

CONTROLE DE QUALITE PAR DOSAGE DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT

I. Principe d'un dosage par titrage direct

1. Définition

Le titrage 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 titrage direct.

Lors d'un titrage l'espèce titrée est détruite par cette réaction (contrairement à un dosage où on conserve l'espèce intacte).

Une réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire :

- rapide,
- totale, ($K > 10^4$ ou $\tau = 1$)
- unique (spécifique de l'espèce à doser)

2. Equivalence d'un titrage

Lors d'un titrage on introduit progressivement une solution contenant l'espèce titrante (de concentration connue) dans la solution de volume V connue contenant l'espèce titrée de concentration inconnue.

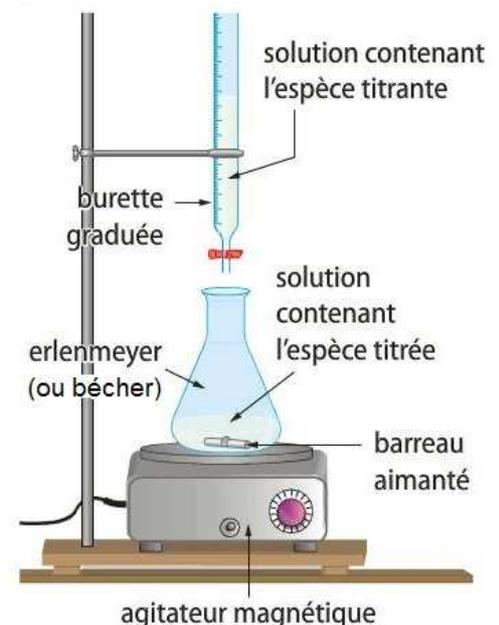
L'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques est appelé l'équivalence.

L'équivalence et le mélange réactionnel pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduit dans les proportions stœchiométriques, ils sont donc entièrement consommés à l'état final de l'équivalence et il y a alors changement de réactif limitant.

On appelle **volume équivalent V_E** , le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence

3. Mise en œuvre expérimental

- En pratique, l'échantillon de volume V de **la solution à titrer est prélevé avec du matériel de précision** (récipient jaugé) et versé soit dans un erlenmeyer soit dans un bécher s'il faut aussi introduire une électrode ou une sonde.
- **On ajoute parfois de l'eau distillée** à la solution à titrer. Cette dilution ne modifie pas la quantité de matière de l'espèce à titrer et ne modifie donc pas le volume équivalent.
- La solution titrante est versée progressivement à l'aide d'une burette graduée et le titrage s'effectue sous agitation magnétique.
- Au cours d'un titrage, soit on suit l'évolution d'une grandeur physique comme le pH ou la conductivité, soit on utilise un indicateur de fin de réaction pour repérer l'équivalence.

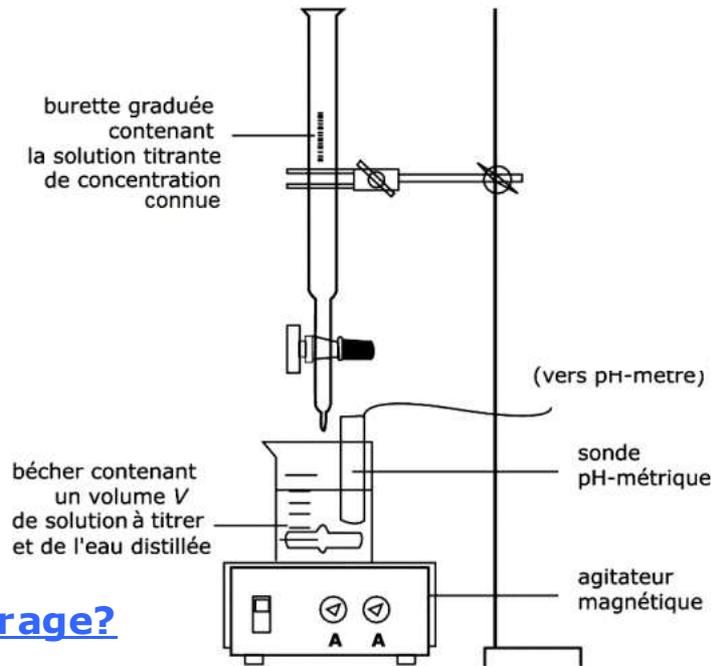


II. Principe d'un dosage par titrage direct acido-basique

1. Principe

Lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique, on peut effectuer un titrage pH-métrique et l'on peut suivre l'évolution du système en mesurant le pH du milieu réactionnel

On utilise le **même montage** pour tous les titrages pH-métriques et **on relève les valeurs du pH** à chaque ajout d'un volume V_{TITRANT} de solution titrante, le but étant de tracer la courbe de titrage pH-métrique **$\text{pH} = f(V_{\text{TITRANT}})$** .

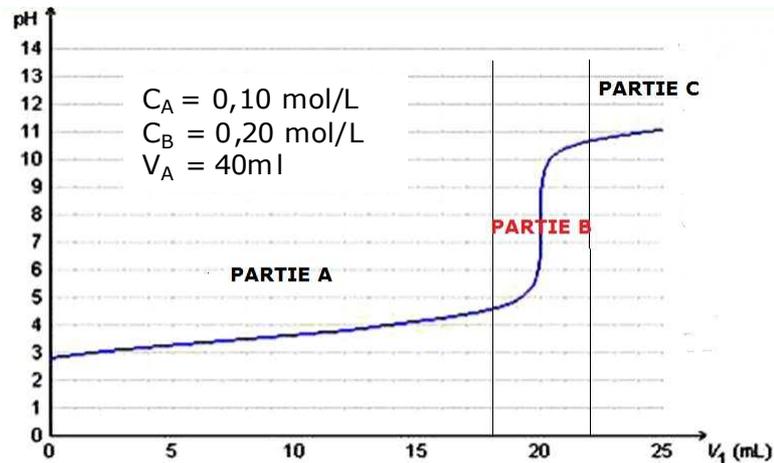


2. Comment varie le pH au cours du titrage?

Evolution du pH d'une solution contenant un volume V_A d'acide chlorhydrique de concentration C_A en fonction du volume V de soude versée :

On distingue trois parties distinctes :

- ▶ Partie A : $0 < V < 18\text{ml}$ ou le pH varie peu
- ▶ Partie B : $18\text{ml} < V < 22\text{ml}$ ou l'on note une brusque variation de pH : saut le pH
- ▶ Partie C : $V > 22\text{ml}$ ou le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale



3. Détermination théorique du volume équivalent

Comme toujours, pour étudier une réaction de titrage et en tirer des informations **on doit passer par le tableau d'avancement** de la transformation à l'équivalence :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	+	$\text{OH}^-_{(aq)}$	=	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Etat initial	n_A		n_B		∞
Etat en cours	$n_A - x$		$n_B - x$		∞
Etat final	$n_A - x_m$		$n_B - x_m$		∞

On rappelle qu'à l'état final de l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés : leur quantité de matière est donc nulle.

On a donc :
$$\begin{cases} n_A - x_m = 0 \\ n_B - x_m = 0 \end{cases} \quad \text{d'où : } n_A = n_B \quad \Leftrightarrow \quad C_A V_A = C_B V_{BE}$$

Le volume de soude versée à l'équivalence est donc de :

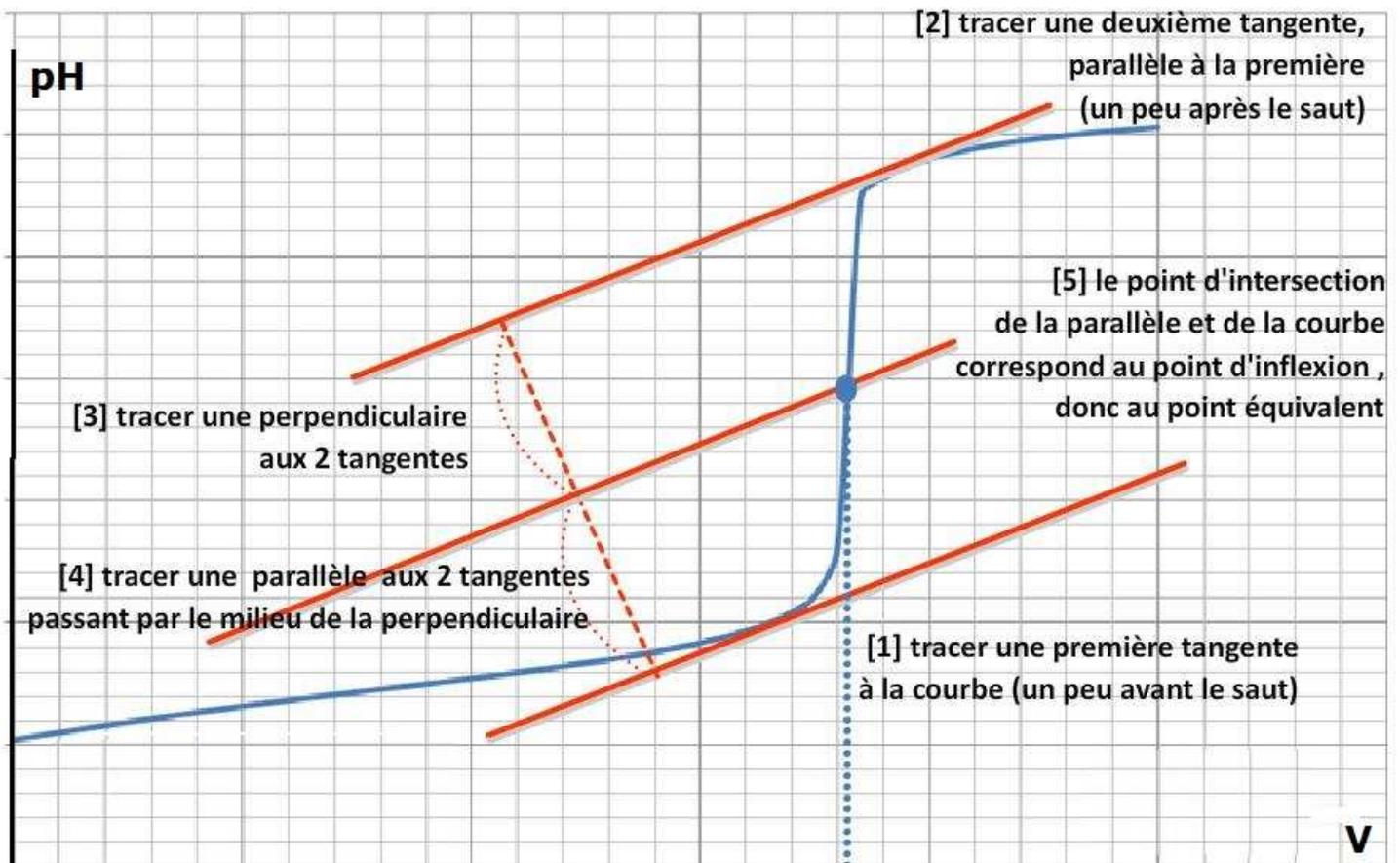
$$V_{BE} = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{0,10 \times 40 \cdot 10^{-3}}{0,20} = 20\text{ml}$$
 Ce volume est situé dans la partie B du graphe.

Lors d'un titrage acido-basique, le passage par l'équivalence correspond à la brusque variation de pH sur le graphe $\text{pH} = f(V)$ appelé saut de pH.

4. Détermination expérimentale du volume équivalent

• Méthode des tangentes parallèles

- ▶ Il s'agit d'une méthode graphique.
- ▶ On trace deux tangentes à la courbe, parallèles, de part et d'autre du saut de pH.
- ▶ Puis on trace une droite parallèle aux deux tangentes qui se situe à égale distance des tangentes.
- ▶ Le point d'intersection entre cette droite et la courbe pH = f(V) est le point d'équivalence.



Cette méthode est pratique car elle peut permettre de lire facilement le pH et le volume à l'équivalence

Remarque : Afin de pouvoir tracer les points expérimentaux régulièrement répartis et avoir une meilleure précision du saut de pH, il faut resserrer les mesures au voisinage du volume équivalent

• Méthode de la courbe dérivée

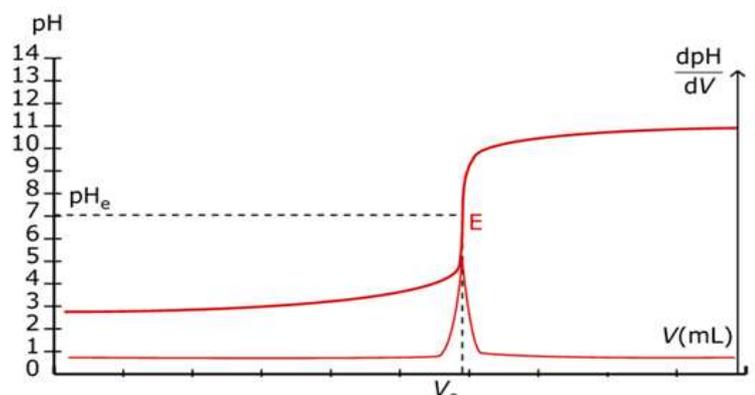
Le point **E**, point d'inflexion de la courbe, est le point où le coefficient directeur de la tangente à la courbe est maximal.

Nous savons que ce coefficient directeur est donné par la dérivée $\frac{dpH}{dV}$

On peut alors tracer une nouvelle

courbe : $\frac{dpH}{dV} = f(V)$ qui donne l'évolution

du coefficient directeur de la tangente à la courbe pH = f(V) en fonction du volume de solution titrante versé : on obtient alors V_E et pH_E



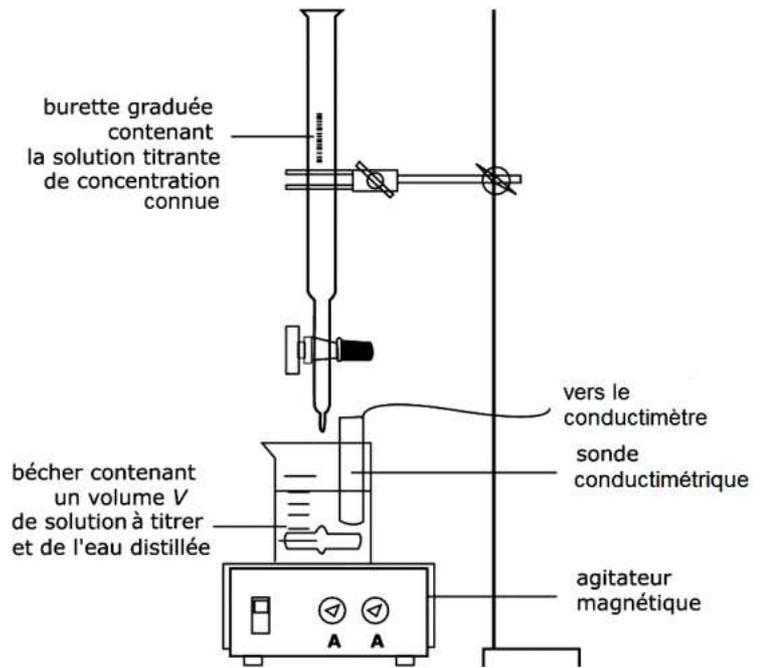
III. Principe d'un dosage par titrage direct conductimétrique

1. Principe

Lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des espèces ioniques, on peut effectuer un titrage conductimétrique et l'on peut suivre l'évolution du système en mesurant la conductivité du milieu réactionnel

On utilise le **même montage** pour tous les titrages conductimétrique et **on relève les valeurs de la conductivité** à chaque ajout d'un volume V_{TITRANT} de solution titrante, le but étant de tracer la courbe de titrage conductimétrique $\sigma = f(V_{\text{TITRANT}})$.

Remarque : l'agitation doit être modérée dans le cas du titrage conductimétrique

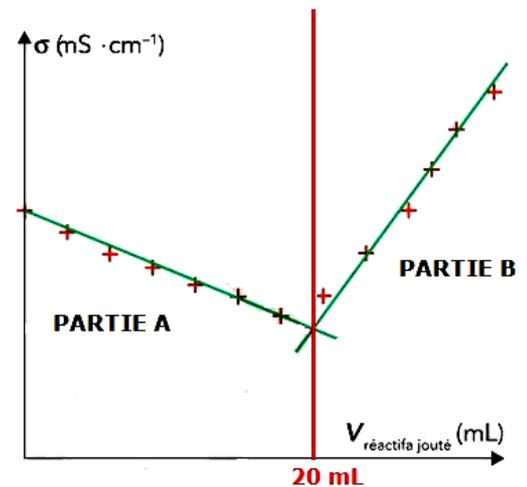


2. Comment varie la conductivité au cours du titrage?

Evolution de la conductivité d'une solution contenant un volume V_A d'acide chlorhydrique de concentration C_A en fonction du volume V de soude versée :

On distingue deux parties distinctes :

- Partie A : $V < 20\text{ml}$ ou on observe que les points sont alignés et forment une droite de pente négative
- Partie B : $V > 20\text{ml}$ ou l'on observe que les points sont alignés et forme une droite de pente positive



3. Détermination théorique du volume équivalent

Comme toujours, pour étudier une réaction de titrage et en tirer des informations **on doit passer par le tableau d'avancement** de la transformation à l'équivalence :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	=	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Etat initial	n_A		n_B		∞
Etat en cours	$n_A - x$		$n_B - x$		∞
Etat final	$n_A - x_m$		$n_B - x_m$		∞

On rappelle qu'à l'état final de l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés : leur quantité de matière est donc nulle.

On a donc :
$$\begin{cases} n_A - x_m = 0 \\ n_B - x_m = 0 \end{cases} \quad \text{d'où : } n_A = n_B \quad \Leftrightarrow \quad C_A V_A = C_B V_{\text{BE}}$$

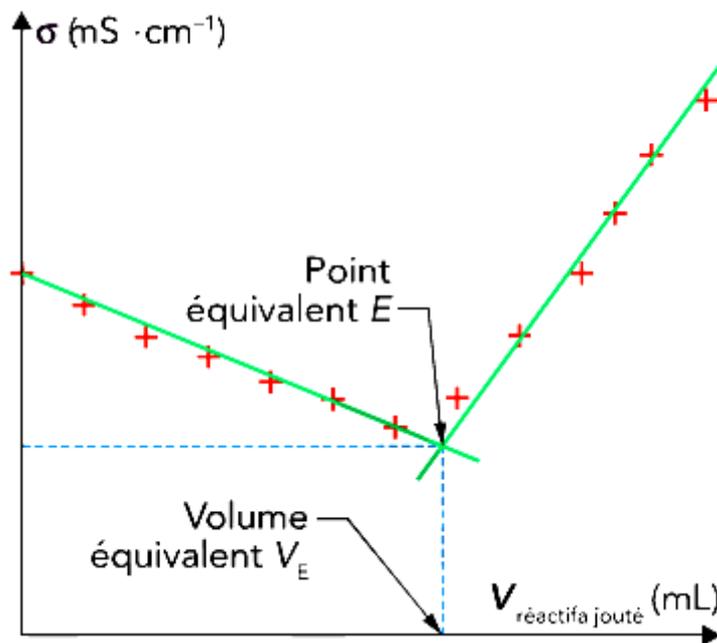
Le volume de soude versée à l'équivalence est donc de :

$$V_{\text{BE}} = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{0,10 \times 40 \cdot 10^{-3}}{0,20} = 20\text{ml}$$
 Ce volume est situé dans la partie B du graphe.

Lors d'un titrage conductimétrique, le passage par l'équivalence est repéré par un changement de pente de la courbe $\sigma = f(V_{\text{TITRANT}})$.

4. Détermination expérimentale du volume équivalent

Le point équivalent E est obtenu par extrapolation à l'intersection des deux segments de droite moyenne du graph $\sigma = f(V_{\text{TITRANT}})$



Remarque : Afin d'avoir une meilleure précision pour le tracé des droites moyennes, il faut prendre plus de mesure sur les extrémités du graphique qu'au voisinage du point équivalent.

5. Interprétation qualitative des changements de pente

L'expression de la conductivité σ de la solution dans le bécher dépend de tous les ions présents, y compris les ions spectateurs. Elle s'écrit donc dans notre cas :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+]$$

Remarque : L'ajout d'une grande quantité d'eau permet de négliger l'effet de la dilution lors du titrage. La concentration des ions Na^+ peut donc être considérée comme constante au cours du titrage.

• Avant l'équivalence :

Les ions OH^- et Na^+ sont apportés par la solution titrante. Les ions Na^+ ne réagissant pas, ils s'accumulent dans la solution et augmentent la conductivité de celle-ci. Les ions OH^- réagissent avec les ions H_3O^+ et sont entièrement consommés pour former de l'eau.

BILAN : les ions Na^+ s'accumulent dans la solution tandis que les ions H_3O^+ sont consommés : Les ions H_3O^+ sont donc progressivement remplacés par des ions Na^+ . Or $\lambda_{\text{Na}^+} \ll \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$, la conductivité σ de la solution diminue donc et la pente du graph $\sigma = f(V)$ est négative.

$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 34,98 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{HO}^-} = 19,86 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- **Après l'équivalence :**

Les ions H_3O^+ ont tous réagit et les ions OH^- et Na^+ apporté par la solution titrante s'accumule donc dans la solution l'eau.

BILAN : les ions Na^+ et HO^- s'accumulent dans la solution, la conductivité σ de la solution augmente donc et la pente du graph $\sigma = f(V)$ devient positive.

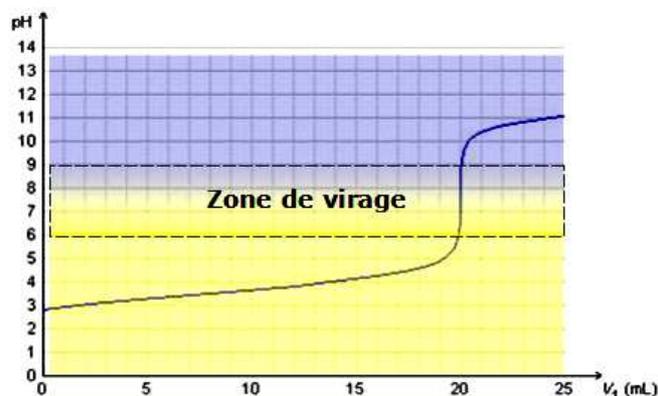
IV. Principe d'un titrage direct colorimétrique

Dans la cas ou le réactif titrant, le réactif à titrer ou un produit de la réaction est coloré, on peut suivre l'évolution de la couleur de la solution lors du titrage et l'équivalence est repérée par le changement de couleur de la solution

Dans le cas ou aucune des espèces titrante ou produite n'est colorée, on peut introduire une espèce qui modifie la couleur du milieu différemment avant et après l'équivalence. Cette espèce est appelé indicateur de fin de réaction et l'équivalence est alors repérée par le changement de couleur de la solution.

- **Cas des titrages colorimétriques acido-basiques :**

L'indicateur coloré choisi pour suivre un titrage acido-basique doit être introduit en très petite quantité (quelques gouttes car c'est un couple acide base qui pourrait perturber la réaction étudiée), et doit avoir sa zone de virage contenue dans le saut de pH de la réaction étudiée (ou la zone de virage contient le pH à l'équivalence).



On effectue le dosage ci dessus à l'aide du bleu de bromothymol (BBT)

Au début, la solution dans le bécher est jaune (c'est la teinte acide du BBT). On arrête de verser la solution titrante lorsque cette couleur vire au bleue, à la goutte près. On lit alors le volume équivalent.

Les indicateurs utilisés généralement :

	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme base
hélianthine	Rouge	3.1-4.4	jaune
BBT bleu de bromothymol	jaune	6.0-7.6	bleu
phénophtaléine	Incolore	8.2-10.0	rouge violacée