

## Chapitre 12 : Contrôle de la qualité par dosage

Réaliser un dosage c'est déterminer, avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique dissoute en solution.

### I. DOSAGE PAR ETALONNAGE :

Le dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en comparant, à l'aide d'une courbe d'étalonnage, une grandeur physique avec une solution étalon.

#### 1) Cas de la spectrophotométrie :

Ce type de dosage s'appuie sur la loi de Beer Lambert.

**Rappel :** Avec des solutions suffisamment diluées, il y a proportionnalité entre l'absorbance et la concentration : c'est la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon(\lambda) \times l \times c$$

$A$  : absorbance de la solution (sans unité)

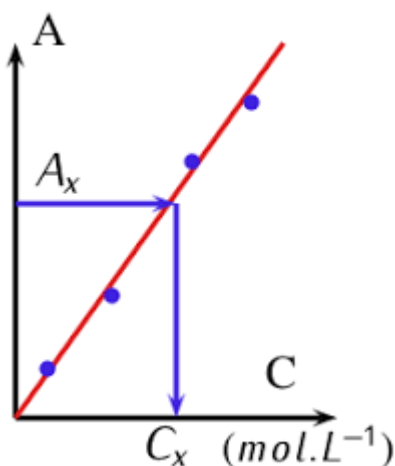
$l$  : épaisseur de solution traversée par la lumière (cm)

$c$  : concentration molaire de la substance dans la solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$\varepsilon(\lambda)$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) ou coefficient d'absorption molaire

#### Méthode :

- On mesure l'absorbance de différentes solutions de concentration connue
- On représente graphiquement l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration
- On mesure l'absorbance de la solution inconnue
- On reporte sa valeur sur la courbe pour en déduire sa concentration.



**2) Cas de la conductimétrie :****Conductivité d'une solution :**

Toute solution ionique, appelée solution électrolytique, conduit le courant électrique. Le passage du courant électrique dans la solution est dû aux ions présents en solution (les cations dans le sens du courant et les anions en sens inverse). On appelle conductivité  $\sigma$  d'une solution, la capacité de celle-ci à laisser passer le courant. Elle s'exprime en  $S.m^{-1}$ . Elle dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leurs concentrations en solutions.

C'est la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$$

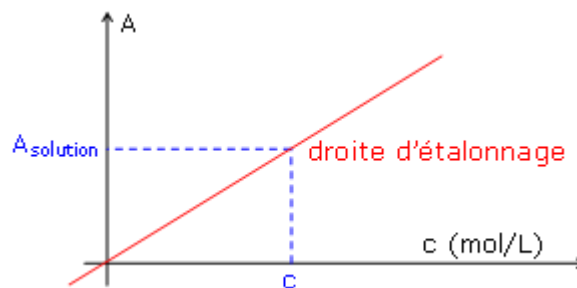
$\lambda_i$  : conductivité molaire ionique en  $S.m^2.mol^{-1}$

$[X_i]$  : concentration de l'ion  $X_i$  en  $mol.m^{-3}$

**Méthode :**

Pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par étalonnage, on procède comme pour la spectrophotométrie. En effet, pour une solution contenant un unique composé ionique de concentration  $c$ , la conductivité  $\sigma$  est proportionnel à la concentration  $\sigma = k \times C$

- On mesure la conductivité de différentes solutions de concentration connue
- On représente graphiquement l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration
- On mesure la conductivité de la solution inconnue
- On reporte sa valeur sur la courbe pour en déduire sa concentration.



## II. DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT :

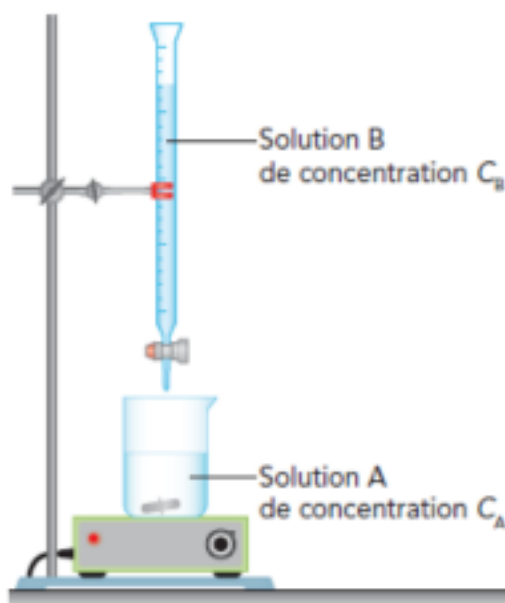
### La réaction de titrage :

Le dosage par titrage doit mettre en jeu une réaction chimique totale, rapide et unique. Un réactif titrant, de concentration connue réagira avec le réactif titré.

Le jeu consiste à faire rentrer progressivement en contact les réactifs et à s'arrêter pour un état du système appelé l'équivalence.

Pourquoi ? Car à l'équivalence il existe une relation entre les quantités de matière des réactifs. Celle -ci nous permettra alors de déterminer la concentration de la solution inconnue.

Le montage utilisé sera toujours un montage de ce type :



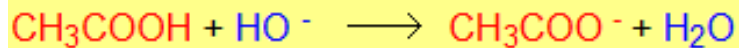
La solution de concentration inconnue est toujours sous la burette.

La solution de concentration connue est toujours dans la burette.

### Relation à l'équivalence :

Qu'appelle t'on équivalence ? A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques relatives à l'équation de la réaction. Ils sont complètement consommés.

Exemple :

a) Dosage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium

A l'équivalence on a la relation :

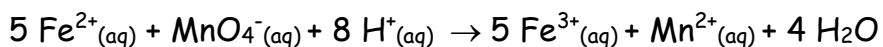
$$n_A = n_B$$

Or on se rappelle que  $C = n/V$  d'où  $n = C \times V$  et l'on peut écrire

$$C_A \times V_A = C_B \times V_B$$

b) Dosage redox des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  :

L'équation du dosage :

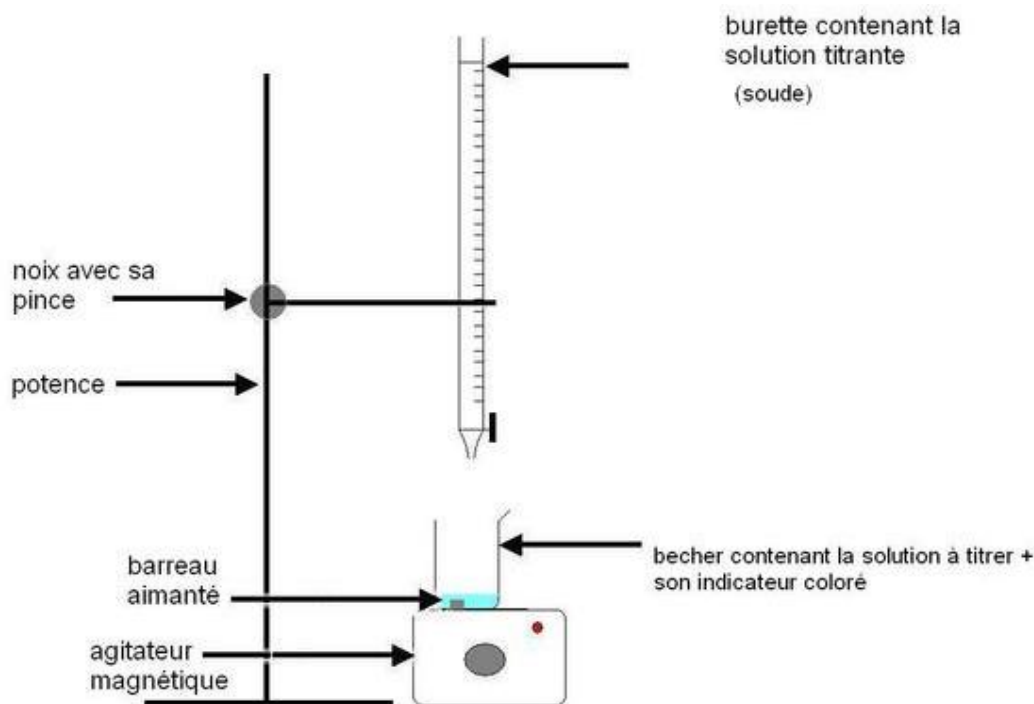


A l'équivalence on a la relation :

$$n(\text{Fe}^{2+})/5 = n(\text{MnO}_4^-)/1$$

Or on se rappelle que  $C = n/V$  d'où  $n = C \times V$  et l'on peut écrire

$$[\text{Fe}^{2+}] \times V(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times [\text{MnO}_4^-] \times V(\text{MnO}_4^-)$$

Titrage par colorimétrie:

Bernheim

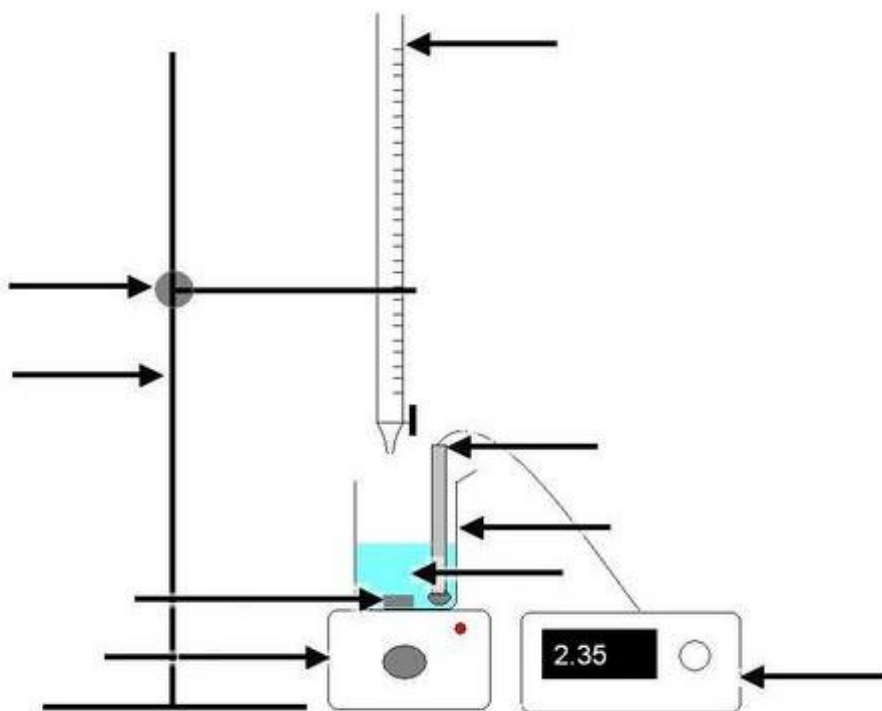
Agir : Contrôle de la qualité par dosage

Si lors de l'équivalence, la réaction de titrage permet d'observer un changement de couleur, alors on peut réaliser un titrage colorimétrique. Ce titrage peut être facilité par l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

Pour cela, on pourrait utiliser un indicateur coloré acido-basique adéquate dont les deux espèces acide/base n'ont pas la même teinte. Si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence  $pH_E$ , il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.

**C'est le changement de couleur du mélange réactionnel qui nous permet de dire que l'on a atteint l'équivalence et donc de déterminer le volume de la solution titrante versée pour atteindre l'équivalence. Pour cela on utilise un indicateur coloré.**

### Titrage par pH-métrie :



Lorsque la réaction de titrage est une réaction acide base, on peut suivre le titrage à l'aide d'un pH-mètre.

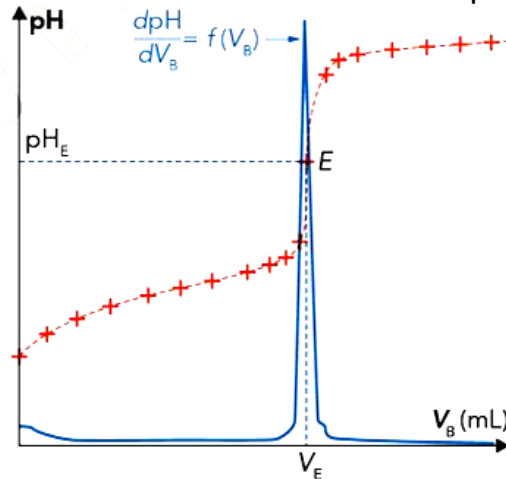
**C'est l'étude des variations du pH qui nous permet de repérer l'équivalence et donc de déterminer le volume de la solution titrante qu'il a fallu verser pour atteindre cet état.**

On peut déterminer l'équivalence par deux méthodes.

- Méthode de la courbe dérivée :

On trace la représentation graphique de la fonction d'équation :  $f(V_B) = dpH/dV_B$

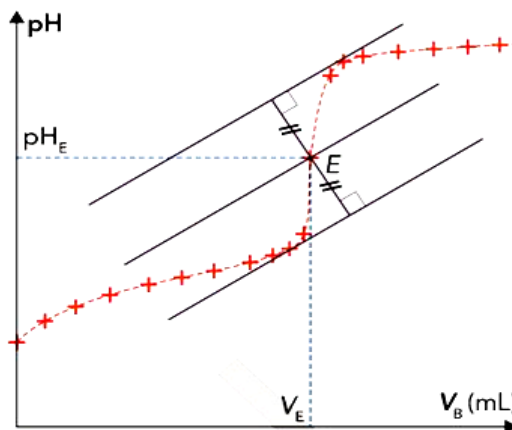
L'équivalence correspond à l'extremum de la courbe dérivée du pH en fonction du volume ajouté.



**Doc. 10** Détermination du point équivalent par la méthode de la courbe dérivée (en bleu), pour le titrage réalisé à l'activité 3.

- Méthode des tangentes parallèles :

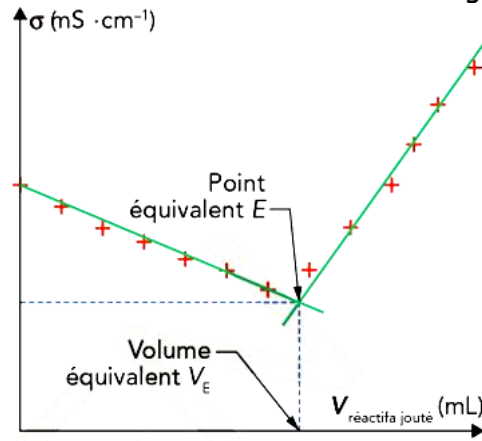
Après avoir tracé deux tangentes parallèles, situées de part et d'autre du saut de pH on trace la parallèle à ces deux tangentes équidistantes de celles-ci.



**Doc. 9** Détermination du point équivalent par la méthode des tangentes parallèles, pour le titrage réalisé à l'activité 3.

### Titration par conductimétrie:

Lors du dosage, des ions sont consommés et d'autres sont produits. Leur conductivité molaire ionique étant différente, la conductivité de la solution va varier au cours du dosage. Puisqu'à l'équivalence, il y a un changement de réactif limitant, il y a aussi un changement dans la variation de la conductivité de la solution, lors du dosage.



**Doc. 6** Exemple de suivi conductimétrique d'un titrage et détermination du point équivalent E.

**C'est l'étude des variations de la conductivité qui nous permet de repérer l'équivalence et donc de déterminer le volume de la solution titrante qu'il a fallu verser pour atteindre cet état.**

L'équivalence correspond donc à l'**intersection de ces deux variations** ou des deux droites correspondantes.

### **III. INCERTITUDE LIEE AU TITRAGE :**

Un titrage doit être réalisé avec beaucoup de soin car plusieurs sources d'erreurs peuvent avoir un impact sur l'incertitude du résultat de la mesure :

- Incertitudes liées aux manipulations,
- Incertitudes liées à la méthode de titrage employée (imprécisions méthodes graphiques, imprécision de la concentration des solutions titrantes...)
- Incertitudes liées à la verrerie.

**Exercices en autonomie : 1 à 5 p 475 à 477**

**Exercices 6 - 7 - 8 - 14 - 16 - 17 - 19 p 478 à 484**

**Faire le point avec l'exercice type bac et la fiche BAC p 485 et 486**