

PARTIE 2 : LES ACIDES / BASES

Séquence 1 : Contrôle de la qualité par dosage

Séance 1 : Dosage par étalonnage

I. Principe d'un dosage par étalonnage

Les dosages par étalonnage sont des méthodes de **comparaison non destructive** (car ne met pas en jeu de réaction chimique).

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 **solutions étalons** et sont préparées par **dilution**.

La comparaison porte sur une propriété physique caractéristique de l'espèce chimique à doser : sa couleur, son absorbance A , sa conductivité σ , etc...

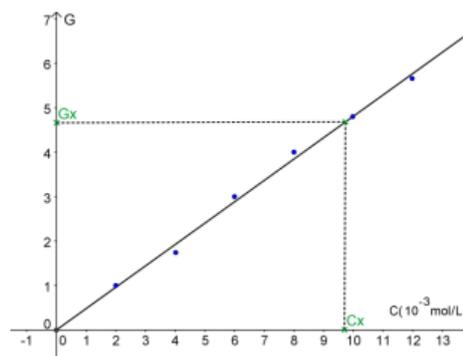
Soit E l'espèce chimique à doser dans une solution S_X
Soit G la grandeur physique mesurée pour différentes solutions étalons.

Ces mesures permettent de tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.

Si les points d'étalonnage semblent alignés, **on trace la droite moyenne**.

Ensuite il suffit de mesurer la valeur de G pour la solution S_X , soit G_X .

L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage donne la concentration C_X de solution inconnue.



II. Mise en œuvre expérimentale

Protocole :

- Réaliser par **dilution** de solutions étalons de concentrations c connues
- Mesurer pour chacune des solutions étalons :
 - ✚ l'absorbance A : cas d'une solution colorée
 - ou**
 - ✚ de la conductivité σ (ou conductance C) : cas d'une solution ionique, incolore
- Tracer la courbe d'étalonnage :
 - ✚ $A = f(c)$: Loi de Beer-Lambert
 - ou**
 - ✚ $\sigma = f(c)$: Loi de Kohlrausch

- Mesurer l'absorbance ou la conductivité de la solution de concentration inconnue.
- Déterminer graphiquement sa concentration

Limite de la méthode : pour les solutions **diluées** ($c < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la courbe $A = k_1 \cdot c$ ou $\sigma = k_2 \cdot c$ est une droite passant par l'origine

k_1 étant le coefficient directeur de la droite caractéristique de l'échelle de teinte choisie

k_2 étant le coefficient directeur de la droite caractéristique d'un seul soluté ionique.

III. Les lois de Beer-Lambert et Kohlrausch

- Loi de Beer-Lambert :

L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée, est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce : $A = k \cdot c$ avec A sans unité ; c en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; k en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

A est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces chimiques colorées, 1, 2, ... l'absorbance de la solution est $A = A_1 + A_2 + \dots$

- Loi de Kohlrausch

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

$$\sigma = \lambda \cdot c \quad (\text{analogie avec la loi de Beer Lambert } A = k \cdot c)$$

avec

σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (S siemens)

c en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et non en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

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

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

$$\sigma_{\text{solution}} = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots = \sum \sigma_i = \sum \lambda_i \cdot c_i$$

La conductivité d'une solution se mesure à l'aide d'un **conductimètre** étalonné. Il permet aussi la mesure de la **conductance** G (en siemens S), **grandeur proportionnelle** à la conductivité. Cette mesure ne nécessite alors pas d'étalonnage.

$$G = k \cdot \sigma \quad \text{avec } k \text{ (en m) la constante de cellule caractéristique de la cellule de mesure du conductimètre}$$