

CHAPITRE 6 : CONTROLE DE QUALITE PAR DOSAGE

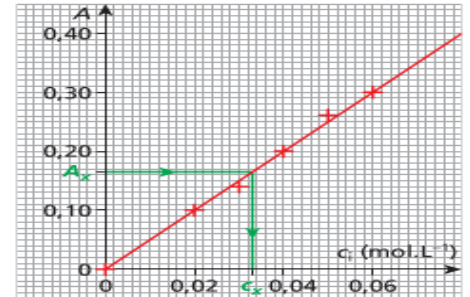
I. Dosage par étalonnage

1. Principe

Les dosages par étalonnage sont des méthodes de comparaison : une solution dont une espèce chimique doit être dosée est comparée à des solutions contenant la même espèce chimique, mais de concentrations connues. Ces dernières sont appelées solutions étalons ; elles sont préparées par dilution. La comparaison porte sur une propriété physique caractéristique de l'espèce chimique à doser : sa couleur, son absorbance,

2. Dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie

Selon la loi de Bert-Lambert, l'absorbance A d'une solution, à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration du soluté coloré. La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce chimique colorée $A = f(C)$ est donc une droite passant par l'origine = fonction linéaire (Voir TP5- spectroscopie UV-visible).

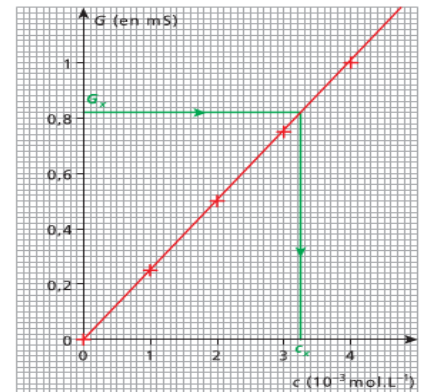


3. Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie

Les solutions d'espèces chimiques possèdent une résistance électrique qui dépend de leur concentration ; cette propriété est à la base d'une technique appelée conductimétrie, que nous n'utiliserons ici que pour des solutions diluées (concentrations inférieures à 10^{-2} mol.L⁻¹).

- La conductance : La conductance d'une solution, notée G , est l'inverse de sa résistance électrique R .

$$G = \frac{1}{R} \text{ exprimée en siemens (S) ou par ohm } (\Omega^{-1})$$



La conductance G se mesure à l'aide d'un appareil nommé conductimètre muni d'une cellule de mesure. Et pour un soluté ionique, G est proportionnelle à la concentration c : $G = k \cdot c$. Cette relation montre que les courbes d'étalonnage $G = f(c)$ sont droites passant par l'origine. Remarque : La conductance G dépend de la cellule conductimétrique utilisée pour la mesure et n'est donc pas une grandeur caractéristique d'une solution. En réalité, la conductance peut être écrite sous la forme d'un produit de deux facteurs, $G = k \times \sigma$ où k est la contribution de la cellule et σ celle de la solution.

- La constante de cellule k : k est une constante qui dépend de la distance entre électrode et de la surface de contact des électrodes avec la solution. En général sa **valeur est fournie** par le constructeur pour un conductimètre.

- La conductivité σ : loi de Kohlrausch

La façon dont une solution conduit le courant électrique est liée à la nature et à la concentration des ions qu'elle renferme. Ainsi,

Ion	λ_i (S.m ² .mol ⁻¹)
Al ³⁺ (aq)	18,3.10 ⁻³
H ⁺ (aq)	35,0.10 ⁻³
K ⁺ (aq)	7,3.10 ⁻³
Li ⁺ (aq)	3,9.10 ⁻³
Mg ²⁺ (aq)	10,6.10 ⁻³
Na ⁺ (aq)	5,0.10 ⁻³
Cl ⁻ (aq)	7,6.10 ⁻³
HO ⁻ (aq)	19,8.10 ⁻³

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times c_i$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion i , exprimée en $S.m^2.mol^{-1}$
 c_i est la concentration molaire de l'ion i , exprimée en $mol.m^{-3}$.
 σ est la conductivité de la solution exprimée en $S.m^{-1}$.

II. Dosage par titrage

direct

1. Principe

Un titrage est une méthode de détermination d'une quantité de matière ou d'une concentration inconnue qui met en jeu une réaction chimique appelée réaction support du titrage.

Cette réaction doit être totale, rapide et unique(elle peut être acido-basique, conductimétrique,..)

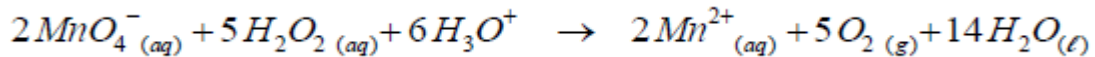
Le titrage implique : Une **solution titrée**, qui contient le réactif dont la concentration est à déterminer et une **solution titrante**, qui contient un réactif de concentration connue et qui s'ajoute généralement à la burette graduée (**Protocole p.320-321** du livre de chimie).

2. Volume à l'équivalence

Le volume à l'équivalence ou volume équivalent est le volume de solution titrante qu'il faut ajouter à la solution titrée pour que le réactif titrant et le réactif titré soient dans les **proportions stœchiométriques** dictées par l'équation support du titrage.

3. Stœchiométrie d'un titrage

Dans certains cas, la stœchiométrie de la réaction support du titrage n'est pas de 1 pour 1 : c'est le cas, par exemple, du titrage de l'eau oxygénée de concentration inconnue par les ions permanganate de concentration connue.



Dans ce cas, la stœchiométrie de l'équation du titrage doit être prise en compte. Deux méthodes sont possibles : dresser un tableau d'avancement ou raisonner par proportions stœchiométriques.

- Avec les proportions stœchiométriques : Dans le cas précédent, les coefficients stœchiométriques de l'équation indiquent qu'avec la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène présent dans le prélèvement la quantité $n(H_2O_2)_i$, d'ions permanganate à verser pour atteindre l'équivalence est $n(MnO_4^-) = 2/5 * n(H_2O_2)_i$.
- Avec le tableau d'avancement :

équation de la réaction		$2 MnO_4^-(aq) + 6 H_3O^+(aq) + 5 H_2O_2(aq) \rightarrow 2 Mn^{2+}(aq) + 14 H_2O(l) + 5 O_2(g)$					
état du système	avancement	$n(MnO_4^-)$	$n(H^+)$	$n(H_2O_2)$	$n(Mn^{2+})$	$n(H_2O)$	$n(O_2)$
état initial	$x = 0$	$n(MnO_4^-)_E$	excès	$n(H_2O_2)_i$	0	solvant	0
état intermédiaire	x	$n(MnO_4^-)_E - 2x$		$n(H_2O_2)_i - 5x$	$2x$		$5x$
état final	$x = x_E$	$n(MnO_4^-)_E - 2x_E$		$n(H_2O_2)_i - 5x_E$	$2x_E$		$5x_E$

A l'équivalence, nous les deux réactifs sont limitants : $n(MnO_4^-)_E - 2x_E = n(H_2O_2)_i - 5x_E$

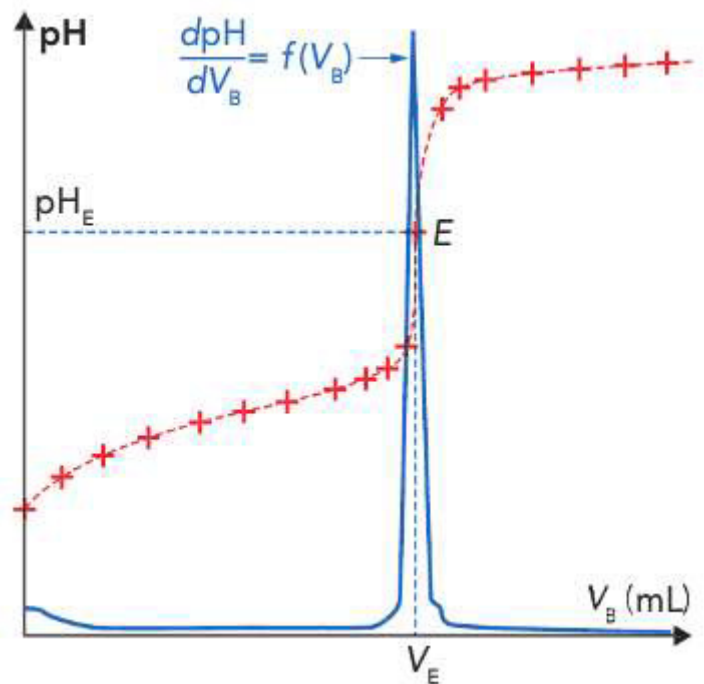
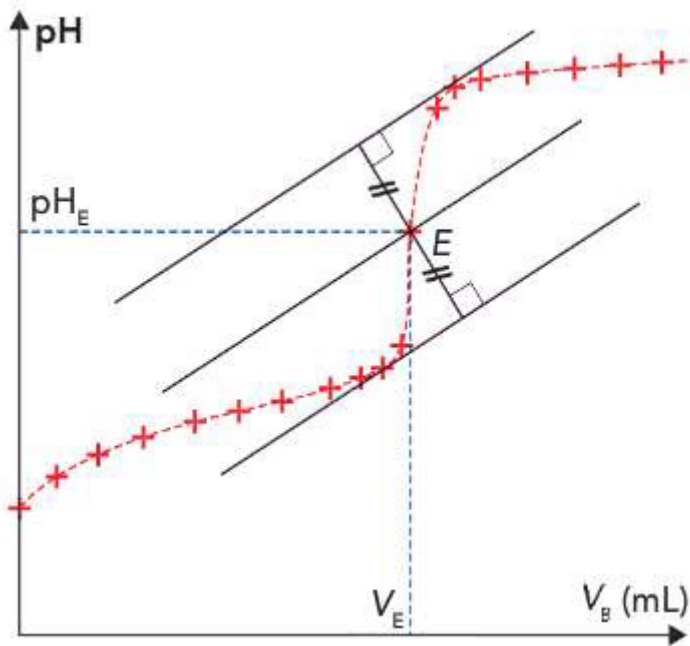
ce qui donne : $\frac{n(MnO_4^-)_E}{2} = \frac{n(H_2O_2)_i}{5}$ donc $\frac{C_{connue} \times V_E}{2} = \frac{C_7 \times V}{5}$ d'où $C_7 = \frac{5 \times C_{connue} \times V_E}{2 \times V}$

III. Repérage de l'équivalence

1. Titrage pH-métrique ou colorimétrique

Le titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique. Lors du titrage, c'est la brusque variation (ou saut) de pH qui permet de repérer l'équivalence. Pour ce faire, on utilise généralement deux méthodes,

- la méthode des tangentes parallèles (géométrie du point d'inflexion) On trace deux tangentes à la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$, parallèles entre elles et de part et d'autre du saut de pH ; on trace ensuite la parallèle équidistante à ces deux premières : cette droite coupe la courbe au point équivalent
- la méthode de la courbe dérivée (basée sur la variation fonctionnelle). A partir des points expérimentaux, on trace la courbe donnant $\text{dpH}/\text{d}V_{\text{versé}} = f(V_{\text{versé}})$; cette courbe présente un extrémum franc pour l'abscisse correspondant au volume équivalent.

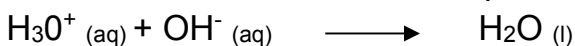


Remarque : Lors d'un dosage colorimétrique, un changement de couleur du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence.

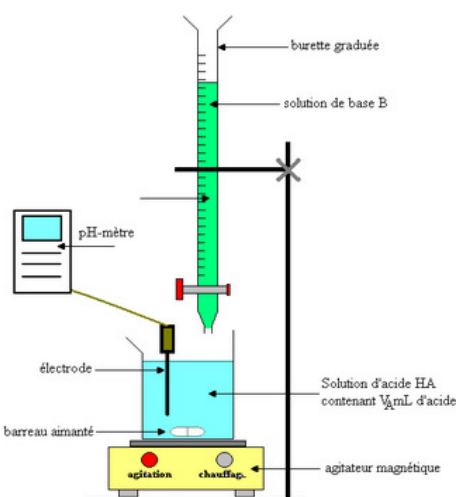
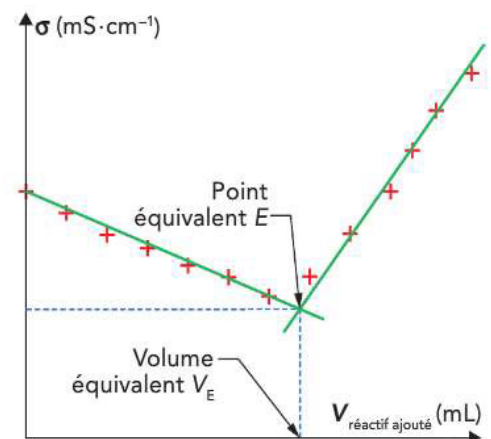
2. Titrage conductimétrique

Le titrage conductimétrique peut être envisagé lorsque la réaction support fait intervenir des ions.

C'est par exemple le cas pour une réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse,



La courbe représentative de $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ est constituée de deux droites qui se coupent au point équivalent.



3. Précision du titrage

Lors d'un titrage, l'incertitude sur le résultat est liée à plusieurs sources d'erreurs,

- liées aux manipulations : ajustements aux traits de jauge, lecture des volumes, etc.
- liées à la méthode employée : lecture graphique, détermination de VE, concentration de la solution titrante,
- liées à la verrerie : chacune a sa tolérance ($\pm 0,02$ mL sur une pipette jaugée classique, $\pm 0,05$ mL sur une burette graduée, ..).

La présentation du résultat doit être réfléchie.