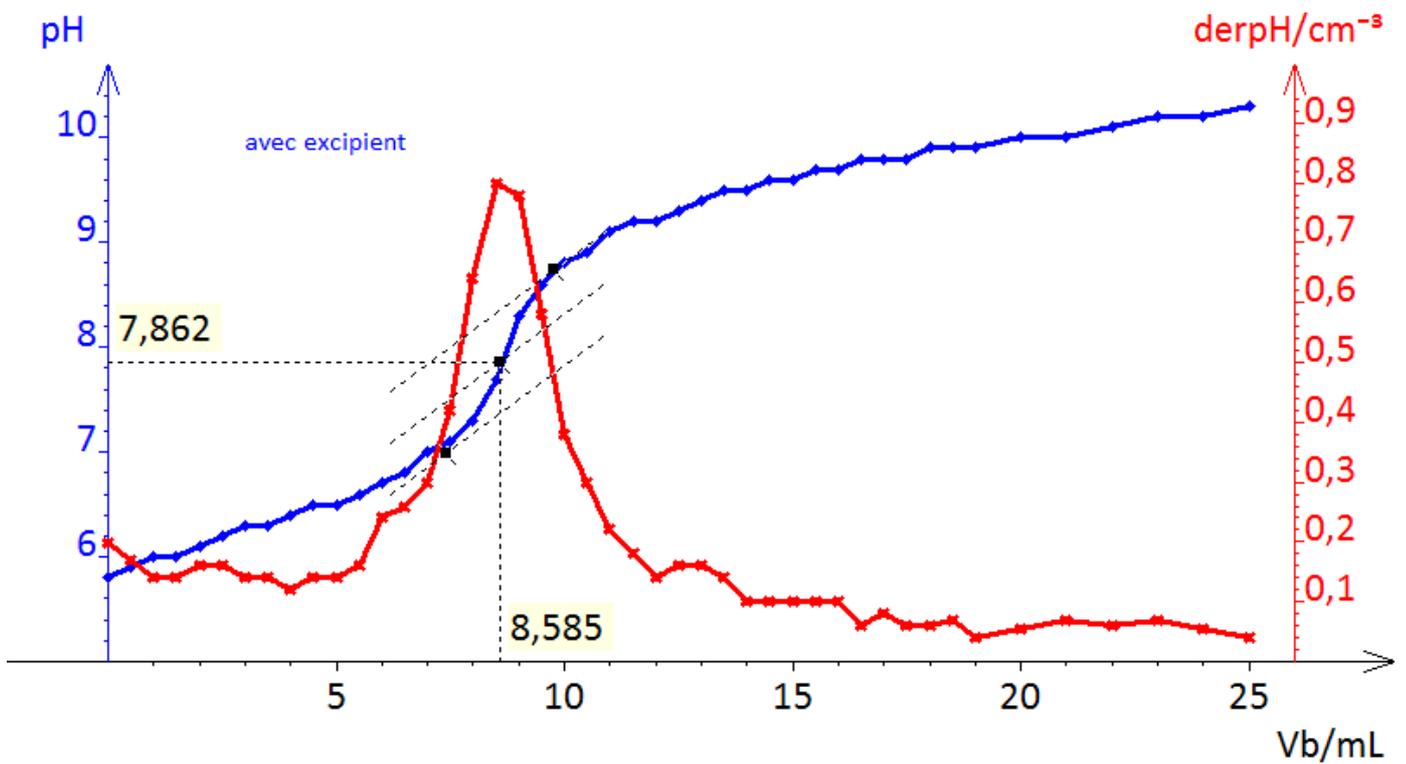
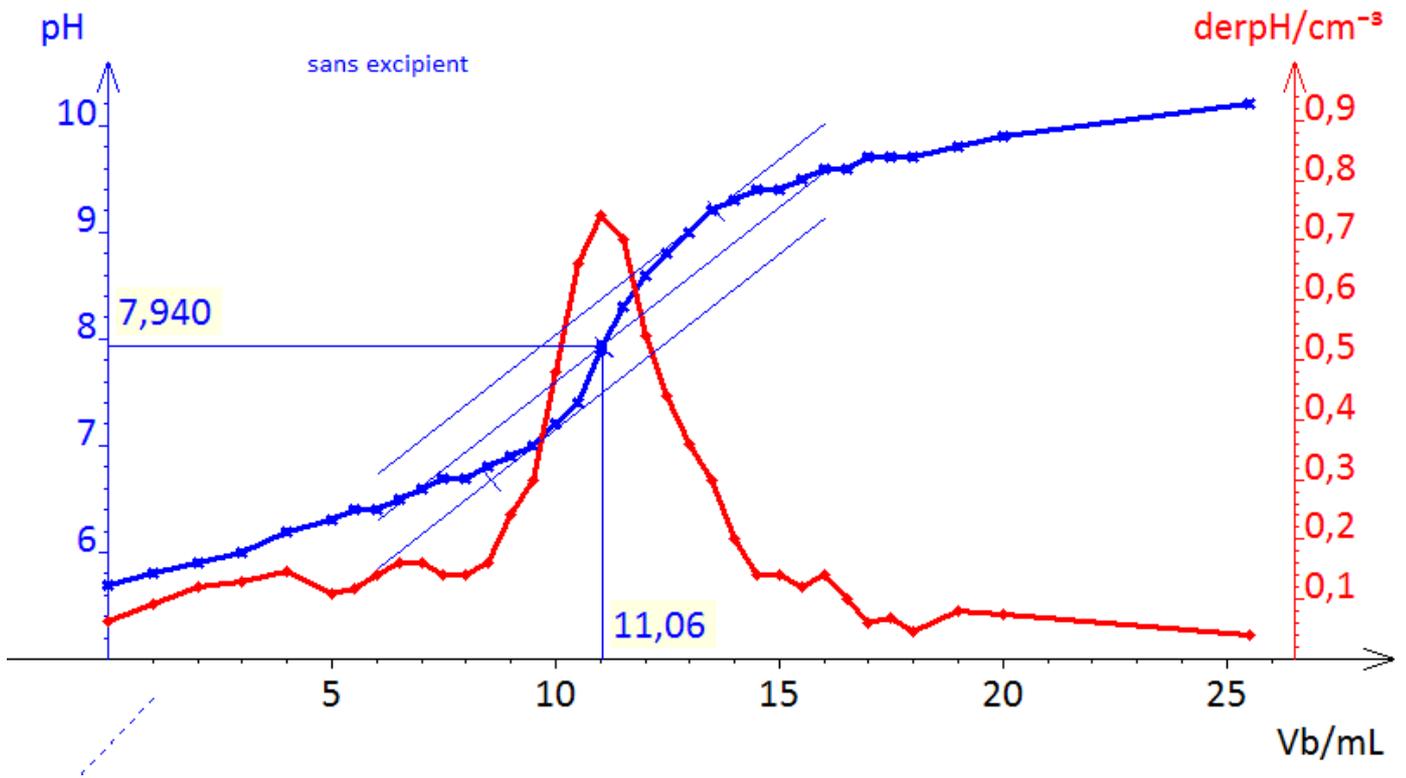
La valeur trouvée expérimentalement est cohérente avec celle annoncée sur l'ampoule.

TP CH 16 Contrôle de la qualité : Dosages par titrage

II – EXPLOITATION DES RESULTATS

1. L'équivalence est repérée par le changement de coloration jaune → bleu dans le bécher.
Le pH augmente alors brusquement.



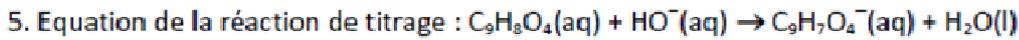


3. Avec la méthode des tangentes et de la dérivée le point d'équivalence a pour coordonnées :

$$\text{pHe} = 7,2$$

$$V_e = 12,0 \text{ mL}$$

4. pHe appartient bien à la zone de virage de l'indicateur coloré.



6. A l'équivalence du titrage : $n_o = n_e$.

$$\text{Donc : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

8. **2013**

$$\text{pH-métrie : } C_a = C_b \cdot V_e / V_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 12,0 / 20,0 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{conductimétrie : } C_a = C_b \cdot V_e / V_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 11,7 / 20,0 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2014 :

$$\text{pH-métrie avec excipient : } C_a = C_b \cdot V_e / V_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 8,6 / 20,0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH-métrie sans excipient : } C_a = C_b \cdot V_e / V_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 11,1 / 20,0 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

9. **2013**

$$\text{pH-métrie : } m_a = C_a \cdot V_{\text{sol}} \cdot M_a = 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 500,0 \cdot 180 = 540 \text{ mg}$$

$$\text{Incertitude relative de } (540-500) / 500 \cdot 100 = 8,0 \%$$

$$\text{conductimétrie : } m_a = C_a \cdot V_{\text{sol}} \cdot M_a = 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot 500,0 \cdot 180 = 527 \text{ mg}$$

$$\text{Incertitude relative de } (527-500) / 500 \cdot 100 = 5,4 \%$$

2014 :

$$\text{pH-métrie AVEC EXCIPIENT : } m_a = C_a \cdot V_{\text{sol}} \cdot M_a = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 500,0 \cdot 180 = 387 \text{ mg}$$

$$\text{Incertitude relative de } (387-500) / 500 \cdot 100 = 23 \%$$

$$\text{pH-métrie SANS EXCIPIENT : } m_a = C_a \cdot V_{\text{sol}} \cdot M_a = 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 500,0 \cdot 180 = 504 \text{ mg}$$

$$\text{Incertitude relative de } (504-500) / 500 \cdot 100 = 0,8 \%$$

Conclusion : la méthode conductimétrique est plus proche de la valeur de référence. Si notre manipulation est convenablement menée, on peut conclure que le comprimé étudié est légèrement surdosé !

