

BTS 2M1

## Cours de Chimie 2 :

### Dosages



SAINTE CROIX  
SAINT EUVERTE

ORLÉANS



# Chapitre 2

## Dosages



Les ressources en eau potable étant limitées, certains pays, tels que les Maldives, utilisent le dessalement de l'eau de mer pour la rendre consommable. La potabilité est liée aux concentrations des ions dans l'eau que l'on peut déterminer à l'aide de méthodes physiques.

<b>Notions et contenus</b>	<b>Capacités exigibles</b>	<b>autoévaluation</b>			
		A	B	C	D
Dosages par étalonnage*. Titrages (acido-basique, d'oxydoréduction, conductimétriques)*. Équivalence.	Mettre en œuvre un protocole de dosage par étalonnage (conductimétrique, spectrophotométrique...). Exploiter le résultat d'un titrage pour déterminer la composition d'une solution, l'équation de réaction étant fournie. Mettre en œuvre un titrage par suivi pH-métrique, colorimétrique, potentiométrique ou conductimétrique.				
Conductibilité des électrolytes.	Exprimer la conductivité d'une solution de composition donnée en fonction des concentrations des entités ioniques en présence et de données tabulées dans le cas d'une solution très diluée. Mettre en œuvre et exploiter une mesure de conductivité de solution aqueuse.				

# Quelques compléments sur les mesures de quantités de matière

## 1) Masse volumique d'une solution

La masse volumique  $\rho_{solution}$  d'une solution est définie par la relation :

$$\boxed{\rho_{solution} = \frac{m_{solution}}{V_{solution}}}$$

$\rho_{solution}$  : masse volumique de la solution en  $\text{g.L}^{-1}$   
 $m_{solution}$  : masse de la solution en g  
 $V_{solution}$  : volume de la solution en L

## 2) Densité d'une solution

La densité  $d_{solution}$  d'une solution est définie par la relation :

$$\boxed{d_{solution} = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}}}$$

$d_{solution}$  : densité de la solution sans unité  
 $\rho_{solution}$  : masse volumique de la solution en  $\text{g.L}^{-1}$   
 $\rho_{eau}$  : masse volumique de l'eau en  $\text{g.L}^{-1}$  avec  
 $\rho_{eau}=1,00\text{kg.L}^{-1}$  à pression et température ambiantes

## 3) Titre massique en soluté

Le titre massique en soluté est le pourcentage massique de soluté en solution :

$$\boxed{\frac{m_{soluté}}{m_{solution}} \times 100}$$

$P_{soluté}$  : titre massique en soluté en %  
 $m_{soluté}$  : masse du soluté passée en solution en g  
 $m_{solution}$  : masse de la solution en g

## Fiche méthode : Mesurer une absorbance

### Principe de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyses, des substances absorbant un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

La lumière polychromatique de la source traverse une cuve contenant une solution qui en transmet une partie vers un réseau. Le réseau décompose la lumière transmise par la solution puis le capteur CCD mesure l'intensité  $I_0$  de la lumière lorsque la cuve contient la référence ou  $I$  lorsque la cuve contient l'échantillon à étudier.

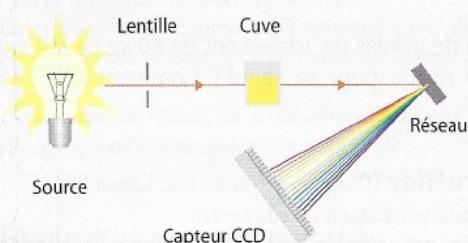


Schéma d'un spectrophotomètre monofaisceau-multicanal

### La mesure d'absorbance

#### Indications

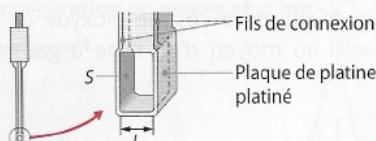
- Les cuves spectrophotométriques doivent être propres et sèches.
- Tenir les cuves par la partie supérieure afin d'éviter les traces de doigts.
- Remplir doucement les cuves au ¾ en évitant les bulles d'air.
- Après remplissage, sécher les cuves avec du papier Joseph.
- Les cuves présentent deux faces lisses et deux faces dépolies. Positionner la cuve dans le spectrophotomètre de façon à ce que la lumière traverse les faces lisses.
- Avant une mesure d'absorbance, faire le blanc du spectrophotomètre en utilisant le solvant (souvent l'eau distillée).
- Pour la précision des mesures, l'absorbance doit être comprise entre 0,1 et 2.

### Protocole d'un dosage par étalonnage avec mesure d'absorbance

- ① À partir d'une solution mère de concentration connue, préparer par dilution une série de cinq solutions filles sur une gamme de concentration qui encadre la concentration estimée de la solution inconnue.
- ② Mesurer l'absorbance des solutions filles à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  qui correspond à la longueur d'onde où l'absorbance de la solution est maximale.
- ③ Tracer la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance des solutions filles en fonction de leur concentration.
- ④ Mesurer l'absorbance de la solution de concentration inconnue à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ .
- ⑤ Par lecture graphique ou avec l'équation de la droite d'étalonnage, en déduire la concentration de la solution inconnue.

## Fiche méthode : Mesurer une conductivité

### Principe de la conductimétrie



Un conductimètre est un appareil électrique permettant de mesurer la conductivité d'une solution, c'est-à-dire sa capacité à conduire le courant. Cette conductivité est notée  $\sigma$  et exprimée en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (souvent en  $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques en platine platiné afin d'améliorer la conduction. Ces deux plaques, de surface  $S$  et distantes de  $L$ , délimitent un volume  $V$  de solution à étudier.

La conductance de ce volume de solution est donnée par :

$$G = \frac{1}{R} = \sigma \times \frac{S}{L}$$

La constante de cellule est définie par  $k_{\text{cell}} = \frac{L}{S}$ , et s'exprime en  $\text{m}^{-1}$ , on a alors :

$$\sigma = G \times k_{\text{cell}}$$

### La mesure de conductivité

#### Conseils

- Avant toute utilisation, rincer la cellule avec de l'eau distillée puis la sécher avec du papier Joseph.
- Avec une solution de chlorure de potassium ( $K^+(aq) + Cl^-(aq)$ ) dont la concentration et la température sont connues, étalonner le conductimètre afin de fixer la constante de cellule.
- Immerger suffisamment la cellule conductimétrique, pour cela privilégier les bêchers étroits de forme haute.
- La mesure de conductivité se fait sans agitation.
- Lire la valeur de conductivité après stabilisation de la conductivité (attention à l'unité de conductivité donnée par l'appareil).

### Protocole d'un dosage par étalonnage avec mesure de conductivité

- ① À partir d'une solution mère de concentration connue, préparer par dilution une série de cinq solutions filles sur une gamme de concentration qui encadre la concentration estimée de la solution inconnue.
- ② Mesurer la conductivité des solutions filles.
- ③ Tracer la courbe d'étalonnage représentant la conductivité des solutions filles en fonction de leur concentration.
- ④ Mesurer la conductivité de la solution de concentration inconnue.
- ⑤ Par lecture graphique ou avec l'équation de la droite d'étalonnage, en déduire la concentration de la solution inconnue.

# Fiche méthode :

## Préparer une solution de concentration donnée, à partir du titre massique et de la densité

### Préparer une solution par dilution

#### Formulation du protocole expérimental

##### Indications

- Indiquer le nom de la verrerie utilisée et sa contenance.
- Placer la solution mère dans un bêcher intermédiaire.
- Mettre un bouchon pour agiter la solution fille dans la fiole jaugée.

##### Rédaction type

- ① Calculer la concentration  $C_{\text{mère}}$  de la solution mère, connaissant son titre massique et sa densité. En déduire le volume  $V_{\text{mère}}$  ou la masse de solution mère à prélever.
- ② Placer un peu de solution mère dans un bêcher.
- ③ Introduire dans une fiole jaugée contenant déjà un peu d'eau distillée, le volume  $V_{\text{mère}}$  de solution mère.
- ④ Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au  $\frac{3}{4}$  de la fiole. Agiter puis compléter au trait de jauge avec la pissette d'eau distillée puis avec un compte-gouttes ou une pipette Pasteur.
- ⑤ Agiter pour homogénéiser.

##### Relation de la dilution

Lors d'une dilution, la quantité de matière en soluté reste constante :

$$n_{\text{soluté, mère}} = n_{\text{soluté, fille}}$$

Soit :

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

##### Peser une solution

Le volume  $V_{\text{mère}}$  de solution mère est parfois impossible à prélever avec une pipette jaugée. À défaut, on utilisera une pipette graduée, ou on pèsera la masse  $m_{\text{solution}}$  de solution mère à prélever.

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{mère}}} \text{ et } d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Soit :

$$m_{\text{solution}} = d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{mère}}$$

# Fiche méthode :

## Conditionner une burette avec une solution titrante

#### Conditionner une burette graduée avec une solution titrante

- ① Rincer la burette graduée avec de l'eau distillée.
- ② Rincer la burette graduée avec la solution titrante.
- ③ Remplir la burette graduée avec la solution titrante. Ne pas hésiter à aller au-dessus de la graduation 0.
- ④ Retirer l'éventuelle bulle d'air située sous le robinet.
- ⑤ À l'aide du robinet, ajuster la solution titrante sur la graduation 0 (voir les deux méthodes ci-contre).

#### Ajuster la solution titrante à la graduation 0

##### Méthode 1

Placer le bas du ménisque sur la graduation 0.



##### Méthode 2

Si la burette dispose d'un ligne photophore (trait bleu) placer la graduation 0 au milieu des deux pointes formées par la ligne.



#### Régler la burette en retirant la bulle d'air

Présence d'une bulle d'air sous le robinet. La burette est mal conditionnée.



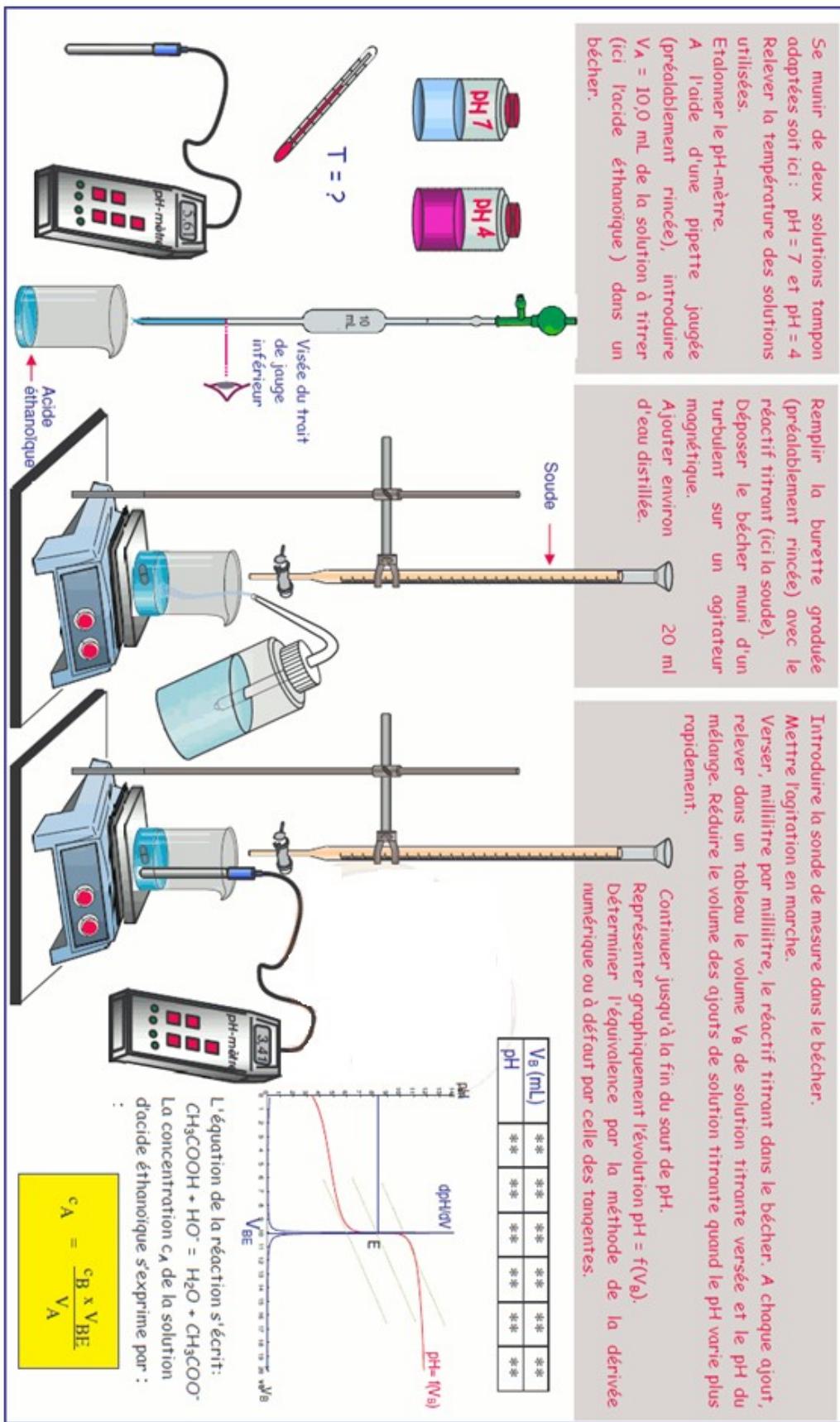
Absence de bulle d'air sous le robinet. La burette est bien conditionnée.



Pour retirer la bulle d'air, il faut ouvrir le robinet de la burette pour avoir un débit maximum et le refermer presque aussitôt.

## Fiche méthode : Réaliser un titrage pH-métrique

Soit à titrer un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque par de la soude de concentration  $c_B$



Se munir de deux solutions tampon adaptées soit ici : pH = 7 et pH = 4. Relever la température des solutions utilisées.

Étalonner le pH-mètre.

A l'aide d'une pipette jaugée (préalablement rincée), introduire  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution à titrer (ici l'acide éthanoïque) dans un bêcher.

Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec le réactif titrant (ici la soude). Déposer le bêcher muni d'un turbulent sur un agitateur magnétique.

Ajouter environ 20 mL d'eau distillée.

Introduire la sonde de mesure dans le bêcher. Mettre l'agitation en marche.

Verser, millilitre par millilitre, le réactif titrant dans le bêcher. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume  $V_B$  de solution titrante versée et le pH du mélange. Réduire le volume des ajouts de solution titrante quand le pH varie plus rapidement.

Continuer jusqu'à la fin du saut de pH. Représenter graphiquement l'évolution  $\text{pH} = f(V_B)$ . Déterminer l'équivalence par la méthode de la dérivée numérique ou à défaut par celle des tangentes.

$V_B (\text{mL})$	***	***	***	***	***	***	***	***
$\text{pH} = f(V_B)$								

L'équation de la réaction s'écrit:  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

La concentration  $c_A$  de la solution d'acide éthanoïque s'exprime par :

$$c_A = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A}$$

## Fiche méthode : Réaliser un titrage conductimétrique

Soit à titrer un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique par de la soude de concentration  $c_B$ .

Se munir d'une solution étalon dont on connaît la conductivité à différentes températures.

Relever la température des solutions utilisées.

Étalonner le conductimètre.

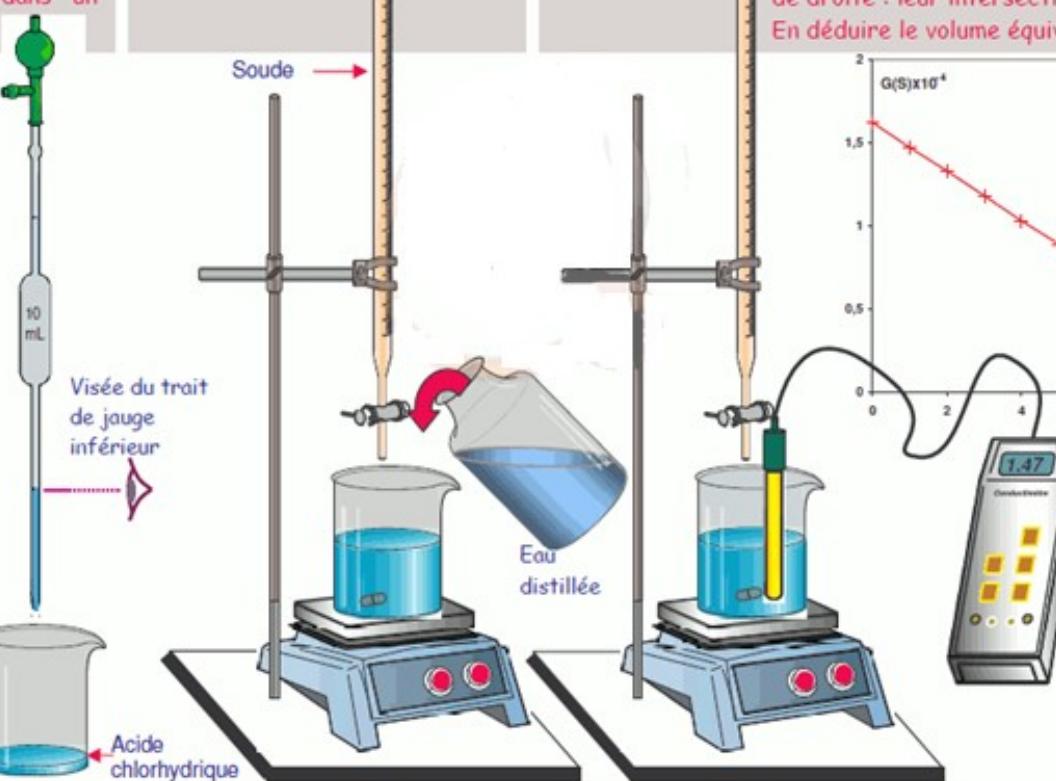
A l'aide d'une pipette jaugée (préalablement rincée), introduire  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de la solution à titrer (ici l'acide chlorhydrique) dans un grand bêcher.



Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec le réactif titrant (ici la soude).

Déposer le bêcher muni d'un turbulent sur un agitateur magnétique.

Ajouter environ 200 ml d'eau distillée.



Introduire la sonde de mesure dans le bêcher.  
Mettre l'agitation en marche.

Verser, millilitre par millilitre, le réactif titrant dans le bêcher. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume  $V_B$  de solution titrante versée et la conductance  $G$  du mélange (ou la conductivité  $\sigma$  selon le conductimètre utilisé).

Verser quelques millilitres supplémentaires après le changement de variation de la conductance (ou de la conductivité).

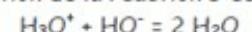
Représenter graphiquement l'évolution  $G = f(V_B)$  ou  $\sigma = f(V_B)$ .

La représentation graphique est constituée de deux segments de droite : leur intersection détermine l'équivalence  $E$ .

En déduire le volume équivalent  $V_{BE}$ .

$V_B$ (mL)	**	**	**	**
$G$ (S)	**	**	**	**

L'équation de la réaction s'écrit:



La concentration  $c_A$  de l'acide chlorhydrique s'exprime par :

$$c_A = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A}$$

## Fiche méthode : Réaliser un titrage colorimétrique

Soit à titrer un volume  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  d'eau oxygénée par une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration  $c_0$ .

Prélever un volume  $V_r = 10,0 \text{ mL}$  d'eau oxygénée à l'aide d'une pipette jaugée préalablement rincée.

Verser ce volume  $V_r$  dans un bêcher. Ajouter environ 20 mL d'eau distillée.

Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec le réactif titrant (ici le permanganate de potassium).

Déposer un papier blanc sur l'agitateur magnétique.

Déposer le bêcher muni d'un turbulent sur l'agitateur magnétique.

Mettre l'agitation en route. Verser rapidement le permanganate de potassium jusqu'à ce que la couleur violette persiste.

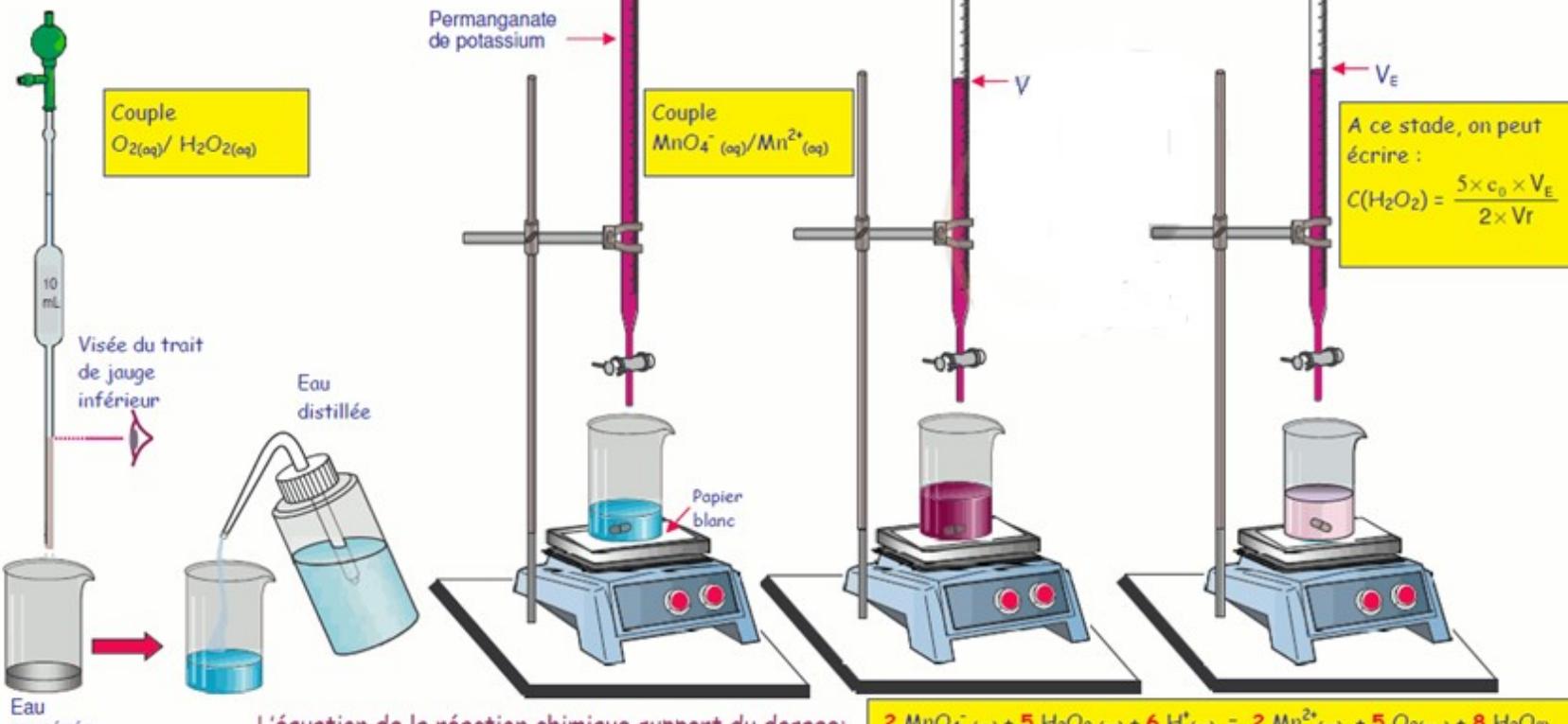
Noter le volume  $V$  versé.

Recommencer à nouveau le titrage depuis le début.

Verser rapidement la solution de le permanganate de potassium jusqu'à la graduation  $V - 1 \text{ mL}$ .

Par la suite repérer l'équivalence à la goutte près.

Soit  $V_E$ , le volume versé alors.



## Chapitre 2 – Dosages

### Introduction :

La mesure des quantités de matière est aujourd’hui une activité qui occupe de nombreux chimistes et non chimistes. Dans quels domaines sont utilisées ces mesures et à quoi servent-elles ?

Dans le domaine de l'**environnement**, les mesures des quantités de différentes espèces dans l’air, l’eau, la terre, apportent des informations précieuses sur l’évolution de ces milieux.

En **médecine**, on recherche les quantités de toutes les espèces chimiques présentes dans un organisme sain ou malade pour en améliorer notre connaissance.

Dans l'**industrie**, les **laboratoires**, la **pharmaceutique**, la **cuisine**, on mesure pour mettre en œuvre des préparations et suivre l’évolution de synthèses.

Dans la **cosmétique**, l'**agroalimentaire**, l’industrie, la pharmaceutique, on mesure pour effectuer des contrôles de qualité et comparer les résultats obtenus à des valeurs de référence imposées par des lois, des normes, des étiquettes, des cahiers des charges...

### I. Méthodes physiques utilisées en Chimie Analytique

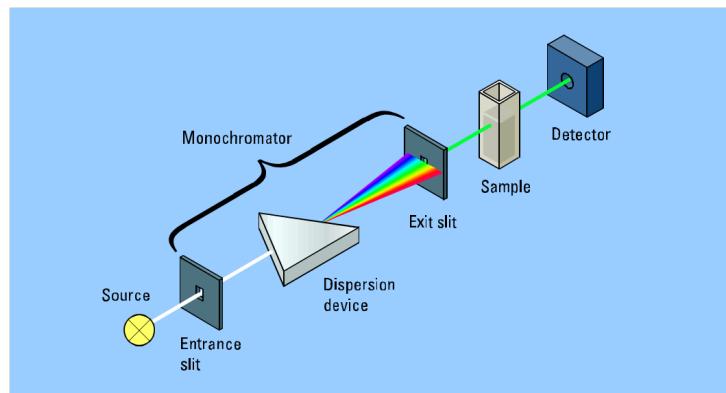
1) pH-métrie : cf. chapitre 1

2) Spectrophotométrie UV-visible

a) Principe d’un spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible comprend :

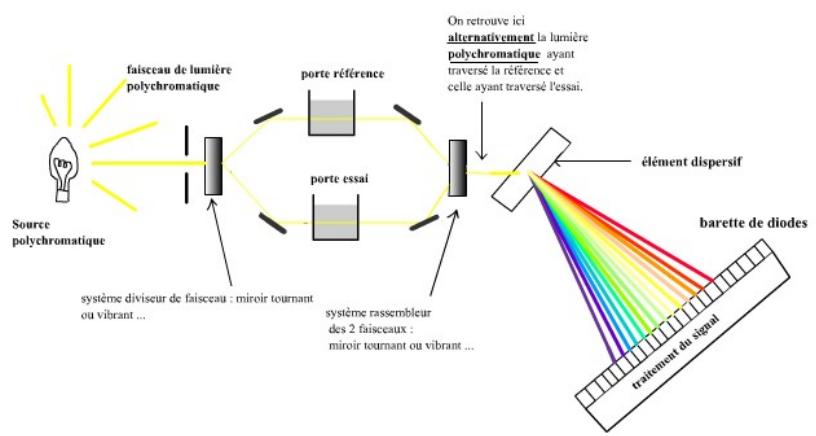
- Une \_\_\_\_\_ : lumière blanche pour mesurer dans le spectre visible (lumière polychromatique) et/ou lumière UV.
- Un \_\_\_\_\_ formé d’un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d’onde de la lumière qui traversera la solution étudiée.
- Une \_\_\_\_\_ de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante.



Doc 1 : Schéma de principe d’un spectrophotomètre à prisme

- Un \_\_\_\_\_ pouvant permettre de maintenir constante la température de la solution à analyser, grâce à un circuit d’eau

- Une \_\_\_\_\_ dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuves, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV). Le solvant utilisé n'étant pas toujours transparent, il est obligatoire de réaliser un « \_\_\_\_\_ » ou témoin de compensation, c'est-à-dire une mise à zéro du dispositif, en ne plaçant que le solvant utilisé dans la cuve avant la première mesure, et ce pour chaque longueur d'onde étudiée.



Doc 2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à barrette CCD

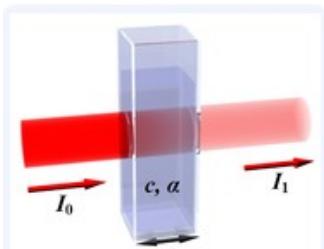
- Une \_\_\_\_\_, restituant un courant proportionnel au nombre de photons reçus. Sur des modèles récents, le détecteur unique de type photodiode est parfois remplacé par une barrette CCD, ou une barrette de diode (chaque cellule sensible reçoit une couleur fixe).
- Un détecteur électrique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

### b) Grandeurs mesurées

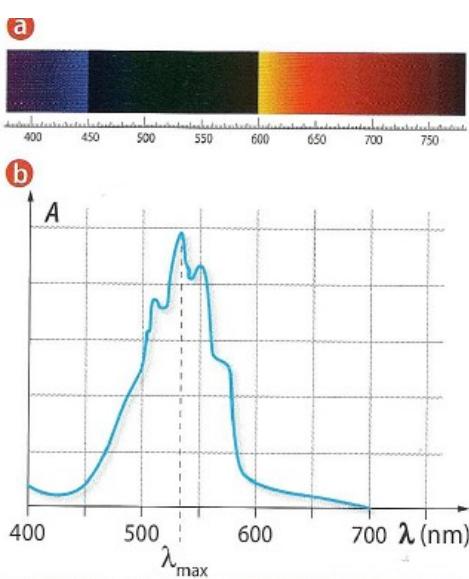
Un spectrophotomètre permet de mesurer la \_\_\_\_\_, T, de la solution ainsi que son \_\_\_\_\_, A (ou densité optique).

Ces grandeurs sont définies par les relations :

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{et} \quad A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0}$$



Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux ( $I_1 < I_0$ ) traversant un milieu d'épaisseur  $l$  avec une constante d'absorption  $\alpha$  et une concentration d'absorbants  $c$ .



Doc 3 : Absorption

### Doc 4 :

- Spectre de la lumière blanche après traversée d'une solution de permanganate de potassium
- Spectre d'absorption de cette solution

### c) Couleur perçue

Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible.

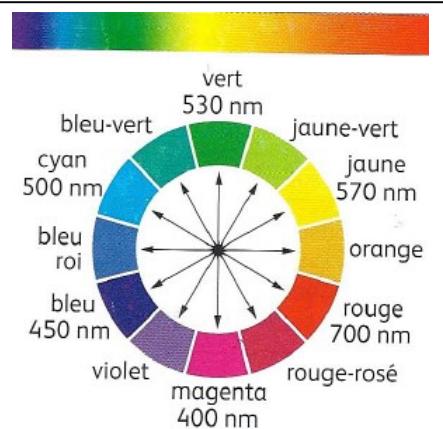
Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueur d'onde du visible, sa couleur perçue est la \_\_\_\_\_ de celle des radiations absorbées (deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées sur la figure ci-contre).

Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueur d'onde, sa couleur résulte de la \_\_\_\_\_ des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

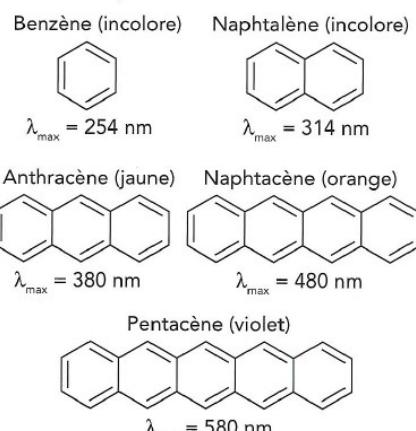
Plus une molécule contient de doubles liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde.

### d) Loi de Beer-Lambert

Si une seule espèce colorée se trouve en solution, alors l'absorption d'un faisceau de \_\_\_\_\_ dans un milieu \_\_\_\_\_ et \_\_\_\_\_ est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration, en solution de l'espèce chimique absorbante :



Doc 5 : Cercle chromatique



Doc 6 : Liaisons conjuguées et absorbance

- $A_\lambda$  est l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).
- $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'extinction molaire, exprimée en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- $\ell$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).
- $C$  est la concentration molaire de l'espèce colorée en solution (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Cette équation est très utile pour la chimie analytique. En effet, si  $\ell$  et  $\varepsilon_\lambda$  sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite de la quantité de lumière transmise par elle.

Rmq 1 : À une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes est la somme des absorbances individuelles :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, \ell, C_i).$$

Rmq 2 :  $\varepsilon_\lambda$  caractérise l'intensité de l'absorption de l'espèce colorée

Si l'espèce est fortement absorbante alors  $\varepsilon_\lambda > 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Si l'espèce est faiblement absorbante alors  $\varepsilon_\lambda < 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 3) Conductimétrie

#### a) Conductivité

La **conductivité  $\sigma$**  d'un ion en solution traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle dépend de la température de la solution, de la nature de l'ion et de la concentration molaire  $c$  de l'ion en solution suivant la relation :

avec  $\sigma$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (siemens.m<sup>-1</sup>)

$c$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$\lambda$  conductivité molaire ionique de l'ion, qui dépend de la température, en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

#### b) Loi de Kohlrausch

Tout comme l'absorbance, la conductivité est une grandeur additive.

La conductivité d'une solution contenant les ions 1, 2, etc., est la somme des conductivités de ces ions et s'exprime suivant la loi de Kohlrausch :

La conductivité d'un ion dépend de la charge électrique de l'ion, de sa taille et de la température.

ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HO}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
conductivité molaire ionique $\lambda_i$ ( $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	35,0	5,0	7,4	6,2	6,4	11,9	7,1	19,8	7,8	7,6	16,0

Doc 7 : Conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C.

Exemple :

On considère une solution de chlorure de sodium de concentration en soluté apporté  $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

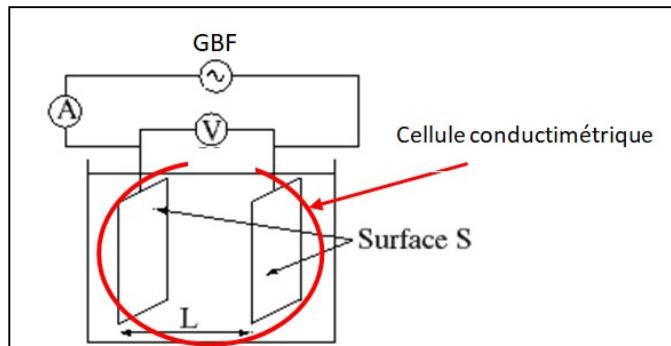
La conductivité de la solution vaut :

---

Si un seul soluté est mis en solution dans de l'eau distillée alors  $\sigma$  est proportionnelle à  $c$  avec  $c$  la concentration en soluté.

### c) Principe d'un conductimètre/conductancemètre

Un conductancemètre contient un \_\_\_\_\_, un \_\_\_\_\_ et un \_\_\_\_\_ en mode \_\_\_\_\_. Il permet de mesurer la conductance électrique,  $G$ , de la portion de solution comprise entre les électrodes de la cellule conductimétrique. Sa valeur dépend de la cellule conductimétrique utilisée, de la nature de la solution et de la température. D'où :



Doc 8 : schéma de principe d'un conductimètre

Avec  $G$  la conductance électrique de la portion de solution en Siemens ( $S$ ),

$R$  la résistance électrique de la portion de solution en Ohm ( $\Omega$ ),

$U_{\text{eff}}$  la valeur efficace de la tension aux bornes de la cellule conductimétrique en volts (V),

$I_{\text{eff}}$  la valeur efficace de l'intensité du courant électrique dans le circuit en ampères (A).

**Rmq : La mesure de la conductance ne nécessite pas d'étalonnage de l'appareil.**

La conductance est reliée à la conductivité de la solution par la relation :

$$G = \frac{S}{L} \quad \text{avec } S : \text{surface des électrodes en } m^2 \quad L : \text{distance entre les plaques en } m$$

soit  $G = k \times \sigma$  on pose  $k = \frac{S}{L}$  : la constante de cellule

**Attention !** La constante de cellule peut aussi être définie par  $k' = \frac{L}{S}$ , alors  $G = \frac{\sigma}{k'}$

**Rmq :** lorsque le conductancemètre permet également la mesure de la conductivité électrique alors il porte le nom de \_\_\_\_\_.

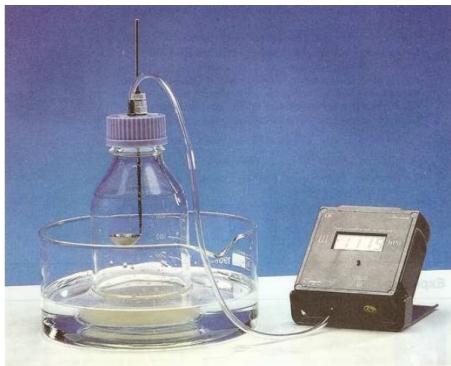
Cette mesure nécessite alors un étalonnage, on utilise pour cela une solution étalon de chlorure de potassium ( $K^{+}_{(aq)}$ ,  $Cl^{-}_{(aq)}$ )

**La conductivité  $\sigma$  est indépendante de la cellule conductimétrique et ne dépend que de la nature de la solution et de la température.**

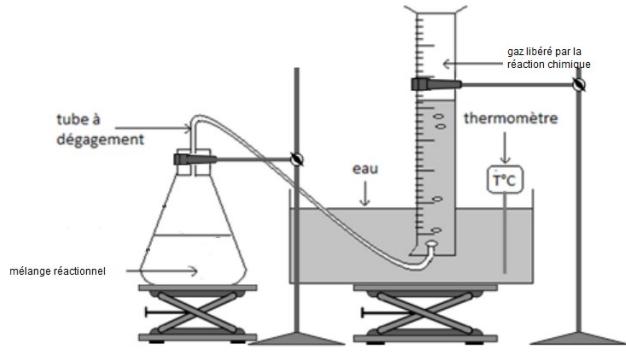
### 4) Pressiométrie/Volumétrie

Connaissant la température, la pression et le volume d'un gaz, on peut donc déterminer sa quantité de matière en utilisant la relation :

P en pascals (Pa)  
V en mètre cubes ( $m^3$ )  
n en moles (mol)  
T en kelvins (K)  
R est la constantes des gaz parfaits :  
 $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Doc 9 : montage de suivi pressiométrique



Doc 10 : montage de suivi volumétrique

## II. Dosages par étalonnage

### 1) Généralités

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 \_\_\_\_\_ et sont préparées par dilution.
- La comparaison porte sur une **propriété physique caractéristique** de l'espèce chimique à doser : couleur, absorbance, conductance, conductivité ...

### 2) Analogies entre la loi de Beer-Lambert et la loi de Kohlrausch

Dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie	Dosage par étalonnage utilisant la conductimétrie
▪ <b>Objectif</b>	
Permet de doser une <b>espèce chimique colorée</b> en solution.	Permet de doser une <b>espèce chimique ionique</b> (électrolyte) en solution.
▪ <b>Gamme d'étalonnage</b>	
Préparer une série de solutions étalons, de concentrations connues en l'espèce chimique à doser : c'est la gamme d'étalonnage.	
▪ <b>Grandeur mesurée et appareil</b>	
L' <b>absorbance A</b> est mesurée à l'aide d'un <b>spectrophotomètre</b> .	La <b>conductance G</b> ou la <b>conductivité σ</b> est mesurée à l'aide d'un <b>conductimètre</b> .
▪ <b>Précautions expérimentales</b>	
Effectuer toutes les mesures dans les <b>mêmes conditions expérimentales</b> :	
même longueur d'onde ; même solvant ; cuves de même dimension.	même cellule conductimétrique ; même solvant ; même température. Si la grandeur mesurée est la conductivité $\sigma$ : étalonner le conductimètre avec une solution de référence de conductivité connue.
Effectuer le zéro en remplissant une cuve avec le solvant de la solution dosée.	

■ Loi sur laquelle repose la technique

**Loi de Beer-Lambert**

(pour les solutions diluées)

$$A_\lambda = \sum_i k_i c_i$$

$$A_\lambda = kc \text{ (pour un unique soluté)}$$

$A_\lambda$  : absorbance de la solution (sans unité).

$k$  ou  $k_i$ : coefficient de proportionnalité ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$c$ : concentration molaire de l'espèce chimique colorée ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$c_i$ : concentration molaire d'une espèce chimique colorée ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**Loi de Kohlrausch**

(pour les solutions diluées)

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i] \text{ (toujours vraie)}$$

$$\sigma = kc \text{ (pour un unique soluté)}$$

$\sigma$  : conductivité de la solution ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

$\lambda_i$  : conductivité molaire ionique ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

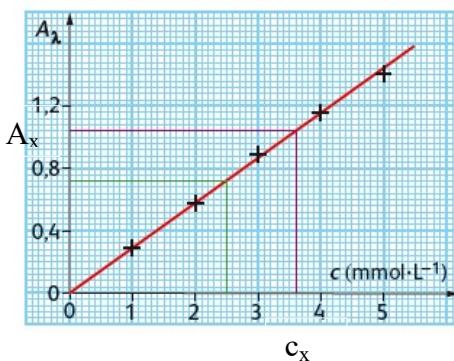
$[X_i]$  : concentration molaire de l'ion  $i$  en solution ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

$c$  : concentration du soluté ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

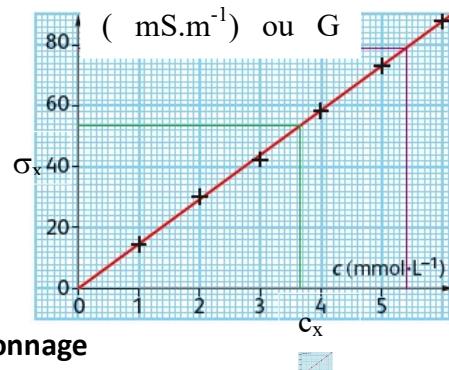
$k$ : constante ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

■ Détermination de la concentration inconnue  $c_x$

- En reportant la mesure de  $A$ , de  $G$  ou de  $\sigma$  sur le graphe.



Droite d'étalonnage



- A l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage.

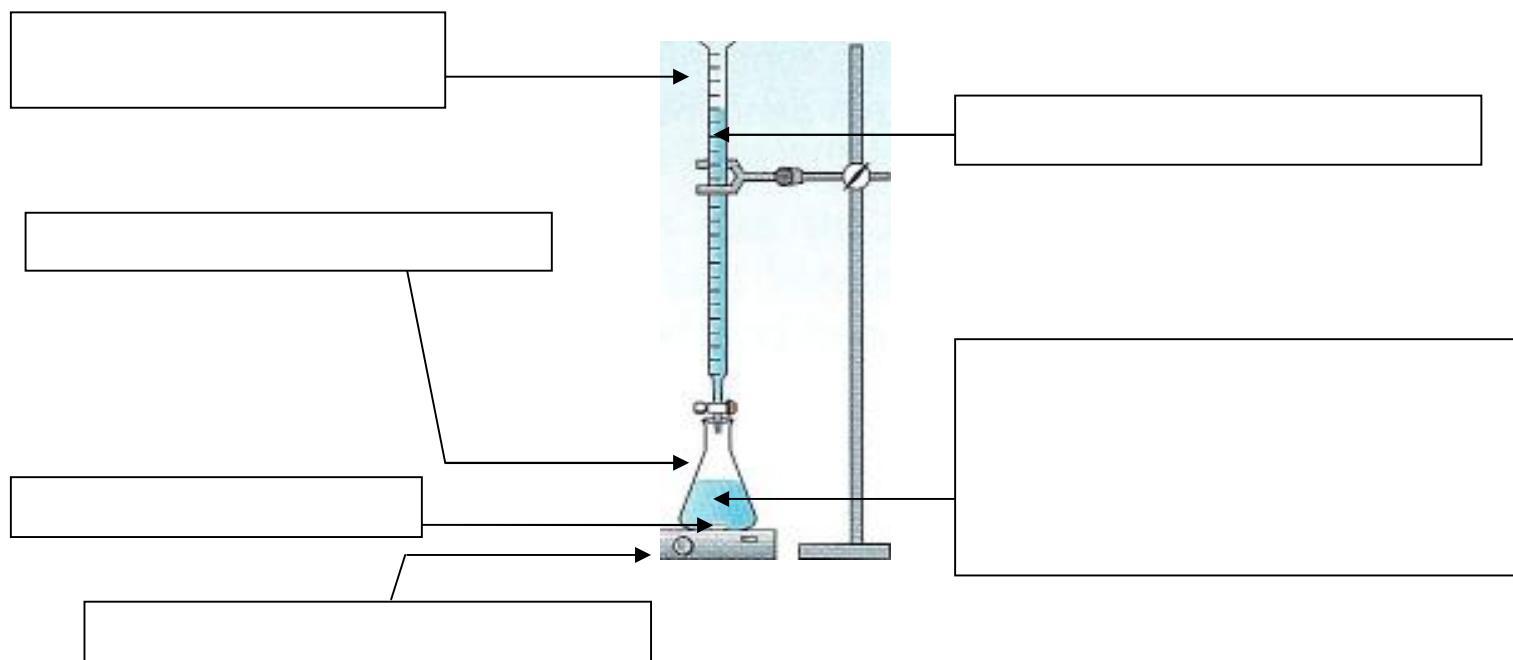
### III. Méthodes chimiques utilisées en Chimie Analytique

#### 1) Principe d'un dosage par titrage

- Un \_\_\_\_\_ permet de déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique présente dans une solution.
- Un \_\_\_\_\_ vise à doser une espèce chimique en solution par l'intermédiaire d'une ou plusieurs réactions chimiques.
- Lorsque le dosage ne met en jeu qu'une seule réaction chimique, on parle de \_\_\_\_\_.

On fait alors réagir l'espèce chimique à doser (\_\_\_\_\_), avec une espèce chimique de concentration connue (\_\_\_\_\_\_). Dans le montage de titrage, l'espèce titrante se situe généralement dans la \_\_\_\_\_. Le volume précis de solution - prélevé à l'aide d'une \_\_\_\_\_ - contenant l'espèce titrée est la \_\_\_\_\_. Cette dernière est située **dans un** \_\_\_\_\_ ou un grand bécher.

Annoter le document 3 ci-dessous.



Doc 11 : Montage de titrage direct.

Dans un titrage direct, la réaction chimique se produisant entre les espèces chimiques titrante et titrée est la \_\_\_\_\_.

- Lorsque le dosage met en jeu plusieurs réactions chimiques, on parle de \_\_\_\_\_. Dans ce type de titrage, on ajoute un excès connu d'un réactif  $R_1$  à une prise d'essai de l'espèce A à doser, la transformation  $A+R_1 \rightarrow C+D$  devant être \_\_\_\_\_ et \_\_\_\_\_. Puis par titrage direct, on détermine la quantité de matière restante de  $R_1$ . Par différence, on calcule la quantité initiale de A dans la prise d'essai. Une autre méthode consiste à déterminer par titrage direct les quantités de matière de C ou D puis d'en déduire la quantité de A initialement présente.

- La réaction support du titrage peut être :
    - une réaction acido-basique
    - une réaction d'oxydoréduction
    - une réaction de précipitation
    - une réaction de complexation.
  - La transformation associée à la réaction doit présenter une caractéristique physique mesurable et variant au cours du titrage :
    - couleur de la solution : titrage colorimétrique
    - conductivité ou conductance de la solution : titrage conductimétrique
    - pH de la solution : titrage pH-métrique

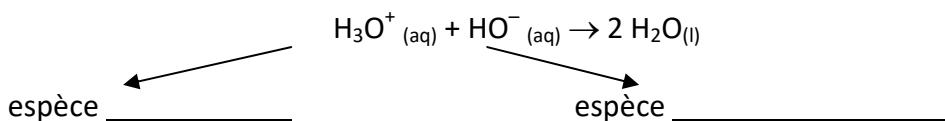
Application : Comment établir la réaction support d'un titrage ?

## Protocole :

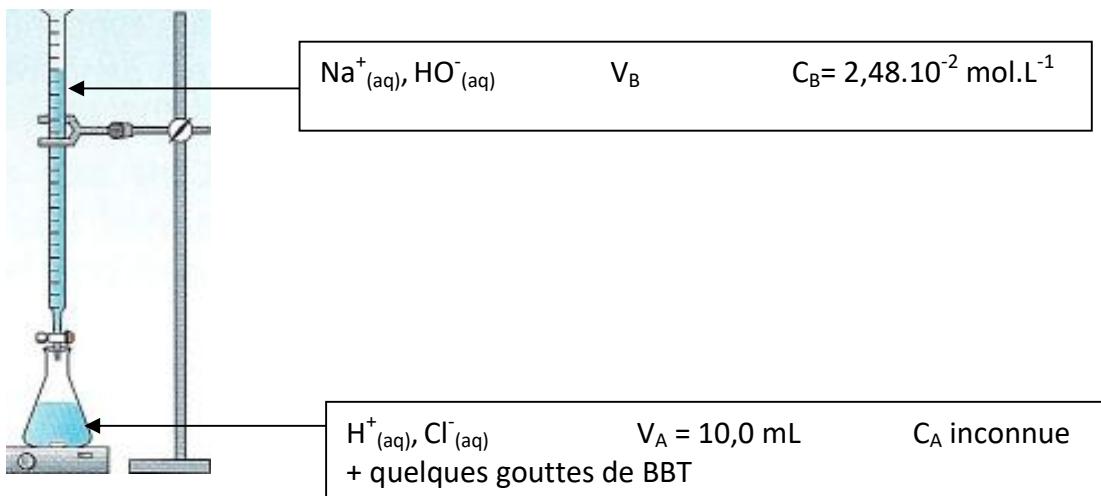
- Prélever avec une pipette jaugée,  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_A$  et l'introduire dans un erlenmeyer avec un barreau magnétique (ou turbulent). Introduire quelques gouttes de bleu de bromothymol, l'indicateur coloré acido-basique\*.
  - Remplir une burette graduée avec une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_B = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Ajuster la hauteur de liquide au zéro.
  - Tout en agitant, ajouter goutte à goutte la solution de la burette dans l'erlenmeyer jusqu'au brusque changement de couleur. Noter  $V_{\text{éq}}$  le volume de solution ajouté.

\*Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique. La zone de virage de cet indicateur est [jaune - 6,0-7,6 - bleu]. Cela signifie qu'une solution incolore contenant quelques gouttes de BBT est jaune si  $pH < 6,0$  et bleue si  $pH > 7,6$ .

Pour trouver la réaction support de titrage, il faut identifier le type de réaction. Ici, c'est une réaction entre la solution titrante d'hydroxyde de sodium (dont la concentration est donnée) et l'acide chlorhydrique titré (dont la concentration est à déterminer). Les ions contenus dans cette solution sont  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  pour l'une et  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  pour l'autre. La seule réaction possible entre ces ions a pour équation :



Il s'agit d'une réaction acido-basique / d'oxydoréduction / de précipitation / de complexation (choisir la bonne réponse).



Doc 12 : Montage de titrage colorimétrique d'un acide fort par une base forte

## 2) Caractère quantitatif d'une réaction de titrage

Une réaction chimique dont le réactif limitant est **entièrement consommé** est dite \_\_\_\_\_.

Une réaction ne peut être support d'un titrage que si elle est \_\_\_\_\_.

Lors d'un titrage direct, la transformation associée à la **réaction** doit être \_\_\_\_\_,  
\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ et \_\_\_\_\_.

## 3) Équivalence d'un titrage

### Application :

Au cours du titrage de la solution d'acide chlorhydrique, l'espèce titrante ( $\text{HO}^-$ ) est versée progressivement. Tant qu'il reste l'espèce titrée ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en solution, elle réagit avec l'espèce titrante versée. L'espèce titrante est donc entièrement consommée : c'est \_\_\_\_\_. La solution contenant le milieu réactionnel reste bleue – jaune (rayer la mention inutile en justifiant) :

$\text{HO}^-$  est l'espèce \_\_\_\_\_, il y adonc plus de \_\_\_\_\_ que de \_\_\_\_\_ dans le milieu, ce dernier est \_\_\_\_\_ et le BBT est \_\_\_\_\_.

Quand il ne reste plus d'espèce titrée ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en solution, le réactif titrant ( $\text{HO}^-$ ) versé ne peut plus réagir et reste en solution. C'est alors le réactif titré ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) qui est le réactif limitant. La solution contenant le milieu réactionnel prend donc une coloration bleue – jaune (rayer la mention inutile en justifiant) :

$\text{HO}^-$  est l'espèce en \_\_\_\_\_, il y adonc plus de \_\_\_\_\_ que de \_\_\_\_\_ dans le milieu, ce dernier est \_\_\_\_\_ et le BBT est \_\_\_\_\_.

Il existe donc un certain volume de solution titrante versé pour lequel aucun des réactifs titrant et titré ne reste en solution : c'est le \_\_\_\_\_.

### Définition :

Le **volume à l'équivalence** (appelé aussi **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 aient été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support de titrage.

On peut dire également que **l'équivalence** correspond à l'état du système pour lequel il y a **changement de réactif limitant**.

### Application : Comment calculer la concentration d'une solution titrée ?

Reprendons l'exemple de la solution titrée de l'application précédente.

Lors du titrage, le changement de couleur de l'indicateur coloré permet de repérer l'équivalence pour un volume  $V_{\text{éq}} = 12,6 \text{ mL}$ . La stœchiométrie de la réaction de titrage indique qu'un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  réagit avec un ion  $\text{HO}^-$ . A l'équivalence, les quantités de matière ayant réagi sont donc telles que :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} \text{ soit } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{\text{éq}}$$

Donc  $c_A = \frac{c_B \cdot V_{\text{éq}}}{V_A} = \frac{2,48 \cdot 10^{-2} \times 12,6 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 3,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La concentration du réactif titré est ainsi déterminée.

### 4) Stœchiométrie d'un titrage

Dans certains cas, la stœchiométrie de la réaction support du titrage n'est pas de 1 pour 1.

Soit une réaction de titrage modélisée par l'équation :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

avec A le réactif titré, B le réactif titrant, C et D les produits, et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  les nombres stœchiométriques. On note  $n(A)_i$  la quantité de matière de A initiale dans la solution titrée et  $n(B)_e$  la quantité de matière de B versée à l'équivalence.

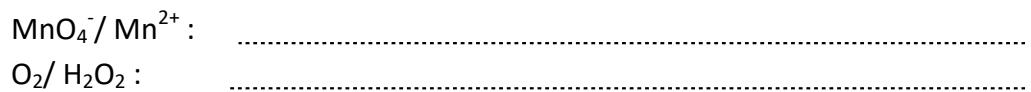
A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Leurs quantités de matière vérifient donc la relation :

### 5) Cas des titrages d'oxydoréduction :

#### a) Définitions

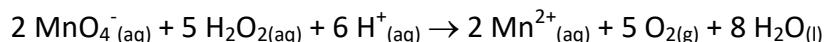
- Un oxydant est une espèce chimique capable de \_\_\_\_\_ un ou plusieurs \_\_\_\_\_.
- Un réducteur est une espèce chimique capable de \_\_\_\_\_ un ou plusieurs \_\_\_\_\_.
- Un couple oxydant/réducteur est l'association de deux espèces chimiques liées par une demi-équation rédox du type :  $\alpha \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{ Red}$
- Pour équilibrer une équation redox, on suit la méthode ci-dessous :
  - Pour chaque demi-équation rédox :
    1. Ecrire à gauche du «  $\rightleftharpoons$  » le réactif et à droite le produit.
    2. Assurer la conservation des éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène à l'aide des coefficients stœchiométriques.

3. Assurer la conservation des atomes d'oxygène à l'aide de molécules d'eau.
  4. Assurer la conservation des atomes d'hydrogène à l'aide d'ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ .
  5. Assurer la conservation de la charge électrique à l'aide d'électrons  $e^-$ .
- Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être le même que celui capté par l'oxydant. Pour cela effectuer une combinaison linéaire des deux demi-équations et supprimer les électrons.
  - Si nécessaire, passer en milieu basique en neutralisant tous les acides à l'aide d'ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ .



### b) Exemple du titrage de l'eau oxygénée par les ions permanganate

La réaction support du titrage a pour équation :



Il s'agit d'une réaction acido-basique / d'oxydoréduction / de précipitation / de complexation (choisir la bonne réponse).

La définition de l'équivalence et l'équation de la réaction de titrage permettent d'écrire :

### 6) Repérage de l'équivalence d'un titrage

#### a) par conductimétrie

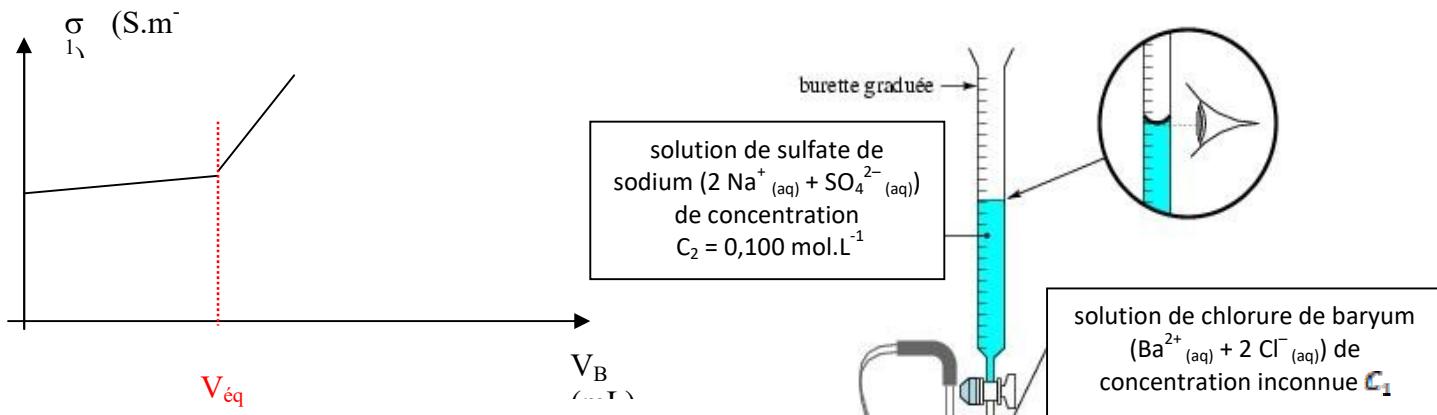
Un titrage conductimétrique est caractérisé par le suivi de la conductivité  $\sigma$  ou de la conductance  $G$  de la solution titrée pour chaque ajout de volume  $V$  de la solution titrante.

A chaque fois que la courbe  $\sigma = f(V)$  présente un point de rupture de pente, le titrage est pertinent. L'abscisse de ce point singulier est le volume équivalent  $V_{\text{éq}}$ .

**Remarque :** la solution à titrer est toujours diluée avec un grand volume d'eau distillée. Cela permet de négliger la variation du volume qui influerait sur la mesure de la conductivité. Cette dilution ne changeant pas la quantité de matière de réactif à titrer, le volume équivalent ne s'en trouve pas modifié.

Application : Détermination de la concentration d'un cation métallique par conductimétrie

Un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration inconnue  $C_1$  est introduit, grâce à une pipette jaugée dans un grand bêcher de 250mL. Une centaine de millilitres d'eau distillée sont ajoutés avec une éprouvette graduée. La solution est titrée par une solution de sulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le relevé de la conductivité  $\sigma$  en fonction de  $V_2$  (volume de sulfate de sodium ajouté) est donné ci-dessous :



- L'abscisse du point de rupture de pente est  $V_{\text{éq}} = 8,0 \text{ mL}$ .

#### Doc 13 : Montage de titrage conductimétrique

- L'équation de la réaction de support du titrage est déterminée en examinant les ions introduits : \_\_\_\_\_
  - Les seuls ions susceptibles de s'associer pour former un précipité sont les ions baryum et sulfate puisque les ions chlorure et sodium coexistent dans l'eau salée.
- L'équation de la réaction est alors : \_\_\_\_\_

Il s'agit d'une réaction acido-basique / d'oxydoréduction / de précipitation / de complexation ( choisir la bonne réponse).

- La stœchiométrie de cette équation permet d'écrire que, à l'équivalence,  $n(\text{Ba}^{2+})_i = n(\text{SO}_4^{2-})_{\text{éq}}$ , soit  $C_1 V_1 = C_2 V_{\text{éq}}$

$$\text{D'où } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{\text{éq}}}{V_1} = \frac{0,100 \times 8,0 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

#### Interprétation qualitative de la rupture de pente :

Une interprétation qualitative de la rupture de pente se fait en examinant, pendant le titrage, la variation (ou pas) des concentrations des ions dans le bêcher. Cette variation entre en jeu dans la relation entre la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée et la concentration des ions.

L'étude du titrage de l'application précédente permet de montrer comment interpréter qualitativement une rupture de pente.

- Etablir la liste des ions introduits en solution :  $\text{Ba}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Etudier le sens de variation des concentrations des ions dans le bêcher :

#### Avant l'équivalence :

- Les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  n'interviennent pas dans l'équation du titrage et ne sont pas non plus ajoutés par la solution titrante. Leur concentration dans le bêcher ne varie pas, car, grâce à la dilution initiale, le volume total varie peu pendant le titrage. Leur concentration est constante.

- Les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  sont limitants : ils sont immédiatement consommés, dès leur introduction en solution. Leur concentration est donc nulle.
- Les ions baryum  $\text{Ba}^{2+}$  sont consommés donc leur concentration diminue.
- Les ions sodium  $\text{Na}^+$  sont ajoutés avec la solution de sulfate de sodium donc leur concentration augmente.

Après l'équivalence :

- La concentration des ions chlorure est constante comme précédemment.
- Les ions baryum ont été totalement consommés et leur concentration est nulle.
- Il y a addition de la solution de sulfate de sodium sans réaction chimique. La solution titrée s'enrichit donc en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Tableau récapitulatif :

	avant l'équivalence	après l'équivalence
$[\text{Cl}^-]$		
$[\text{Na}^+]$		
$[\text{SO}_4^{2-}]$		
$[\text{Ba}^{2+}]$		

Doc 14 : Evolution des concentrations des ions dans le bécher pendant le titrage conductimétrique.

- Ecrire et utiliser l'expression de la conductivité  $\sigma$  :

La conductivité de la solution est donnée par : \_\_\_\_\_

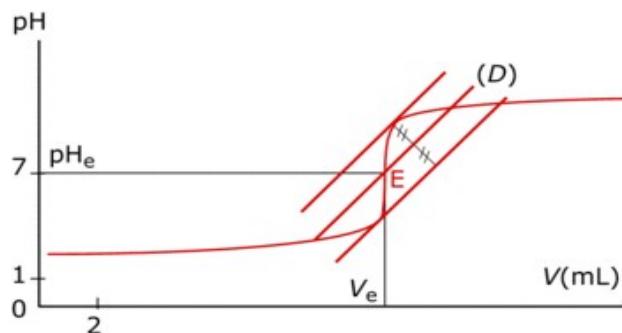
- avant l'équivalence,  $[\text{Ba}^{2+}]$  diminue alors que  $[\text{Na}^+]$  augmente avec  $\lambda_{\text{Ba}^{2+}} > \lambda_{\text{Na}^+}$  mais \_\_\_\_\_ ion  $\text{Ba}^{2+}$  étant remplacé par \_\_\_\_\_ ions  $\text{Na}^+$  alors  $\sigma$  augmente faiblement.
- après l'équivalence, les concentrations de certains ions augmentent et aucune ne diminue donc  $\sigma$  augmente fortement.

### 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.

Sur la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante versé, l'équivalence correspond au volume de solution titrante versé pour lequel il ya un saut important de pH.

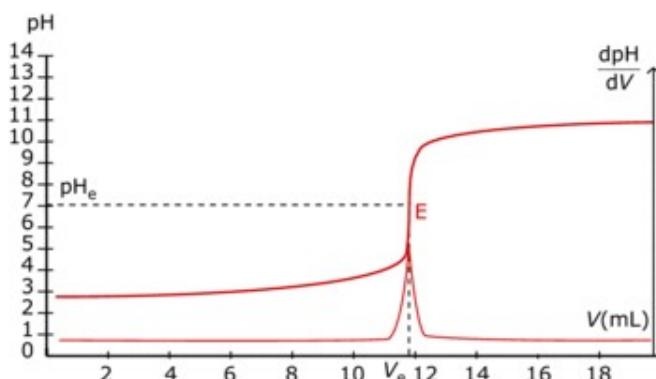
- Une première méthode de détermination des coordonnées du \_\_\_\_\_ à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V)$ , nommée « \_\_\_\_\_ », consiste à tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis de tracer une troisième droite équidistante et parallèle aux deux premières :



Doc 15 : courbe de suivi du titrage pH-métrique d'un acide fort par une base forte, méthode des tangentes

Le \_\_\_\_\_  $V_E$  est le volume pour lequel la droite (D) présente un point d'intersection avec la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ . E est le \_\_\_\_\_ de la courbe.

- Une seconde méthode de détermination des coordonnées du point d'équivalence à partir de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  consiste à tracer, à l'aide d'un logiciel, la courbe dérivée de la courbe de titrage :



Doc 16 : courbe de suivi du titrage pH-métrique d'un acide fort par une base forte , méthode de la dérivée

Le **volume à l'équivalence** est le volume pour lequel la dérivée passe par un \_\_\_\_\_ (remarqué par un pic sur la courbe) :

- si  $\text{pH} = f(V)$  est croissante alors cet extrémum est un \_\_\_\_\_ ( $\frac{dpH}{dV} > 0$ )
- si  $\text{pH} = f(V)$  est décroissante alors cet extrémum est un \_\_\_\_\_ ( $\frac{dpH}{dV} < 0$ )

### c) par un indicateur de fin de réaction

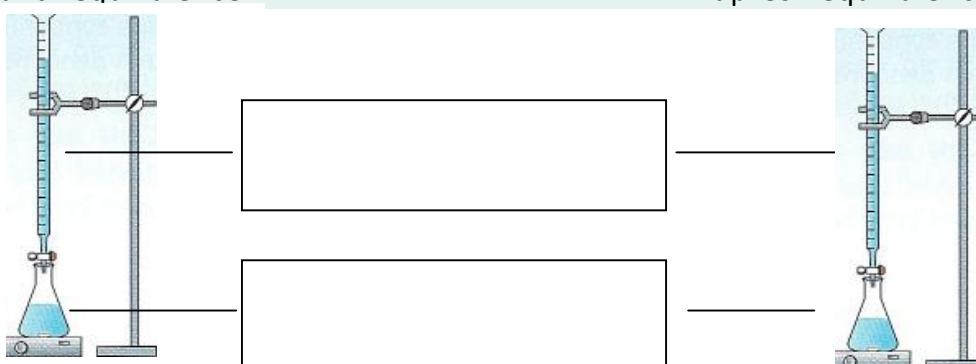
- Lorsqu'un des réactifs de la réaction support de titrage est coloré, l'équivalence peut se repérer par **disparition** d'une coloration ou **apparition** d'une coloration persistante.

Exemple : lors du dosage de l'eau oxygénée par du permanganate de potassium le milieu réactionnel est incolore – violet (rayer la mauvaise réponse) avant l'équivalence et incolore – violet (rayer la mauvaise réponse) après l'équivalence.

Annoter et colorier le document ci-dessous :

avant l'équivalence

après l'équivalence



- Dans le cas où tous les réactifs de la réaction support du titrage sont incolores, l'équivalence peut parfois se repérer par changement de couleur d'un \_\_\_\_\_.

Exemple : lors du dosage de la soude par l'acide chlorhydrique, le BBT est bleu – jaune (rayer la mention inutile) avant l'équivalence et bleu – jaune (rayer la mention inutile) après l'équivalence.

Pour que le dosage colorimétrique acido-basique soit précis, il faut que le saut de pH soit \_\_\_\_\_  
que la zone de virage de l'indicateur soit \_\_\_\_\_  
et que le pH à l'équivalence \_\_\_\_\_.

Indicateur coloré	couleur de la forme acide	zone de virage	couleur de la forme basique
jaune de méthyle	rouge	2,9-4,0	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0-4,6	violet
méthyl orange (hélianthine)	rouge	3,1-4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,8-6,0	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0-7,6	bleu
rouge neutre	rouge	6,8-8,0	jaune orangé
phénolphthaléine	incolore	8,2-10,0	rose
thymolphthaléine	incolore	9,4-10,6	bleu
jaune d'alizarine R	jaune	10,1-12,0	orange-rouge
jaune de Clayton	jaune	12,2-13,2	ambre

Doc 17 : Tableau des indicateurs colorés

## 7) Incertitudes

Les titrages permettent la détermination de concentrations ou de quantité de matière. Il est donc légitime de se poser la question de l'incertitude avec laquelle cette détermination est possible.

Pour les titrages précédents, la précision sur les mesures de la conductivité  $\sigma$ , de la conductance G ou du pH est sans importance. Par contre, la précision du titrage va dépendre de la précision avec laquelle a été réalisée la solution titrante, de la précision de la verrerie et va dépendre de la précision avec laquelle le volume équivalent a été déterminé.

Les sources d'erreurs sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Principales sources d'erreurs	Incertitudes
Utilisation de la verrerie	Les incertitudes des pipettes et des fioles jaugées sont indiquées dessus. A défaut, prendre 0,5% pour l'incertitude relative.  L'incertitude absolue pour une burette graduée est d'une demi-division pour la lecture du zéro et d'autant pour $V_{\text{éq}}$ , soit 1 division en tout (le plus souvent 0,1 mL).
Détermination graphique de $V_{\text{éq}}$	L'incertitude absolue d'une détermination graphique se décide au cas par cas, en fonction de la qualité de la courbe. Avec une belle courbe, une incertitude de 0,1 mL est acceptable.
Détermination de $V_{\text{éq}}$ avec un indicateur coloré	L'incertitude ne peut pas être inférieure au volume d'une goutte (0,05 mL). Parfois le virage n'est pas net et il faut considérer une incertitude absolue sur le volume plus large.
Précision sur la solution titrante	La concentration de la solution titrante est connue avec une précision fournie par le préparateur. L'incertitude sur la concentration est rarement meilleure que 0,1%. Le plus souvent c'est 1%.

En reprenant le cas général vu précédemment et pour lequel les quantités de matière à l'équivalence sont données par :

$$\frac{n(A)_i}{\alpha} = \frac{n(B)_E}{\beta} \text{ d'où } \frac{C_A \times V_A}{\alpha} = \frac{C_B \times V_E}{\beta} \text{ soit } C_A = \frac{\alpha}{\beta} \times \frac{V_E}{V_A} \times C_B$$

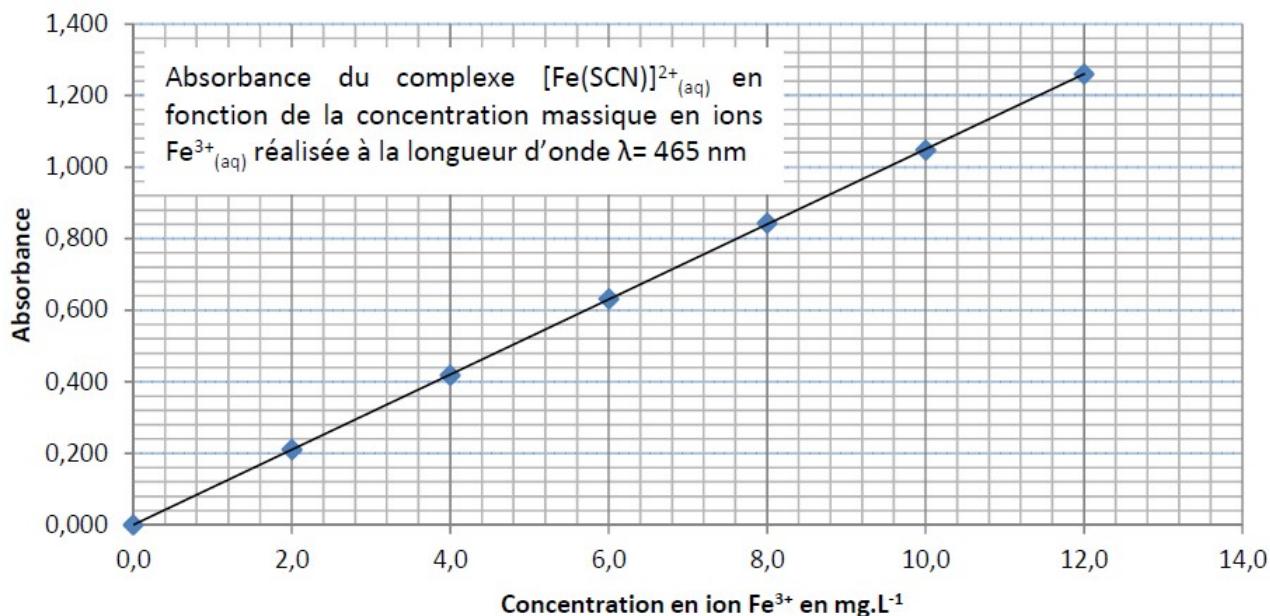
L'incertitude relative sur  $C_A$  sera donnée par :

## Exercice bilan n°1 : Contrôle de qualité d'un vin pétillant

Un vin blanc pétillant, en fin d'élaboration, est étudié dans un laboratoire afin de subir des contrôles de qualité. On se propose dans cet exercice de contrôler la teneur en fer dans ce vin, ainsi que l'acidité totale qui en sont deux critères de qualité : l'un pour la prévention de la formation d'un précipité rendant le vin trouble (casse ferrique) et l'autre pour prévoir les traitements à faire pendant la vinification.

### Données :

- Les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  en solution aqueuse ont une couleur vert pâle.
- Les ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  en solution aqueuse ont une couleur orangée pâle.
- Les ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  peuvent réagir avec les ions thiocyanate  $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$  (incolore en solution aqueuse) selon une réaction rapide et totale conduisant à la formation d'un complexe coloré de couleur rouge sang :
 
$$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{(\text{aq})}$$
- Masse molaire de l'acide tartrique  $\text{AH}_2$  :  $M = 150 \text{ g.mol}^{-1}$
- Au-delà d'une concentration massique de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  en élément fer, la casse ferrique est probable et rend le vin trouble et donc peu attrayant.
- Un vin de table est propre à la consommation si son acidité totale ne dépasse pas  $9,0 \text{ g.L}^{-1}$  d'acide tartrique équivalent.
- $pK_a$  des couples :  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$   $pK_{a1} = 6,4$  et  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$   $pK_{a2} = 10,3$
- Courbe d'étalonnage :



- Incertitude sur la mesure d'un volume :

Lors de la mesure d'un volume à l'aide de la verrerie du laboratoire, il est possible d'évaluer l'incertitude  $U_V$  sur cette mesure avec un intervalle de confiance de 95 %. Pour cela, on utilise la relation :  $U_V = 2 u_V$  où la valeur de  $u_V$  dépend du matériel utilisé.

Utilisation d'une pipette jaugée ou d'une fiole jaugée	$u_V = 0,75 \alpha$ où $\alpha$ est la valeur de l'incertitude d'étalonnage donnée par le constructeur
Utilisation d'une burette graduée ou d'une pipette graduée	$u_V = 0,5 g$ où $g$ est la valeur de la graduation de l'instrument utilisé

## 1. Détermination de la teneur en fer du vin

Afin de déterminer la concentration totale en ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  dans ce vin blanc, on oxyde les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  à l'aide d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puis on dose la totalité des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  par spectrophotométrie après les avoir fait réagir totalement avec une solution aqueuse de thiocyanate de potassium. La mesure de l'absorbance de la solution obtenue pour une longueur d'onde  $\lambda = 465 \text{ nm}$  vaut  $A = 0,760$ .

1.1. Quelle opération est-il nécessaire de réaliser avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon ?

1.2. Pourquoi est-il nécessaire de faire réagir les ions  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  avec les ions thiocyanate avant de réaliser le dosage spectrophotométrique ?

1.3. En utilisant les données et les résultats de cette analyse, indiquer si le phénomène de casse ferrique peut se produire pour ce vin blanc. Expliciter votre démarche.

## 2. Détermination de l'acidité totale du vin

Dans la réglementation européenne, l'acidité totale correspond à la masse équivalente d'acide tartrique par litre ; c'est à dire la masse d'acide tartrique qui nécessiterait la même quantité de base pour ramener son  $pH$  à 7. Pour déterminer l'acidité totale, on mesure le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) qu'il faut ajouter à un volume  $V$  de vin, préalablement décarboniqué, pour ramener son  $pH$  à 7. Après avoir décarboniqué le vin (élimination du dioxyde de carbone), on titre un volume  $V = 10,00 \pm 0,04 \text{ mL}$  de vin par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_B = (4,2 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

L'équivalence est repérée pour un volume versé  $V_E = 15,5 \text{ mL}$ .

2.1. Faire un schéma annoté du montage à réaliser pour effectuer le titrage et préciser la verrerie à utiliser pour prélever le volume  $V$  de vin.

2.2. Estimer l'incertitude sur la mesure de  $U_{V_E}$  sachant que la verrerie contenant la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est graduée tous les 0,1 mL.

2.3. Justifier la nécessité de l'opération préalable de décarbonication pour déterminer l'acidité totale du vin.

2.4. Dans l'hypothèse où l'acidité du vin est due au seul acide tartrique noté  $\text{H}_2\text{A}_{(\text{aq})}$ , l'équation de la réaction support de titrage s'écrit :  $\text{H}_2\text{A}_{(\text{aq})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Montrer que la concentration massique  $C_m$  en acide tartrique équivalent dans le vin est donnée par la relation :  $C_m = \frac{C_B \cdot V_E \cdot M}{2V}$  où  $M$  désigne la masse molaire de l'acide tartrique.

2.5. Donner un encadrement de la valeur de la concentration massique.

On considère que l'incertitude relative pour la concentration massique est donnée par la relation :

$$U_{C_m} = 2C_m \sqrt{\left(\frac{U_{C_B}}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_V}{V}\right)^2}$$

2.6. Ce vin est-il propre à la consommation ?

## Exercice bilan n° 2 : Contrôles de la qualité d'un lait

Le lait de vache est un liquide biologique de densité 1,03. Il est constitué de 87 % d'eau, 4,7 % de lactose et de 3,5 à 4 % de matières grasses (proportions en masse). Il renferme aussi de la caséine, des vitamines A et D, et des ions minéraux : calcium, sodium, potassium, magnésium, chlorure...

L'industrie laitière met en œuvre divers contrôles de qualité du lait, avant de procéder à sa transformation (production de yaourts par exemple) ou à sa commercialisation. Cet exercice est consacré à deux de ces tests : la détermination de l'acidité Dornic et le dosage de la teneur en ions chlorure.

### Données

- $pK_a$  du couple acide lactique / ion lactate :  $pK_a (C_3H_6O_3 / C_3H_5O_3^-) = 3,9$  à  $25^\circ C$
- *Produit ionique de l'eau* :  $pK_e = 14$  à  $25^\circ C$
- Masses molaires atomiques :

Atome	H	C	N	O	Na	Cl	Ag
$M (g.mol^{-1})$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	35,5	107,9

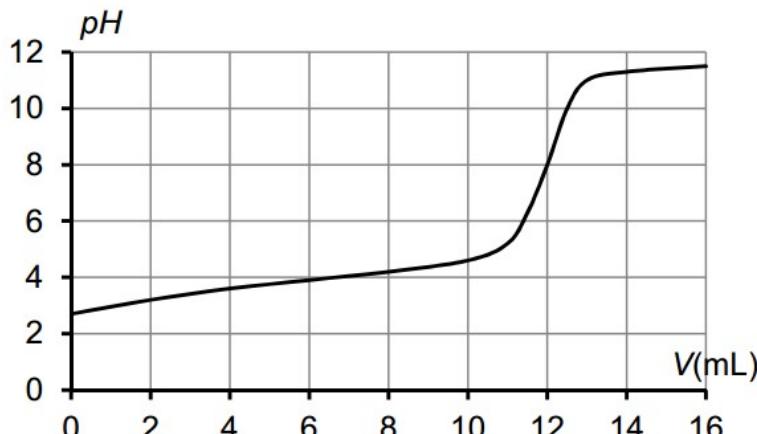
- Conductivités molaires ioniques à  $25^\circ C$

Ion	$Ag^+$	$Cl^-$	$NO_3^-$
$\lambda^\circ (mS.m^2.mol^{-1})$	6,19	7,63	7,14

- Couleurs et zone de virage d'indicateurs colorés acido-basiques usuels :

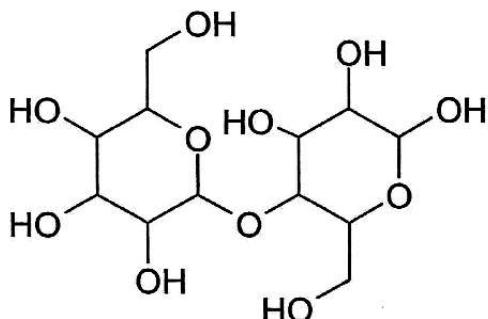
Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage	Teinte de la forme basique
Hélianthine	rouge	$3,1 < pH < 4,4$	jaune
Bleu de bromothymol	jaune	$6,0 < pH < 7,6$	bleu
Phénolphthaleïne	incolore	$8,0 < pH < 10$	rosé

- Courbe de titrage suivi par pH-métrie de 20,0 mL de solution d'acide lactique de concentration molaire  $3,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

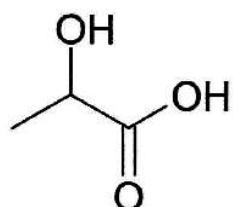


## Document. L'échelle d'acidité Dornic

Un lait frais est légèrement acide, son *pH* est compris entre 6,6 et 6,8. Cependant, le lactose subit naturellement une dégradation biochimique progressive sous l'effet des bactéries, et il se transforme en acide lactique. En conséquence, plus le *pH* du lait est faible et moins il est frais.



Lactose  $C_{12}H_{22}O_{11}$



Acide lactique  $C_3H_6O_3$

L'industrie laitière utilise le degré Dornic pour quantifier l'acidité d'un lait. Cette unité doit son nom à Pierre Dornic (1864 - 1933), ingénieur agronome français. Un degré Dornic ( $1^{\circ}D$ ) correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait.

Pour être considéré comme frais, un lait doit avoir une acidité inférieure ou égale à  $18^{\circ}D$ .

Entre  $18^{\circ}D$  et  $40^{\circ}D$ , le lait caille (il «tourne») lorsqu'on le chauffe ; c'est la caséine qui flocule. Au-delà de  $40^{\circ}D$ , il caille à température ambiante.

Les yaourts ont une acidité Dornic généralement comprise entre  $80^{\circ}D$  et  $100^{\circ}D$ .

Tableau de correspondance entre acidité Dornic et *pH* du lait :

Acidité Dornic ( $^{\circ}D$ )	<i>pH</i>
Inférieure à 18	Entre 6,6 et 6,8
20	6,4
24	6,1
Entre 55 et 60	5,2

### 1. Méthode Dornic

Un technicien dose l'acidité d'un lait selon la méthode Dornic. C'est-à-dire qu'il réalise le titrage à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$ ) à  $0,111 \text{ mol.L}^{-1}$ , appelée soude Dornic. Il prélève 10,0 mL de lait, y ajoute deux gouttes de phénolphthaleïne et verse la soude Dornic goutte à goutte en agitant le mélange, jusqu'à obtenir une couleur rose pâle. Le volume de soude versée est alors de  $2,1 \pm 0,1 \text{ mL}$ .

*On admettra que l'acidité du lait est uniquement due à l'acide lactique.*

- 1.1. Des ions lactate sont-ils présents dans un lait quel que soit son état de fraîcheur ?  
Justifier.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage, en supposant que le seul acide présent dans le lait est l'acide lactique.
- 1.3. Justifier le choix de la phénolphthaleïne comme indicateur de fin de réaction.
- 1.4. Pourquoi n'ajoute-t-on que deux gouttes de phénolphthaleïne ?
- 1.5. Le lait dosé est-il frais ? Un raisonnement argumenté et des calculs rigoureux sont attendus.
- 1.6. Quel intérêt pratique y-a-t-il à choisir de la soude Dornic pour mesurer l'acidité d'un lait ?

## 2. Détermination de la teneur en ions chlorure

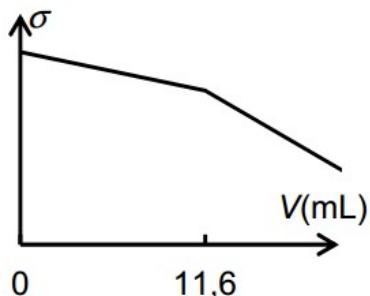
La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation. Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$  et  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à  $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre 20,0 mL de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^{-}_{(aq)}$ ) de concentration molaire  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$ . Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est  $11,6 \pm 0,1 \text{ mL}$ .

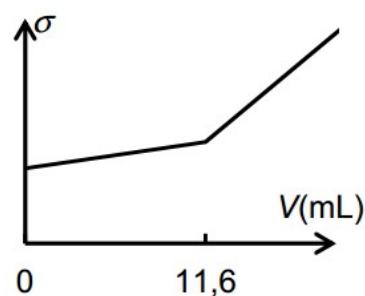
2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.2. Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction du volume  $V$  de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier.

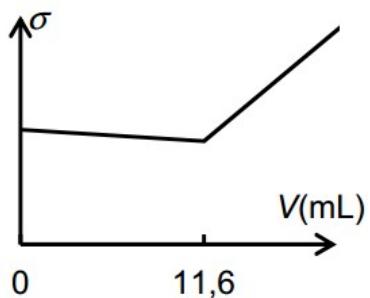
Proposition 1



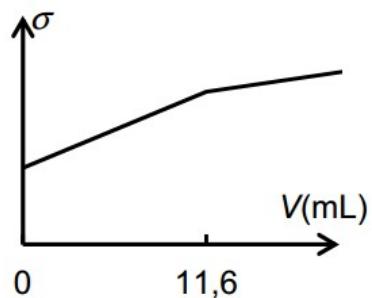
Proposition 2



Proposition 3



Proposition 4



2.3. Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.