

## III -02 Contrôle de la Qualité



# A. Dosages par étalonnage

## 1. Principe

Le dosage par étalonnage consiste à comparer une propriété physique caractéristique de la solution contenant l'espèce chimique à doser, avec la même propriété physique de solutions de concentrations connues de la même espèce chimique appelées solutions étalons.

Les propriétés physiques exploitables peuvent être la couleur (échelle de teinte), l'absorbance ou la conductivité.

(voir TPIII-02 et chapitre I-04)



## 2. Conductivité

Activité : Mesures de conductivité page 447

Expérience 1

<b>Solution</b>	$S$	$S'$
$\sigma$ (mS·m <sup>-1</sup> )	43,1	12,8

Expérience 2

Solution	$S'$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$
Concentration $c$ (en 10 <sup>-4</sup> mol·L <sup>-1</sup> )	10	5,0	4,0	2,0	1,0
Volume de la fiole jaugée utilisée (mL)	-	50,0	50,0	100	100
Volume $V$ de l'échantillon à prélever (mL)	-	25,0	20,0	20,0	10,0
Conductivité $\sigma$ (mS·m <sup>-1</sup> )	12,8	6,3	5,1	2,5	1,3

La conductivité d'une solution, notée  $\sigma$ , mesure sa capacité à conduire le courant électrique.

# Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \lambda_{\text{ion}} \times [\text{ion}]$$

- $\sigma$  est proportionnelle à  $[\text{ion}]$  pour les concentrations faibles ( $\leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )

$\lambda_{\text{ion}}$  est la conductivité molaire ionique  
caractéristique de l'ion  
ne dépendant que de la température.

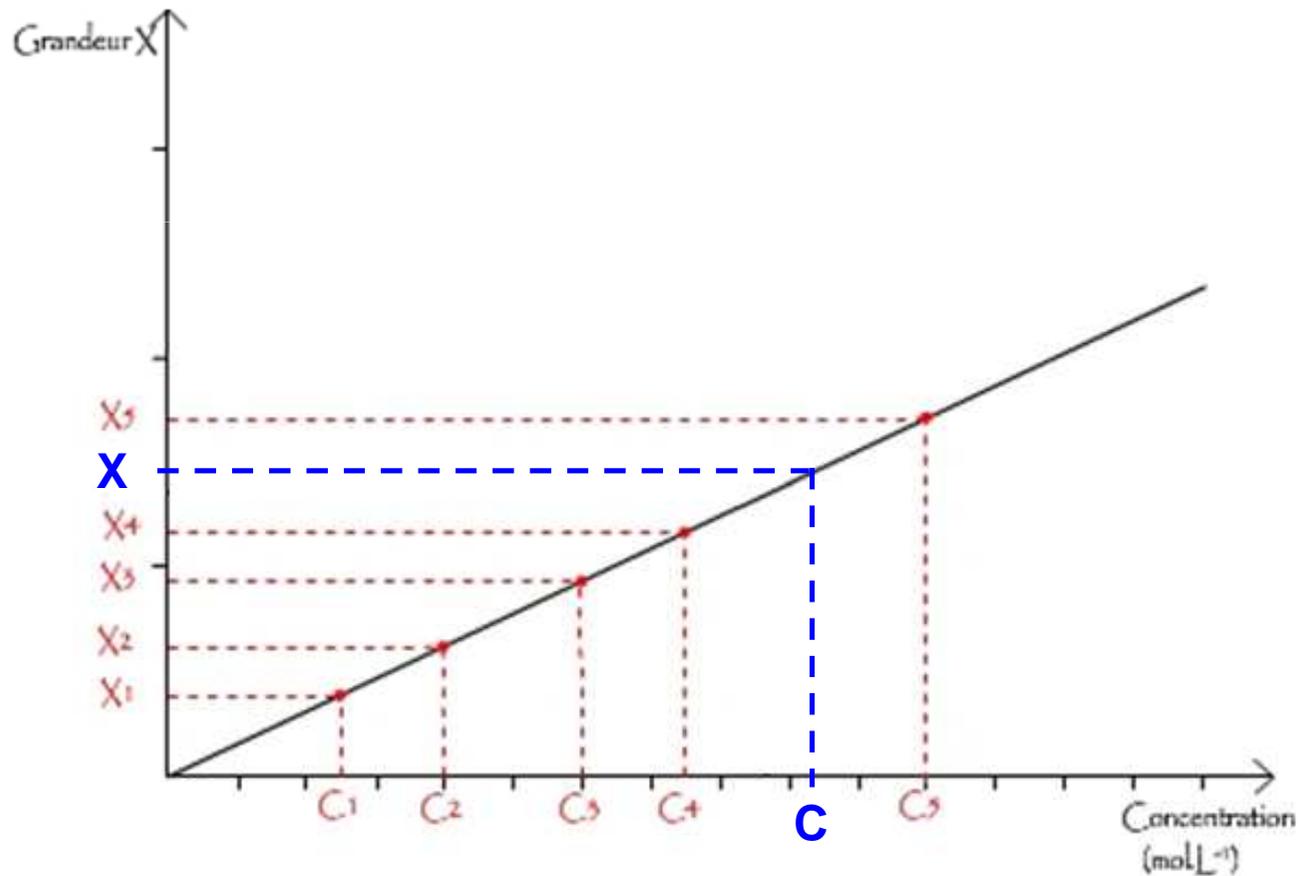
$$\sigma_{\text{solution}} = \sum (\lambda_i \times [\text{ion}]_i)$$

$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$        $\text{mol.m}^{-3}$

### 3. courbe d'étalonnage

La loi de Kohlrausch comme la loi de Beer-Lambert sont des relations de proportionnalité entre la grandeur physique caractéristique de l'espèce en solution et sa concentration.

*(voir §2.2. p425)*



*exercices n°10, 4\* et 5 p454... : calculs de  $\sigma$ , c*

*exercices n°7\* et 8\* p454... : courbes d'étalonnages*

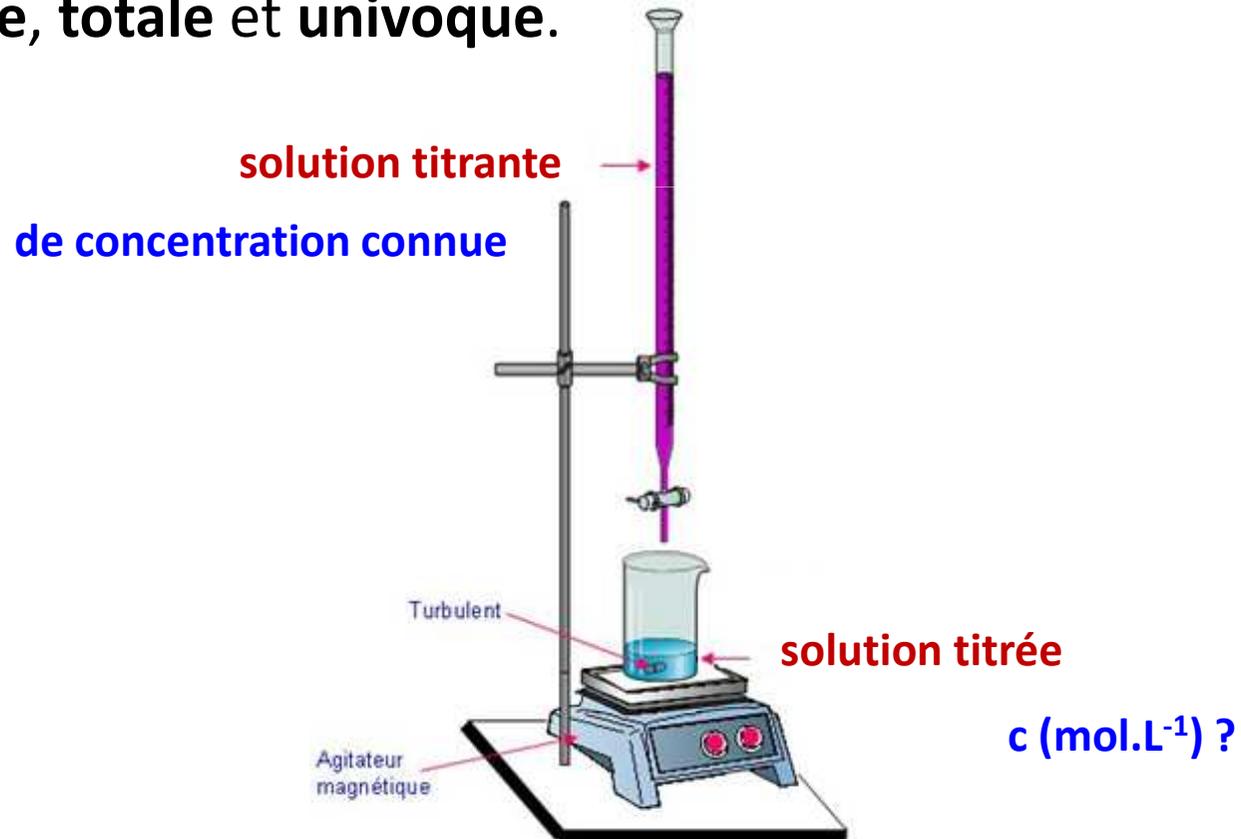
*Applications : exercices 19 et 28 p458...*

# B. Dosages par titrages directs

## 1. Principe du titrage direct

### 1.1. Conditions expérimentales

Un titrage est un dosage utilisant une transformation chimique **rapide, totale et univoque**.



## 1.2. Réaction de titrage

L'espèce A est titrée par l'espèce B selon la réaction :



En pratique, on verse progressivement une quantité croissante de la solution titrante, dans un volume connu de la solution titrée jusqu'à ce que toutes les molécules ou ions de A soient consommés.

### 1. 3. Tableau d'avancement pour déterminer l'équivalence

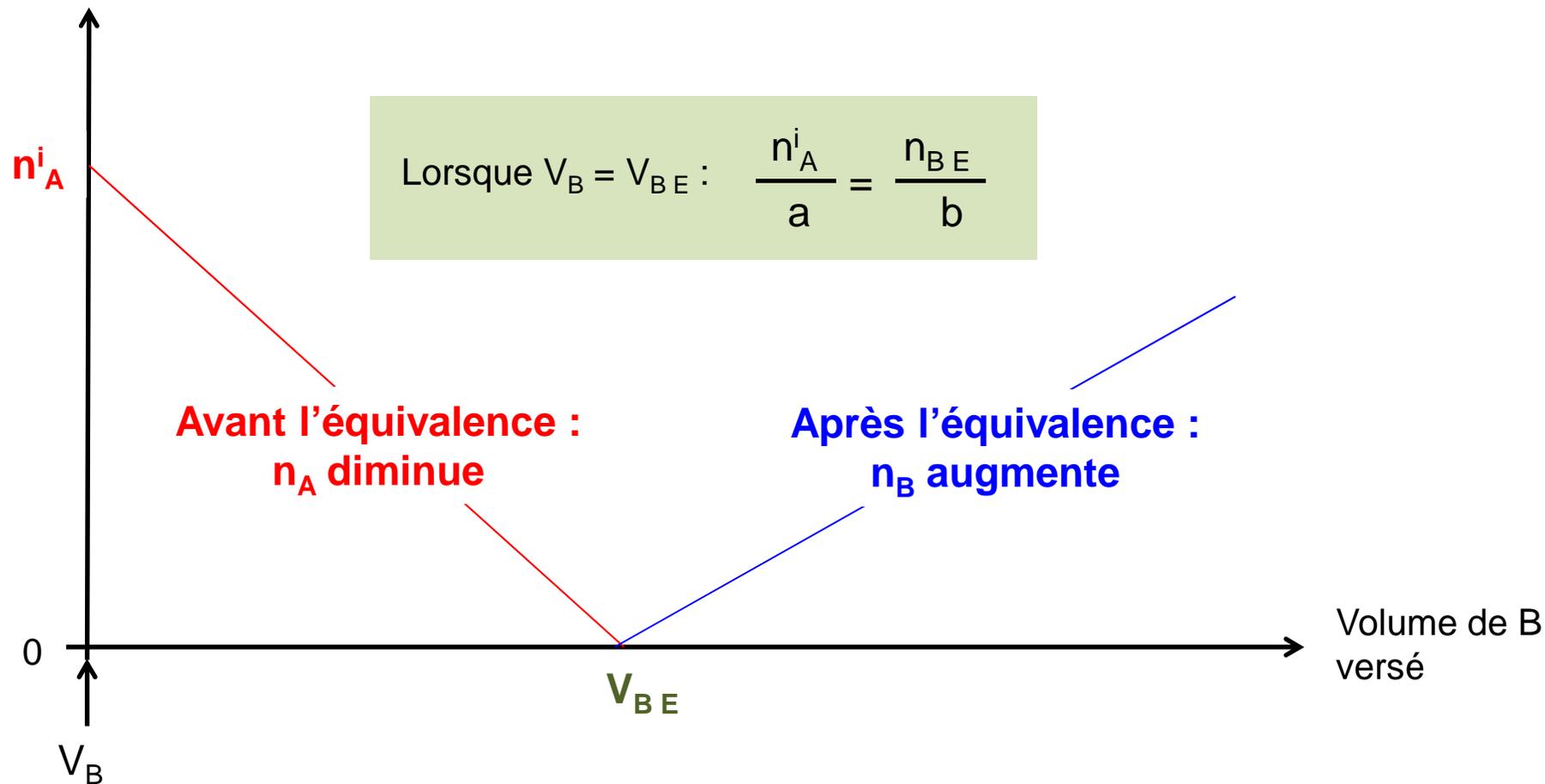
Equation chimique : $a A + b B \rightarrow c C + d D$					
Etat du système	Avancement	$n_A$	$n_B$	$n_C$	$n_D$
Etat Initial	0	$n_A^i$	$n_{B \text{ (versé)}}$	0	0
En cours de transformation	$x$	$n_A^i - a x$	$n_{B \text{ (versé)}} - b x$		
A l'équivalence	$x_E$	 0	 0		

$x_E$  est atteint lorsque :  $n_A^i - a x_E = 0$  ou  $n_{B \text{ (versé)}} - b x_E = 0$   
simultanément

**A l'équivalence le réactif titré présent initialement et le réactif titrant versé dans le milieu réactionnel ont été placés dans les proportions stoechiométriques et ont entièrement réagi.**

# 1.4. Variations des quantités de matières des réactifs

Quantités de matières des réactifs dans le milieu réactionnel



## 1.5. Relation à l'équivalence

A l'équivalence :  $\frac{n_A^i}{a} = \frac{n_{B E}}{b}$

On peut calculer la concentration de la solution titrée :

$$\frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_{B E}}{b}$$

$$c_A = \frac{a}{b} \times \frac{c_B \times V_{B E}}{V_A}$$

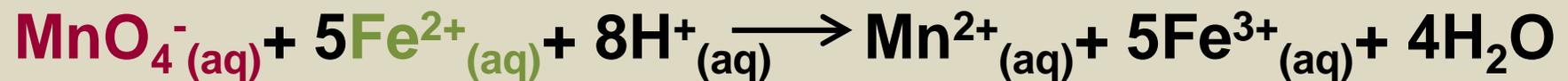
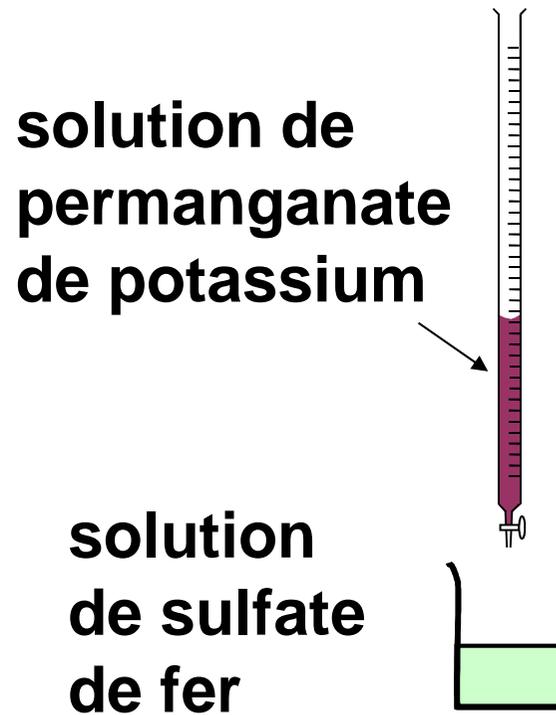
# Comment repérer l'équivalence ?

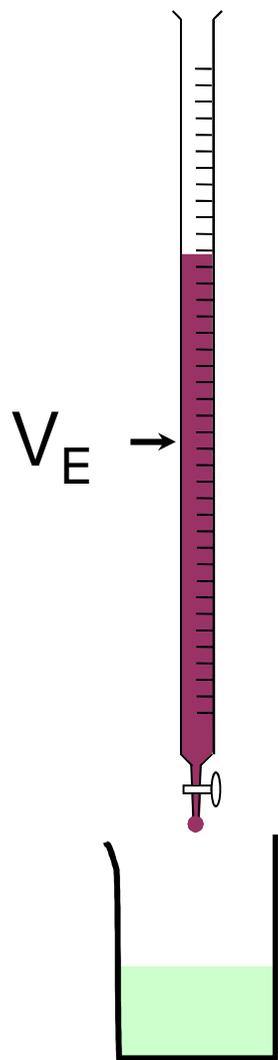
3 types de dosages par titrage direct :

- **dosage pHmétrique**
- **dosage conductimétrique**
- **dosage colorimétrique**

## 2. Titrage colorimétrique

- Exemple

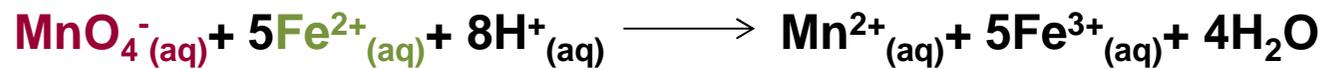




Arrêt quand  
la coloration  
persiste

Lorsque

$$V_{\text{MnO}_4^-} = V_E : \quad \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-(E)}}{1}$$



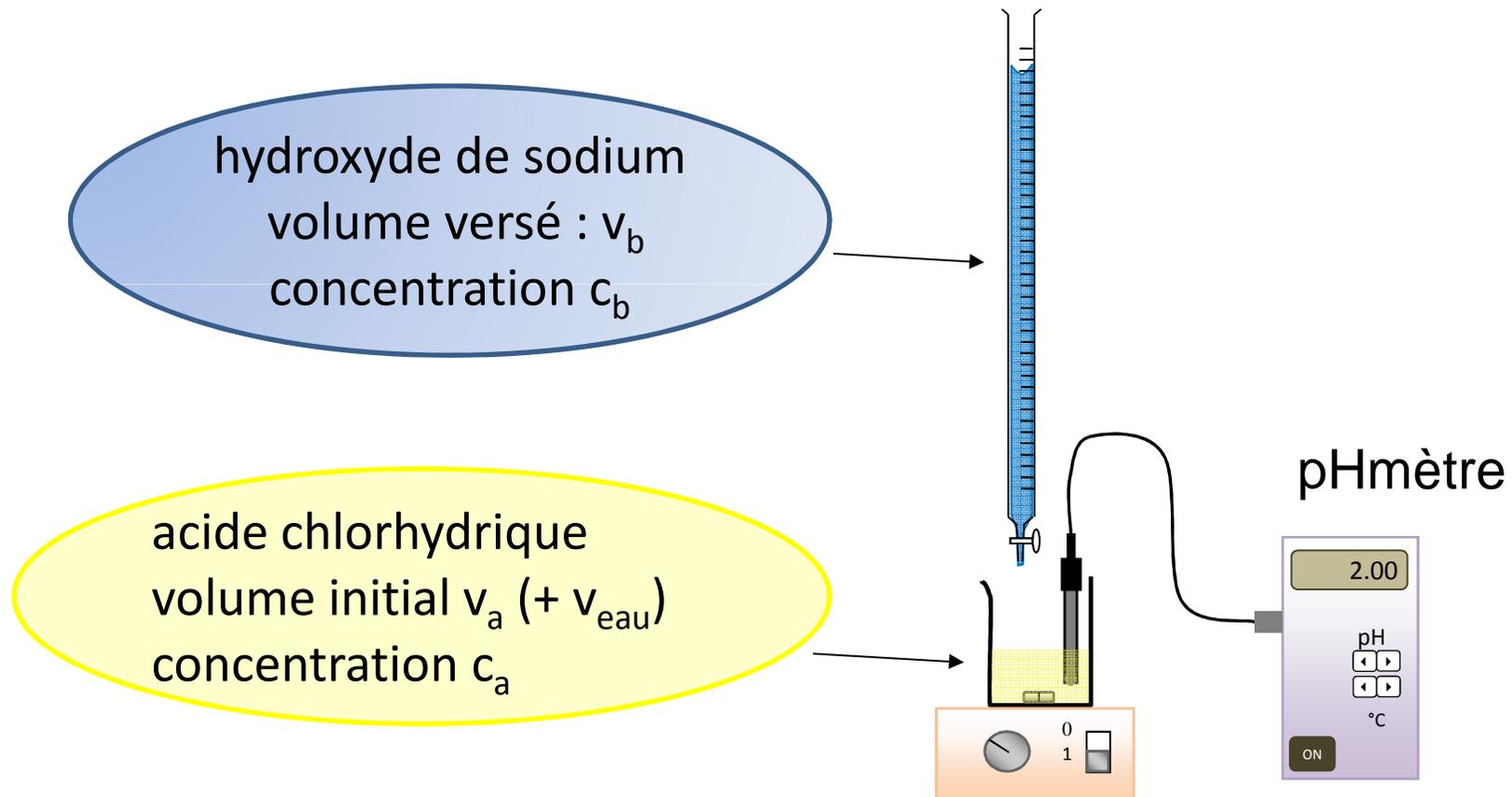
## Mode opératoire (voir TP) :

On repère l'équivalence en 2 temps avec la disparition d'une couleur ou une nouvelle coloration persistante

Un titrage rapide puis un titrage précis **à la goutte près**

# 3. Titrage acide-base

- **Exemple**



# 3.1. courbe pH = f(V<sub>b</sub>) obtenue

Exemple : c<sub>a</sub> = 0,05 mol/L - V<sub>a</sub> = 20 mL - V<sub>eau</sub> = 20 mL - c<sub>b</sub> = 0,1 mol/L

<http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/dosagepH.swf>

méthode des tangentes  
 méthode de la dérivée  
 point équivalent

influence de la concentration :  
 même dosage, mais avec des solutions dosée et titrante dont la concentration a été divisée par un facteur 10 puis 100.

**? D. L. MdB**

**10.00 mL**

soude  
C<sub>b</sub> (mol/L) : 0.100

Lancer le dosage

Réaction : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + HO<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O

<b>état initial</b>				
x = 0	10.0	10.0	solvant	solvant
<b>état final</b>				
x <sub>max</sub> = 10.0	0.0	~0	solvant	solvant

valeurs données en : 10<sup>-4</sup> mol

indicateur coloré : Aucun

dosage :  d'un acide  d'une base

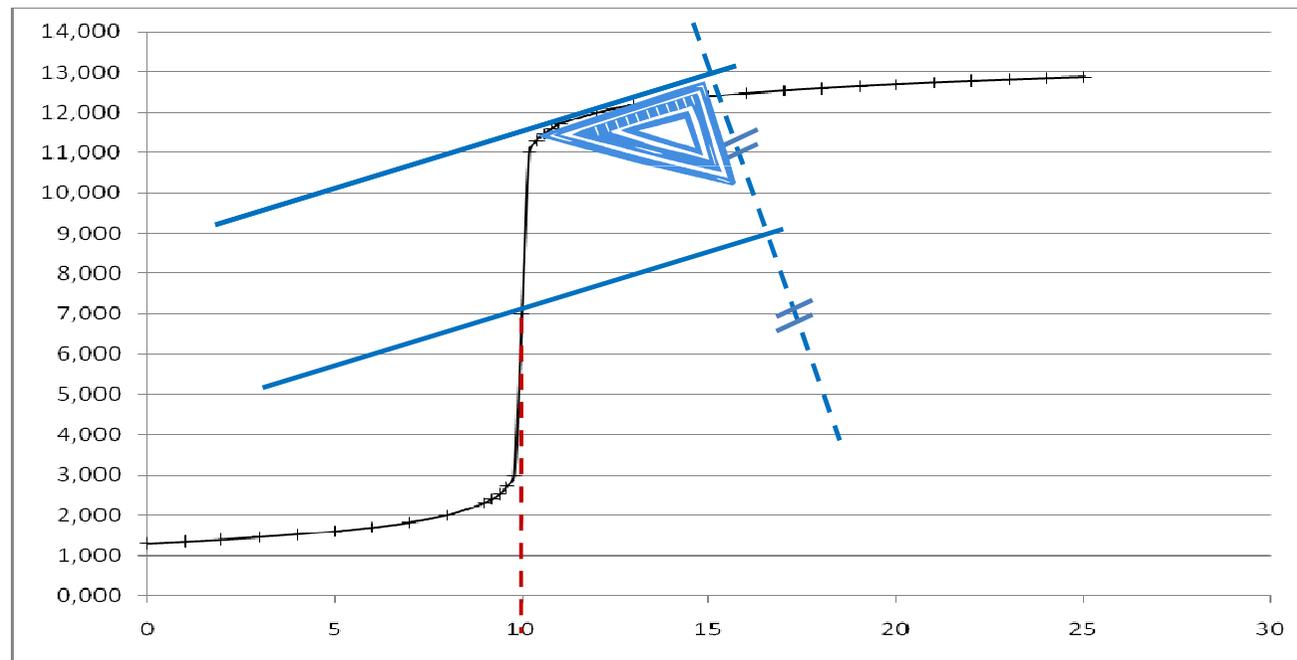
acide dosé : acide chlorhydrique

Ca (mol/L) : 0.0500      Va (mL) : 20.0

V eau (mL) : 20

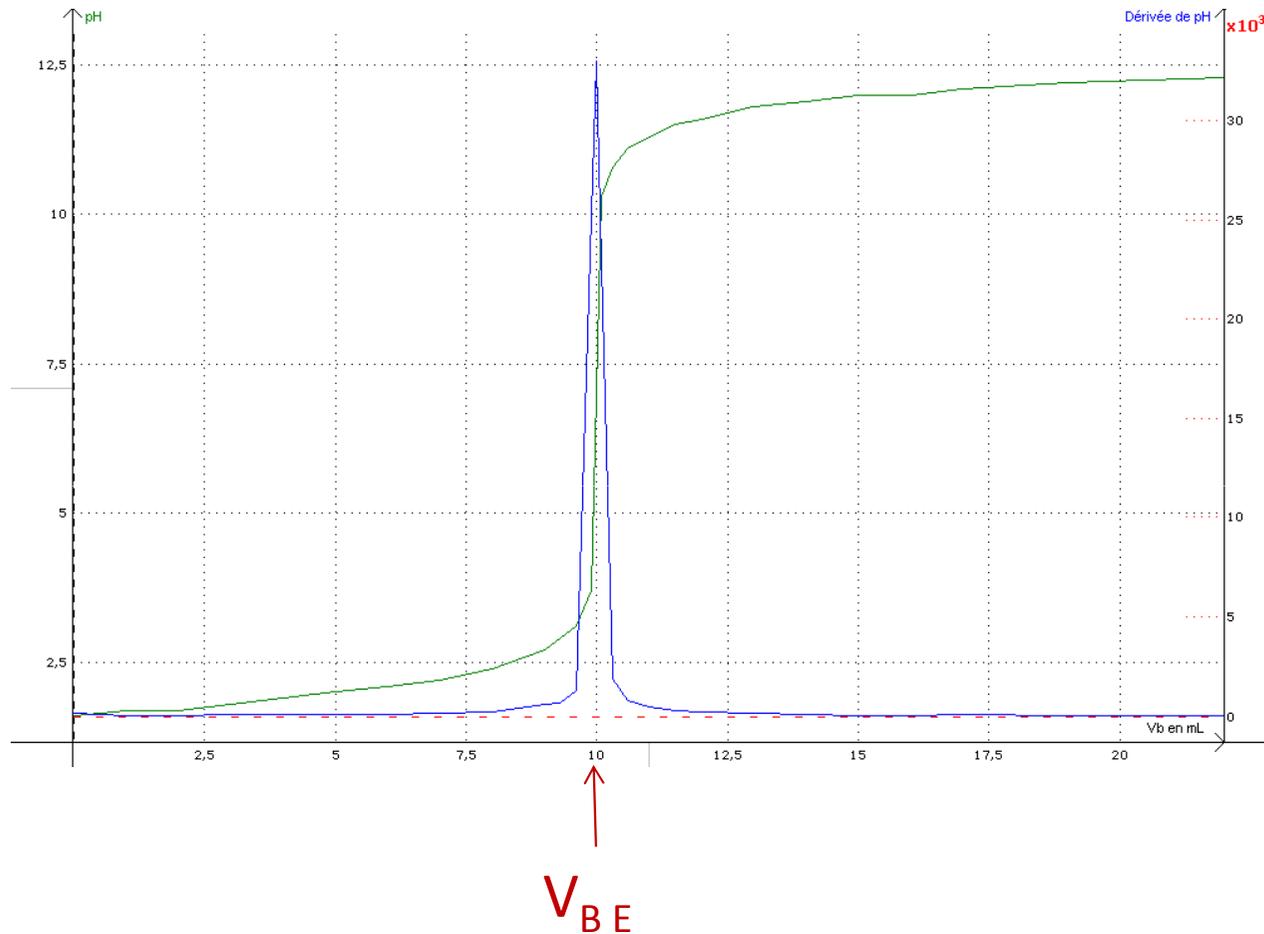
## 3.2. Détermination graphique de $V_{BE}$

Le volume équivalent est déterminé à l'aide de la **méthode des tangentes**.



$V_{BE}$

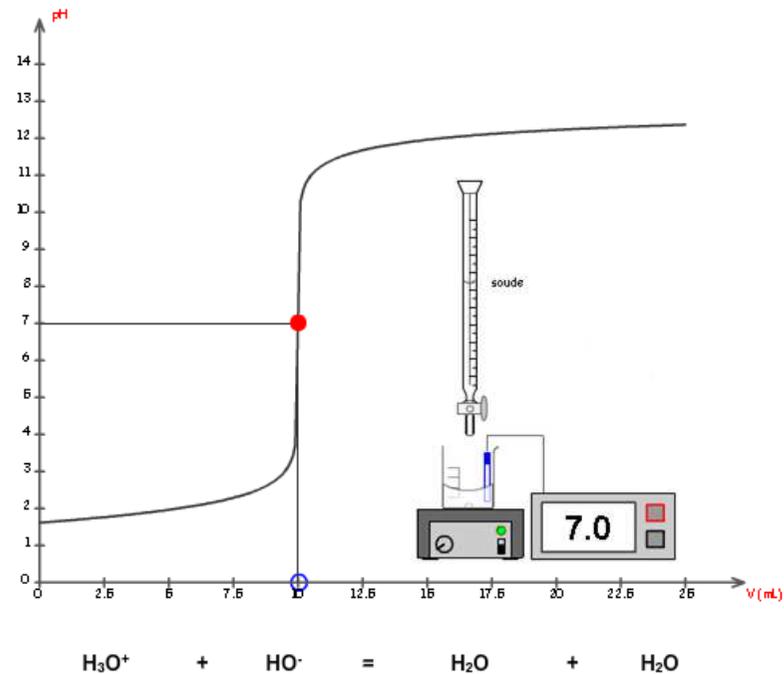
### 3.3. Utilisation de l'ExAO (fichier LatisPro)



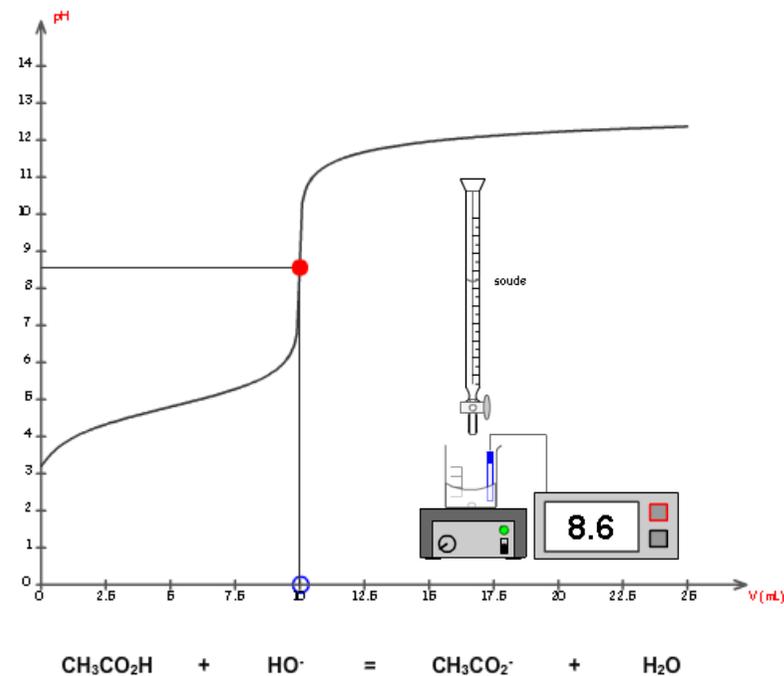
La dérivée passe par un maximum lors du saut de pH

### 3.4. pH à l'équivalence

Lors d'un titrage d'un acide fort par une base forte,  $pH_E = 7,0$



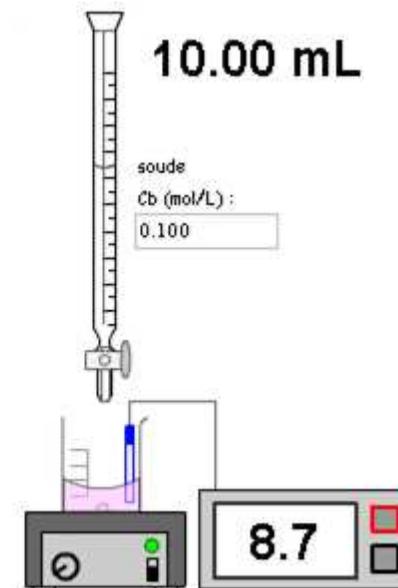
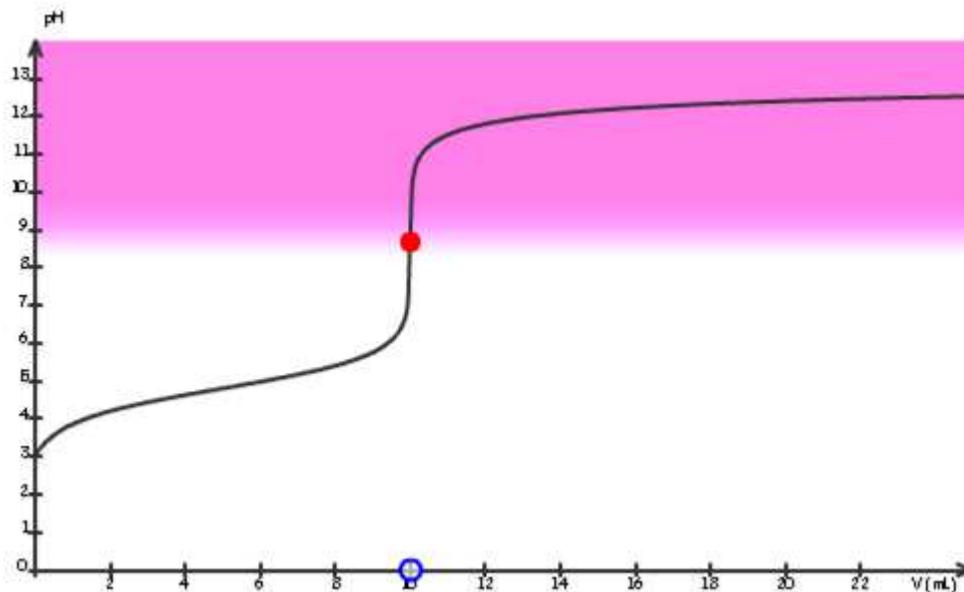
Lors d'un titrage d'un acide faible par une base forte,  $pH_E > 7$



# 3.5. Titrage acide-base colorimétrique

<http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/dosagepH.swf>

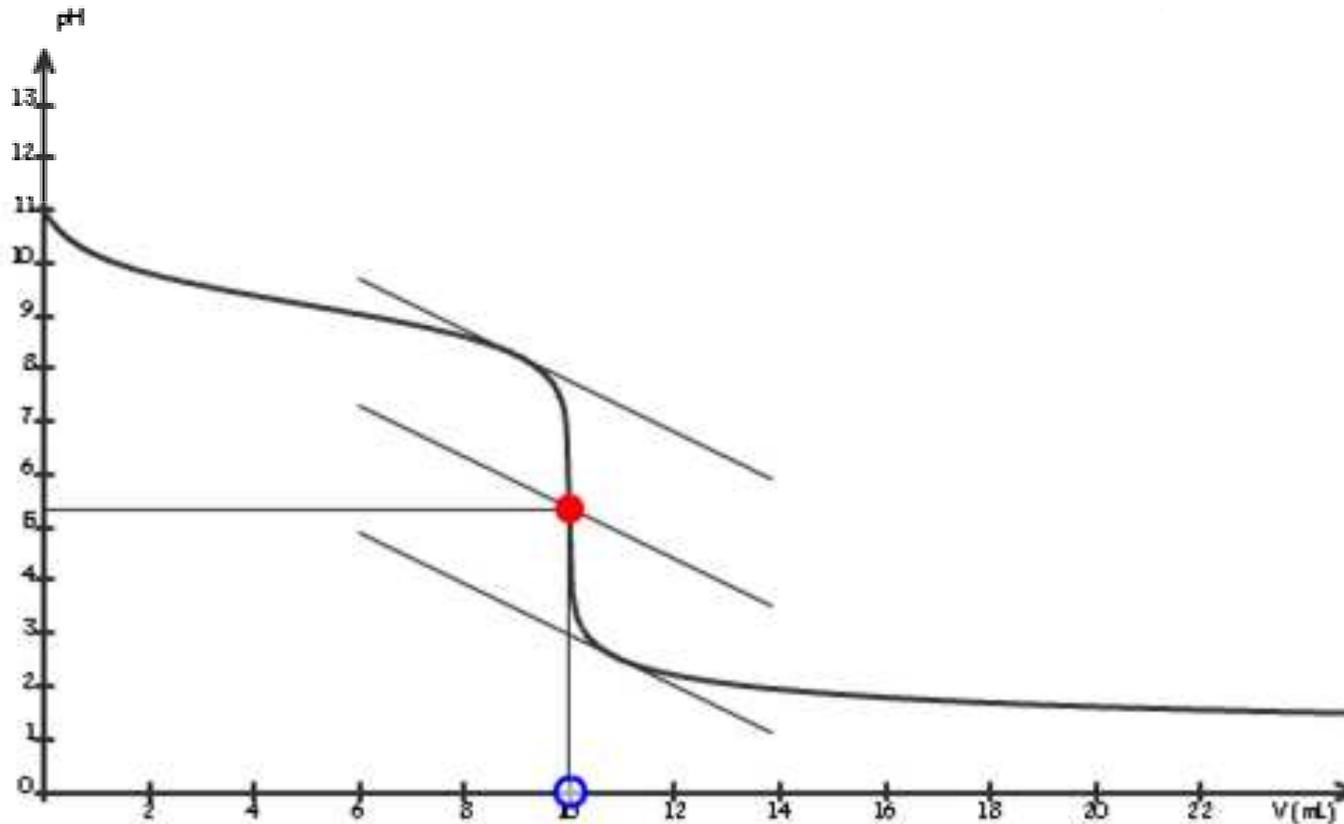
- Choix de l'indicateur :  
La zone de virage de l'indicateur coloré doit se situer dans le saut de pH



## 3.6. Titrage d'une solution basique

<http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/dosagepH.swf>

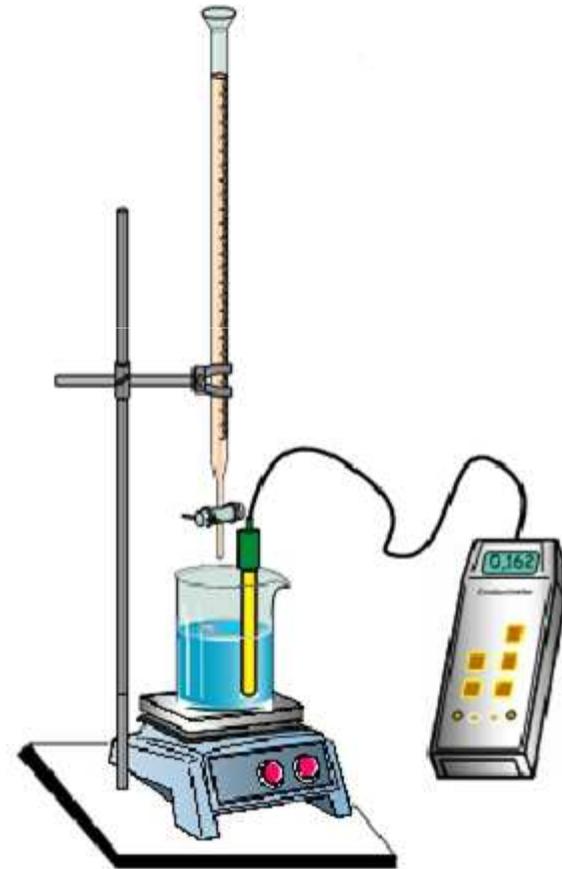
- Titrage base forte/acide fort :  $\text{pH}_E = 7$
- Titrage base faible/acide fort :  $\text{pH}_E < 7$



# 4. Titrage conductimétrique

## 4.1. Conditions expérimentales

Lorsque la réaction de titrage met en jeu des espèces ioniques, on peut suivre la variation de la conductivité  $\sigma$  du milieu réactionnel.



# 4.2. Mode opératoire

Source : <http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/>

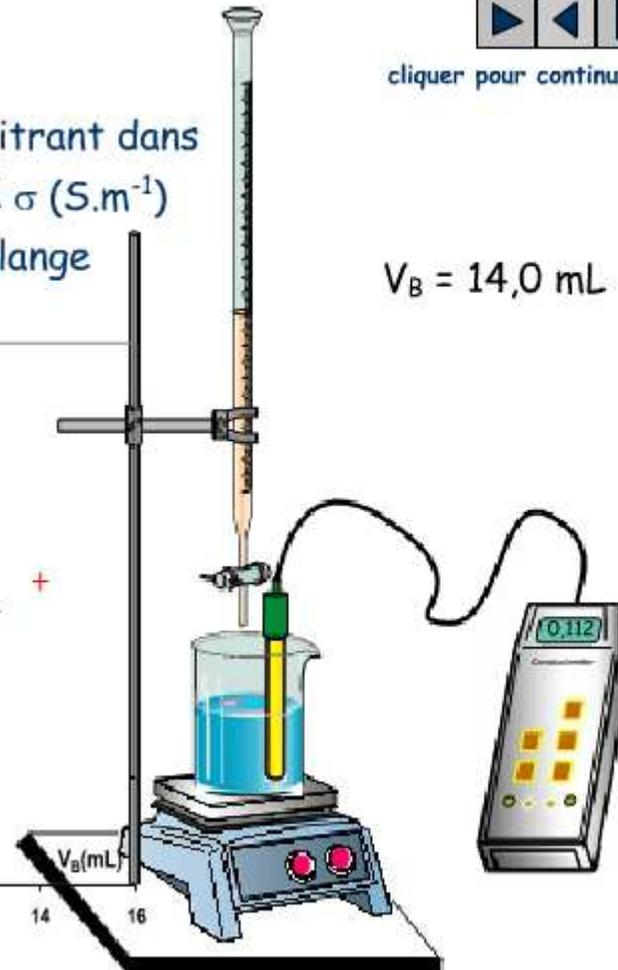
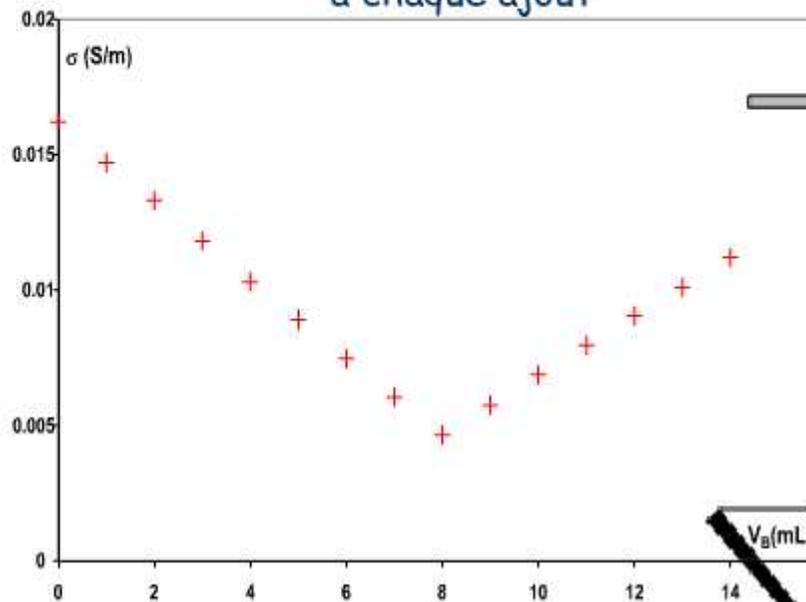
## Titration

Verser progressivement le réactif titrant dans le bécher. Mesurer la conductivité  $\sigma$  ( $S.m^{-1}$ ) ou la conductance  $G$  (S) du mélange à chaque ajout



cliquer pour continuer

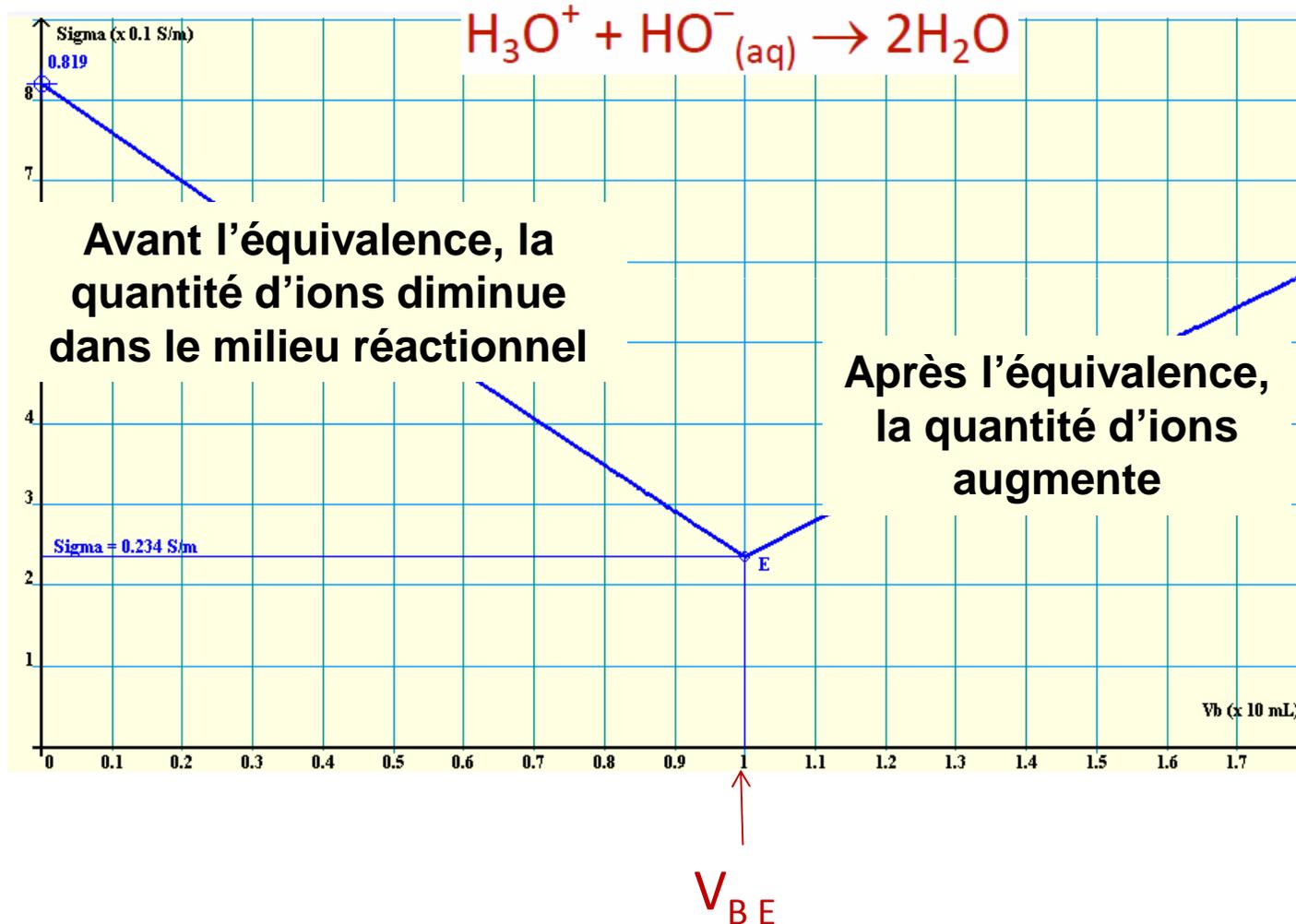
$V_B = 14,0$  mL



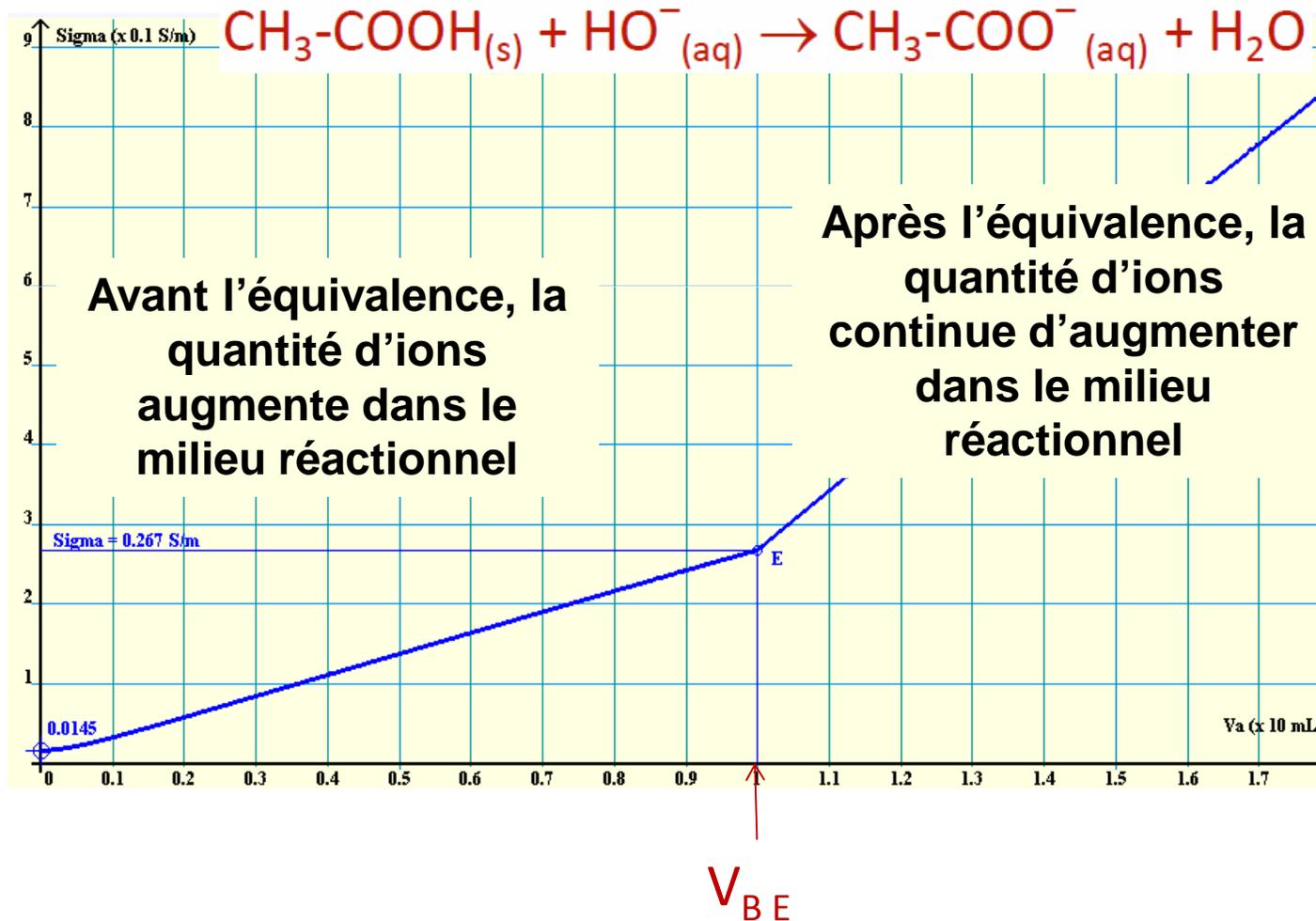
## 4.3. Repérage de $V_{BE}$

<http://gilbert.gastebois.pagesperso-orange.fr/java/dosage/conductimetrique/dosage.htm>

Titration de l'acide chlorhydrique par la soude :



## Titrage de l'acide acétique par la soude :



*exercices n°3 et 4\* p474 : réaction de titrage et relation  
à l'équivalence.*

*exercice n°8\* p475 : méthode des tangentes*

*exercice n°10 p475 : interprétation courbes  $\text{pH} = f(V)$*

*exercice n°20 p479 : Incertitude*

*Applications : exercices 16 et 17 p478...*