



## Chapitre 16 : Contrôle de la qualité par dosage

**Doser une solution, c'est déterminer la concentration molaire d'une solution inconnue.**

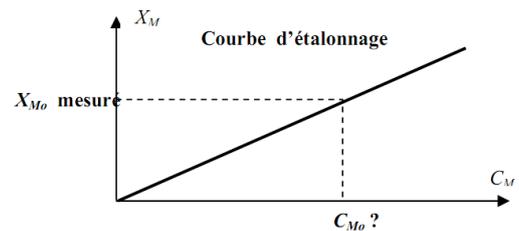
### I. Dosages par étalonnage.

- 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.

#### 1. Dosage par étalonnage ;

Un dosage par étalonnage est une méthode physique de détermination de la concentration molaire  $C$  apportée d'une espèce chimique  $M$ , par utilisation d'une courbe d'étalonnage  $X_M = f(C_M)$ . La courbe d'étalonnage donne les variations d'une grandeur physique  $X_M$  attachée à  $M$  (absorbance, conductance, conductivité, ...), en fonction de  $C_M$ , concentrations apportées connues en  $M$  de solutions aqueuses de  $M$ , appelées solution étalons.

La figure ci-contre représente une courbe d'étalonnage linéaire, comme c'est souvent le cas, et montre comment la mesure de  $X_M$  permet d'accéder par lecture graphique à la concentration inconnue  $C_M$  de l'espèce à doser.



#### 2. Spectrophotométrie; loi de Beer-Lambert.

On constate que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution.

**Cette relation s'appelle la loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon \times L \times C$**

$C$  est la concentration de la solution en mol/L

$L$  est l'épaisseur de solution traversée par le faisceau lumineux en mètre (souvent en cm)

$\epsilon$  : epsilon dépend de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée. On l'appelle coefficient d'absorption molaire ou coefficient d'extinction exprimé en L/mol/m.

Remarque : cette relation est vraie uniquement sur un domaine de concentration (solution plutôt diluée).

#### 3. Conductimétrie; la loi de Kohlrausch.

Si l'une au moins des espèces de la transformation chimique étudiée est un ion, on peut suivre une variation de la conductance ou de la conductivité de la solution.

On mesure la conductance  $G$  de l'espèce ionique ou la conductivité  $\sigma$  lors de la transformation en fonction du temps.

$$G(t) = \frac{S}{L} \sigma(t)$$

**Loi de Kohlrausch :**

$$\sigma = \lambda c^+ \cdot [c^+] + \lambda a^- \cdot [a^-]$$

**G : conductance** en Siemens (S)

$S$  est la surface des électrodes en  $m^2$

$L$  la distance entre les 2 électrodes en m

**$\sigma$  la conductivité** du système en S/m

$\lambda$  : Conductivité molaire ionique en  $S \cdot m^2 / mol$

$[c^+]$ ,  $[a^-]$  la concentration exprimée en  $mol/m^3$

Si  $[c^+] = [a^-] = C$ , la loi de **Kohlrausch s'exprime** :  $\sigma = (\lambda c^+ + \lambda a^-) \times C$

La conductivité est proportionnelle à la concentration de la solution.

Les limites :

Pour des concentrations faibles, la conductivité est bien proportionnelle à la concentration. La courbe est bien une droite. Au delà, il n'y plus de relation de proportionnalité.

Pour une solution composée d'un mélange de plusieurs ions de concentrations différentes, par exemple une solution d'eau de mer, la conductivité dépend alors de plusieurs concentrations. Il devient alors impossible de réaliser une courbe d'étalonnage pour un soluté, sauf si la concentration des autres solutés ne varie pas. Il faut donc que la solution ionique ne contienne qu'un seul soluté ionique dont la concentration varie.



## II. Dosages par titrage direct.

- 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.

### 1. Réaction support de titrage et équivalence dans un titrage.

Pour réaliser un titrage, on utilise une réaction totale et rapide.

On détermine expérimentalement le point d'équivalence qui correspond au moment où le nombre de mole du produit dosé est égale au coefficient stœchiométrique près au nombre de mole de produit versé.

L'équivalence est atteinte lorsque les deux réactifs sont tous deux entièrement consommés. **L'équivalence est définie comme l'état du système dans lequel le réactif titré (dans le bécher) devient le réactif limitant alors qu'avant l'équivalence le réactif limitant était le réactif titrant (dans la burette).**

On réalise un tableau d'avancement pour déterminer la relation liant les quantités de matière de réactifs (à l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés).

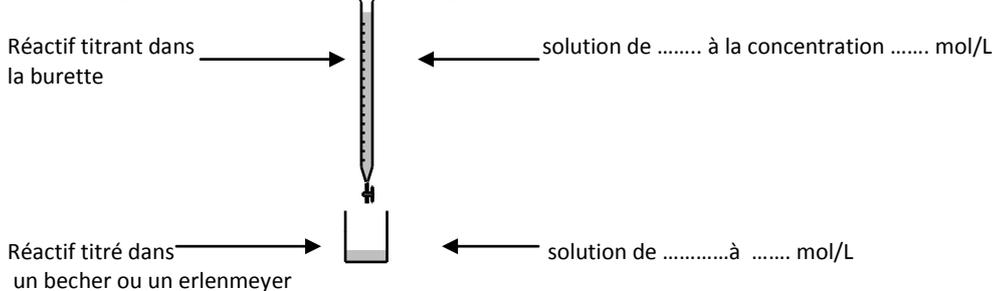
Exemple du dosage d'un acide carboxylique par la soude :

équation de la réaction du titrage		R-COOH <sub>(aq)</sub> + HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> = R-COO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>			
état	en mol	quantités de matière en mol			
initial	$x = 0$	$n_a = C_a \cdot V_a$	$n_b = C_b \cdot V_b$	0	beaucoup
intermédiaire	$x$	$C_a \cdot V_a - x$	$C_b \cdot V_b - x$	$x$	beaucoup
final	$x_f$	$C_a \cdot V_a - x_f = 0$	$C_b \cdot V_b - x_f = 0$	$x_f$	beaucoup

On considère un état initial fictif où les réactifs auraient été introduits directement dans les proportions stœchiométriques. À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ils sont alors totalement consommés. Il

y a changement de réactif limitant :  $x_f = n_a = n_b$  donc :  $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a}$

Le montage pour les 3 types de dosage (ph-métrique, conductimétrique, colorimétrique) est le même :



On dose toujours la solution titrée par une solution titrante.

#### La burette :

A votre arrivée elle est retournée (à votre départ aussi !) :

- rincer la burette à l'eau
- conditionner avec la solution qui y sera placée avec un petit volume de l'ordre de 5 mL.
- Remplir la burette au-dessus du zéro.
- Chasser la bulle d'air qui est sous le robinet et régler le zéro.

#### La pipette :

- Verser la solution à doser dans un bécher PROPRE ET SEC ! (la présence de gouttes d'eau modifierait la concentration)
- Ne jamais pipeter directement d'un flacon, d'une fiole ou d'une bouteille !
- Rincer la pipette à l'eau distillée.
- Essuyer l'extérieur de la pipette avec du papier pour ne pas polluer la solution.
- Conditionner la pipette avec un petit volume de solution. Jeter à l'évier.
- Procéder au prélèvement.
- Tout au long des opérations la pipette doit toujours être maintenue verticale !
- Faire couler le contenu de la pipette dans le récipient où sera fait le dosage : la pointe de la pipette doit toucher le bord du récipient, un petit peu de liquide reste à la fin dans la pipette, c'est normal.



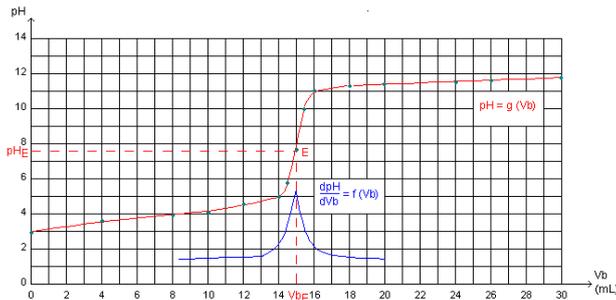
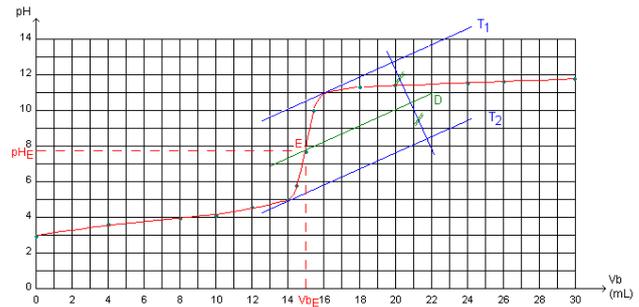
## 2. Repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique.

### La méthode des tangentes :

On utilise la méthode des tangentes : le point d'équivalence correspond au point singulier de la courbe (changement de courbure).

On trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.

On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe pH = f(V) détermine le point d'équivalence.



### Méthode de la fonction dérivée.

Si on observe les tangentes en différents points de la courbe :

- avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente augmente;
- après l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente diminue;
- au point d'équivalence, le coefficient directeur de la tangente passe donc par un maximum.

Or mathématiquement, on sait que le coefficient directeur de la tangente à la courbe pH = f(V) est égal à la valeur de la dérivée de la fonction pH = f(V) au point considéré.

**La fonction dérivée passe donc par un maximum au volume équivalent.** On peut donc utiliser le graphique de (

$$\frac{dpH}{dV} \text{ ) en fonction de } V_B.$$

## 3. Utilisation d'un indicateur de fin de réaction pour le repérage de l'équivalence.

Le volume à l'équivalence correspond au volume de solution titrante ajoutée jusqu'au changement de couleur.

- Si on utilise un indicateur coloré, le choisir de telle sorte que le pH à l'équivalence soit situé dans sa zone de virage.
- Le virage de l'indicateur doit persister au moins 30 s.

Exemple : dans le cas ci-dessus, le virage se fait à un pH voisin de 8. On choisira un indicateur dont la zone de virage comprend pH = 8.

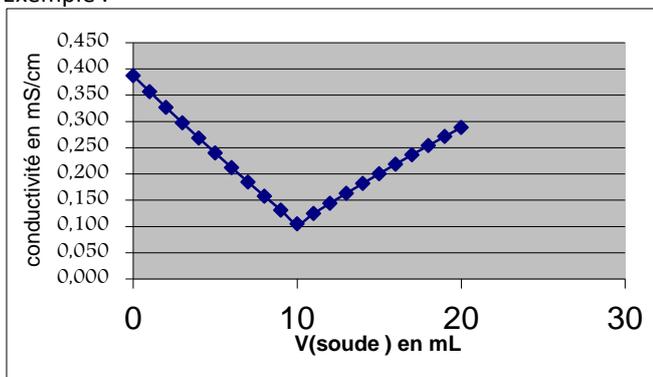
## 4. Repérage de l'équivalence pour un titrage conductimétrique.

Par mesure conductimétrique : on trace la conductivité en fonction du volume de solution titrante (burette).

L'équivalence est obtenue par un changement de pente.

Dans le cas de ce type de dosage, pour avoir des droites, il faut ajouter de l'eau (pour pouvoir négliger l'influence de l'ajout de la solution titrante sur le volume total).

Exemple :



Comment expliquer le changement de pente ?

La concentration molaire d'une espèce ionique de la solution titrée diminue (dans notre cas) car il est consommé. Après l'équivalence, la solution titrante apporte un composé ionique qui ne réagit plus avec la solution titrée; sa concentration augmente donc la conductivité augmente à nouveau.