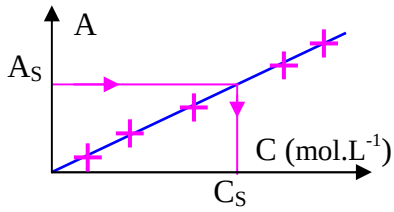
Term S - Chap 18 - Contrôles qualité par dosage

Titrer ou doser une solution consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution. Il existe deux façons de procéder : le dosage par étalonnage et le dosage par titrage.

I) Dosages par étalonnage



1) Cas de la spectrophotométrie

Ce dosage a déjà été étudié dans le chap 04.
Il s'agit de tracer l'évolution de l'absorbance d'une solution contenant une espèce colorée en fonction de sa concentration. On utilise différentes solutions, appelées solutions étalons, contenant une même espèce chimique, mais de concentration différente ; dont on mesure l'absorbance.
Avec des solutions suffisamment diluées, il y a proportionnalité entre l'absorbance et la concentration : c'est la loi de Beer-Lambert :
Pour déterminer la concentration de la solution inconnue, il suffit de mesurer son absorbance et de reporter sa valeur sur la courbe pour en déduire sa concentration.

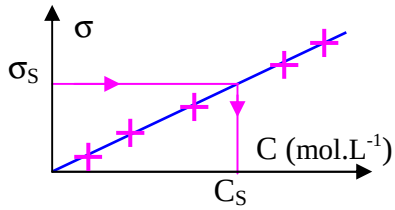
2) Cas de la conductimétrie

a) Conductivité d'une solution

Toute solution ionique, appelée solution électrolytique, conduit le courant électrique. Le passage du courant électrique dans la solution est dû au déplacement des ions (les cations dans le sens du courant et les anions en sens inverse).
On appelle conductivité σ d'une solution, la capacité de celle-ci à conduire le courant électrique ; elle s'exprime en S.m^{-1}. Elle dépend de la nature et de la concentration des ions en solutions :

loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i . [X_i]$ avec λ_i : conductivité molaire ionique en S.m^2.mol^{-1}

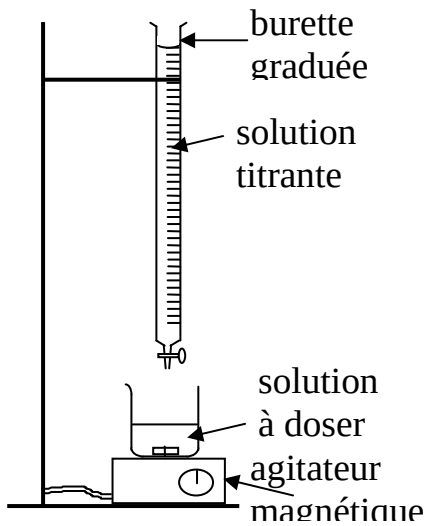
et [X_i] : concentration de l'ion X_i en **mol.m^{-3}**



b) Dosage

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 σ est proportionnelle à la concentration $\sigma = k \times c$. On trace alors la droite donnant les variations de la conductivité en fonction de la concentration, puis on mesure la conductivité σ de la solution inconnue que l'on reporte sur la courbe pour déterminer sa concentration.

II) Dosage par titrage direct



1) Réaction support d'un titrage

Lors d'un titrage direct, on fait réagir la solution dont on veut déterminer la concentration (solution à doser ou à titrer) avec une solution titrante de concentration connue
La réaction entre l'espèce titrante et l'espèce à doser doit être totale, rapide et unique.

2) Equivalence d'un titrage

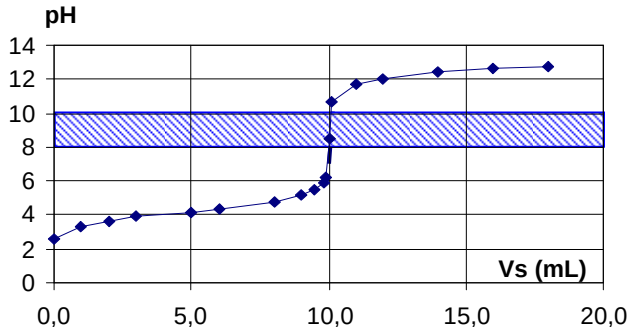
L'équivalence correspond au moment où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
A l'équivalence, les deux réactifs sont limitants, ils sont complètement consommés.
Tout l'enjeu du titrage consiste alors à repérer l'équivalence.

3) Repérage de l'équivalence

a) Par colorimétrie

Lorsque l'un des réactifs (ou des produits) est coloré, l'équivalence peut être repérée par la disparition (ou l'apparition) de sa couleur. Si ce n'est pas le cas, on peut alors ajouter un indicateur coloré de fin de réaction pour repérer l'équivalence.

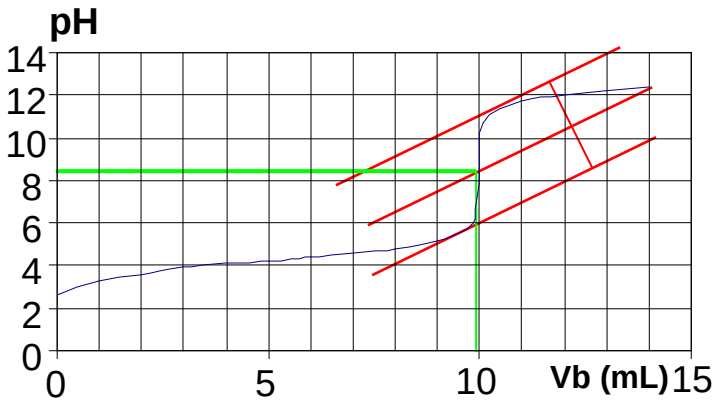
On choisit un indicateur coloré de telle façon que la détermination du point équivalent soit la plus précise possible. On choisit un indicateur coloré tel que le point équivalent se situe dans sa zone de virage de couleur (ou proche de la zone)



b) Par pH-métrie

Lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique, on peut suivre l'évolution du pH du milieu réactionnel et tracer la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

On utilise alors la méthode des tangentes parallèles pour déterminer les coordonnées du point équivalent E ; ou la courbe dérivée $dpH/dV_S = f(V_S)$ qui passe par un maximum au point équivalent.

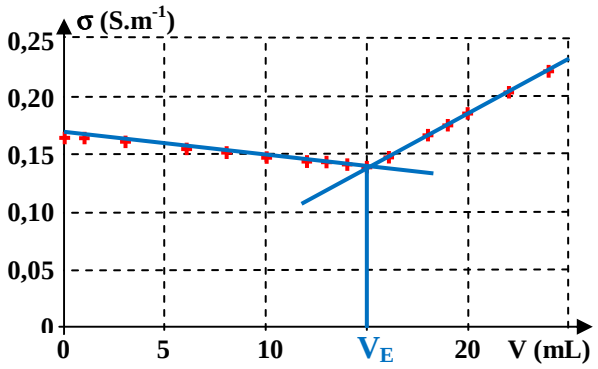


c) Par conductimétrie

On peut suivre l'évolution de certains titrages par conductimétrie. On relève alors les variations de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

Cette conductivité varie suivant deux demi-droites (l'une avant et l'autre après l'équivalence).

Le point d'équivalence correspond alors à l'intersection de ces deux demi-droites.



4) Calcul de la concentration de la solution à doser :

On utilise l'équation et la relation à l'équivalence établie en utilisant le fait que les réactifs sont complètement consommés

a) Dosage d'un acide AH par une solution d'hydroxyde de sodium

équation de dosage : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

A l'équivalence, les réactifs sont complètement consommés :

$n(AH)_0 - x_{max} = 0$ et $n(HO^-)_{versé} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(AH)_0 = n(HO^-)_{versé}$ (relation à l'équivalence)

$c_A \times V_{A0} = c_B \times V_{B\,éq} \Rightarrow c_A = c_B \times V_{B\,éq} / V_{A0}$

b) Dosage redox des ions Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- :

équation de dosage : $5\,Fe^{2+}_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} \rightarrow 5\,Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O$

A l'équivalence, les réactifs sont complètement consommés : (les ions H^+ sont en excès)

$n(Fe^{2+})_0 - 5\,x_{max} = 0$ et $n(MnO_4^-)_{versé} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(Fe^{2+})_0 / 5 = n(MnO_4^-)_{versé}$

$c_{(Fe2+)} \times V_0 / 5 = c_{(MnO4-)} \times V_{éq} \Rightarrow c_{(Fe2+)} = 5\,c_{(MnO4-)} \times V_{éq} / V_0$

Il faut bien tenir compte des coefficients stœchiométriques de l'équation.