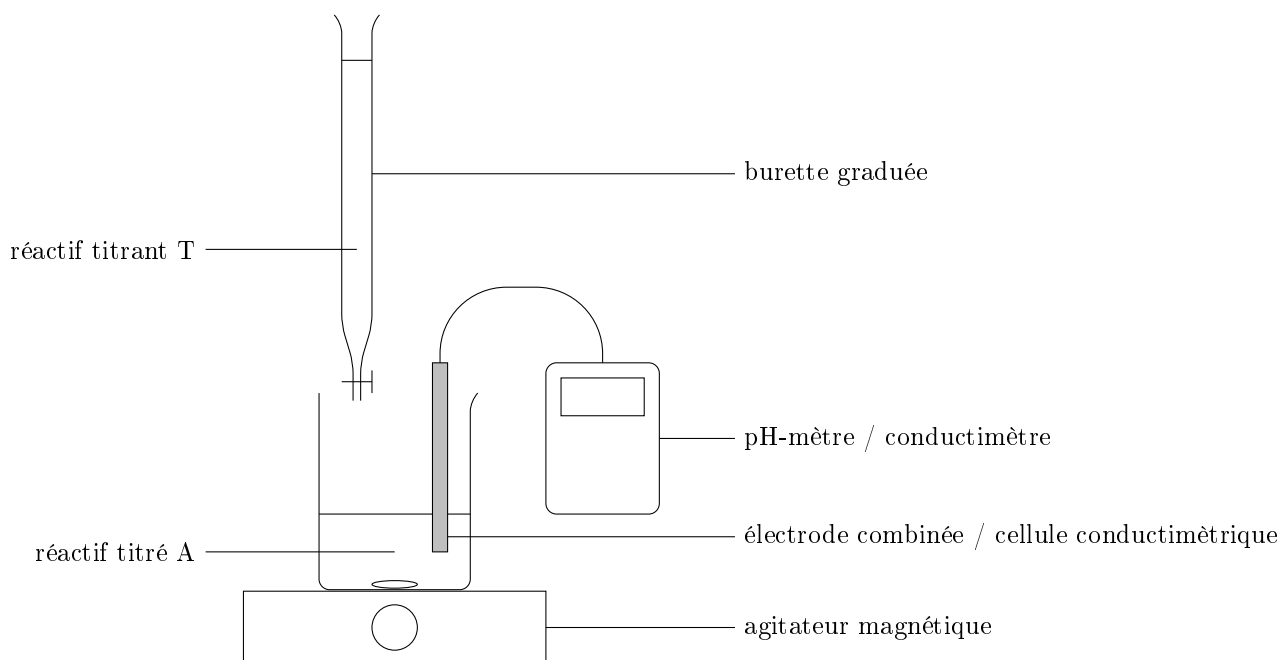


I Titrage simple

Un titrage consiste à doser une espèce A, c'est-à-dire à mesurer la quantité initiale de A, $n_{A,i}$, contenue dans une solution, en versant progressivement une solution contenant un réactif titrant T. On note V_A le volume initial de solution titrée, V_T le volume de solution titrante versé et c_T la concentration de la solution titrante.



L'espèce titrée A réagit avec l'espèce titrante T selon la réaction support du titrage : $\alpha A + \tau T = \dots$

La réaction support d'un titrage doit être **rapide** et (quasi-) **totale**.

L'**équivalence** désigne le stade du titrage où les réactifs A et T ont été introduits en **proportions stœchiométriques**, soit

$$\frac{n_{A,i}}{\alpha} = \frac{n_{T,versé}}{\tau} = \frac{c_T V_{éq}}{\tau}$$

- Avant l'équivalence ($V_T < V_{éq}$), A est en excès et T est le réactif limitant.
- Après l'équivalence ($V_T > V_{éq}$), A est le réactif limitant et T est en excès.

II Méthodes de suivi

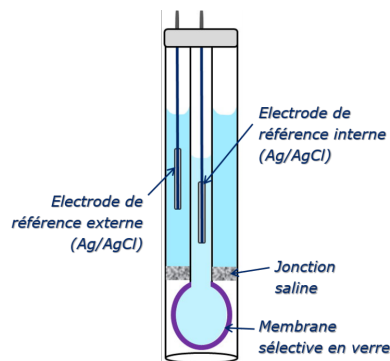
1 pH-métrie

Un titrage peut être suivi par pH-métrie si la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.

a Mesure du pH

Le pH se mesure avec un pH-mètre muni d'une électrode combinée constituée de :

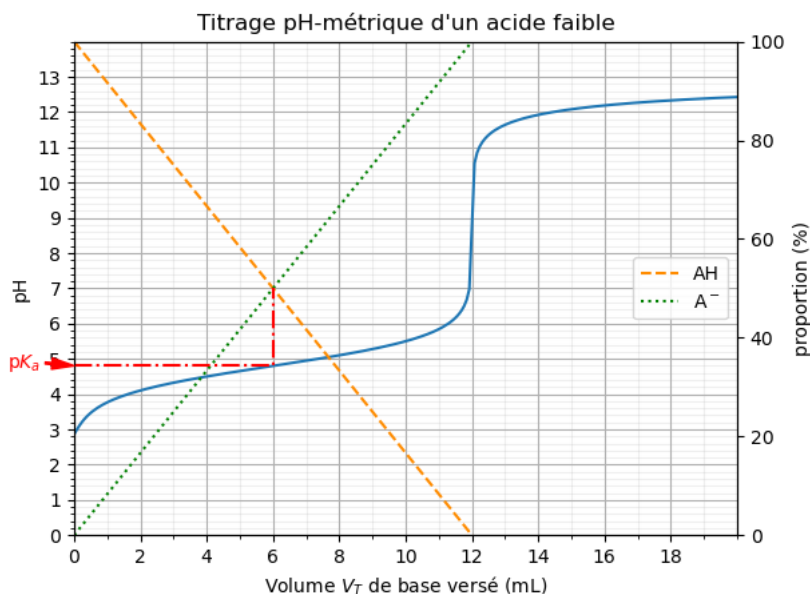
- une électrode de verre, dont le potentiel est une fonction affine du pH
- une électrode de référence dont le potentiel est fixe.



b Repérage de l'équivalence

A l'équivalence, on observe un point d'inflexion et un saut de pH sur le graphe $\text{pH}(V_T)$. La courbe $\frac{d\text{pH}}{dV_T}(V_T)$ admet donc un maximum en $V_T = V_{\text{éq}}$.

Pour le titrage simple d'un acide (ou d'une base) faible, à la demi-équivalence ($V_T = V_{\text{éq}}/2$), la moitié du réactif titré s'est transformée en sa base (respectivement son acide) conjugué, donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$, et donc $\text{pH} = \text{p}K_a$.

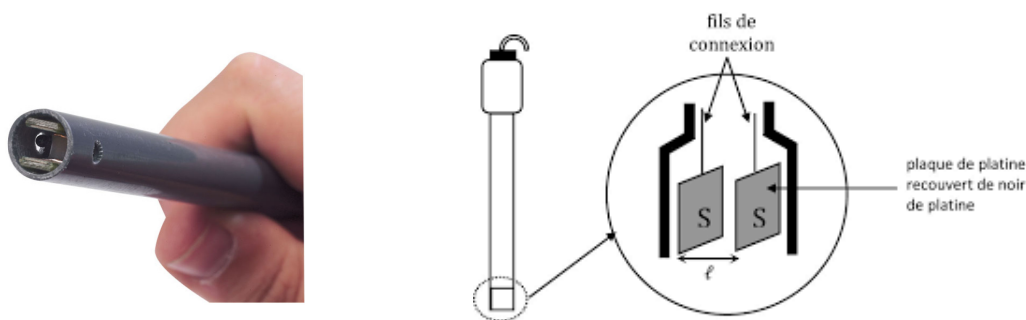


2 Conductimétrie

Un titrage peut être suivi par conductimétrie si la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

a Mesure de la conductivité

La conductivité σ d'une solution se mesure avec une sonde (ou cellule) conductimétrique, constituée de deux électrodes planes de surface S et distantes de ℓ .



La conductance G est l'inverse de la résistance : $G = \frac{1}{R}$. L'unité SI de la conductance est le **siemens : $S = \Omega^{-1}$** .

La conductance G est proportionnelle à la constante de cellule $\frac{S}{\ell}$, c'est-à-dire $G = \frac{S}{\ell} \sigma$

où σ est la conductivité de la solution. L'unité SI de la conductivité σ est le $S \cdot m^{-1}$, mais σ est souvent exprimée en mS/cm .

b Repérage de l'équivalence

La conductivité d'une solution est donnée par la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_{\text{ion}}[\text{ion}]$

où λ_{ion} désigne la conductivité molaire ionique de chaque ion en solution.

Dans le cas où l'espèce titrée A et l'espèce titrante T sont des ions, $\sigma = \lambda_A [A] + \lambda_T [T] + \dots$

— Avant l'équivalence ($V_T < V_{\text{éq}}$), T est le réactif limitant, donc $n_A = n_{A,i} - \alpha \frac{n_{T,\text{versé}}}{\tau}$, d'où

$$[A] = \frac{n_{A,i}}{V_A + V_T} - \alpha \frac{c_T V_T}{\tau(V_A + V_T)} \quad \text{et} \quad [T] = 0$$

— Après l'équivalence ($V > V_{\text{éq}}$), A est le réactif limitant, donc $n_T = n_{T,\text{versé}} - \tau \frac{n_{A,i}}{\alpha}$, d'où

$$[A] = 0 \quad \text{et} \quad [T] = \frac{c_T V_T}{V_A + V_T} - \tau \frac{n_{A,i}}{\alpha(V_A + V_T)}$$

Si $V_A \gg V_T$, alors σ est une fonction affine de V_T , avant et après l'équivalence. On trace alors σ en fonction de V_T , les portions de droites se coupent en $V_T = V_{\text{éq}}$. Pour augmenter V_A on peut ajouter un grand volume d'eau à la solution titrée avant le titrage.

Si on ne veut pas ajouter d'eau à la solution titrée, on peut calculer la conductivité corrigée $\sigma_{\text{cor}} = \frac{V_A + V_T}{V_A} \sigma$. Avant et après l'équivalence, σ_{cor} est une fonction affine de V_T . On trace alors σ_{cor} en fonction de V_T , les portions de droites se coupent en $V_T = V_{\text{éq}}$.

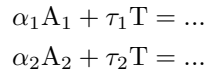
3 Indicateur coloré

Un peut repérer l'équivalence en ajoutant un indicateur coloré. Pour un titrage acido-basique, la zone de virage de l'indicateur doit se trouver dans le saut de pH à l'équivalence.

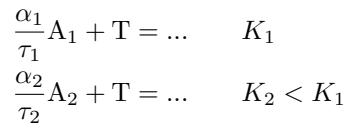
Attention, le changement de couleur ne correspond pas exactement à l'équivalence, car il faut ajouter assez de réactif titrant T pour faire réagir la totalité du réactif titré A et de l'indicateur coloré. C'est pourquoi l'indicateur coloré est ajouté en faible quantité.

III Titrage successif/simultané

On peut titrer plusieurs espèces chimiques A_1 , A_2 , etc, dans une même solution, avec une seule espèce titrante T. Il y a alors plusieurs réactions de titrage :



Dans ce cas on compare les constantes d'équilibre des réactions de titrage pour un même nombre de réactifs titrants T :



Si $K_1 \gg K_2$ ($\frac{K_1}{K_2} \gtrsim 10^4$), le titrage est dit **successif** : il y a deux équivalences.

- Avant la 1ère équivalence, la réaction (1) est prépondérante, c'est-à-dire que T réagit uniquement avec A_1 .
- A la 1ère équivalence, A_1 et T ont été introduits en proportions stœchiométriques, soit

$$\frac{n_{A_1,i}}{\alpha_1} = \frac{n_{T,\text{versé}}}{\tau_1} = \frac{c_T V_{\text{éq}1}}{\tau}$$

- Entre les 2 équivalences, T réagit avec A_2
- A la 2ème équivalence, on a ajouté suffisamment de T pour faire réagir totalement A_2 , soit

$$\frac{n_{A_2,i}}{\alpha_2} = \frac{n_{T,\text{versé entre les 2 équivalences}}}{\tau_2} = \frac{c_T (V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1})}{\tau_2}$$

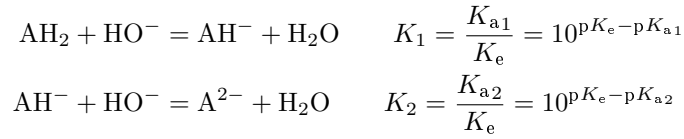
Si $K_1 \sim K_2$, le titrage est dit **simultané** : il n'y a qu'une seule équivalence.

- Avant l'équivalence, T réagit avec A_1 et A_2 .
- A l'équivalence, on a ajouté suffisamment de T pour faire réagir totalement A_1 et A_2 , soit

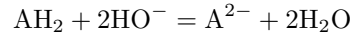
$$\frac{n_{A_1,i}}{\alpha_1} + \frac{n_{A_2,i}}{\alpha_2} = n_{T,\text{versé}} = c_T V_{\text{éq}}$$

Cas du titrage d'un diacide par une base forte

On titre un diacide AH_2 par HO^- . Les réactions de titrage s'écrivent alors



- Le titrage est successif, si $pK_{a2} - pK_{a1} \gtrsim 4$.
- Sinon le titrage est simultané. On peut alors considérer l'unique réaction de titrage :



IV Titrage indirect

Lorsque la réaction de titrage consomme directement l'espèce d'intérêt A, on parle de titrage direct.

Lorsque la réaction de titrage consomme une autre espèce, dont la concentration est liée à celle de l'espèce d'intérêt A, on parle de titrage indirect. On commence par faire réagir A de manière (quasi-)totale, avec une espèce B **en excès**, pour donner une espèce C :



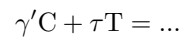
La réaction est totale et A est le réactif limitant, donc $\xi = \xi_{\max} = \frac{n_{A,i}}{\alpha}$

État	$\alpha A +$	βB	$= \gamma C +$...
initial	$n_{A,i}$	$n_{B,i}$	0	...
final	0	$n_{B,i} - \beta \frac{n_{A,i}}{\alpha}$	$\gamma \frac{n_{A,i}}{\alpha}$...

Deux types de titrages indirects sont alors possibles.

1 Titrage par déplacement

On titre l'espèce C formée, avec un réactif titrant T, selon la réaction :



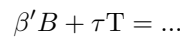
A l'équivalence, $\frac{n_{C,\text{formé}}}{\gamma'} = \frac{n_{T,\text{versé}}}{\tau} = \frac{c_T V_{\text{éq}}}{\tau}$.

Or, la quantité de C produite par la réaction (0) est liée à la quantité initiale de A par $\frac{n_{A,i}}{\alpha} = \frac{n_{C,\text{formé}}}{\gamma}$

On en déduit $n_{A,i}$.

2 Tirage en retour

On titre l'excès de B n'ayant pas réagi avec A, avec un réactif titrant T, selon la réaction :



A l'équivalence, $\frac{n_{B,\text{restant}}}{\beta'} = \frac{n_{T,\text{versé}}}{\tau} = \frac{c_T V_{\text{éq}}}{\tau}$.

Or, la quantité restante de B après la réaction (0) est liée à la quantité initiale de A par $n_{B,\text{restant}} = n_{B,i} - \beta \frac{n_{A,i}}{\alpha}$.

On en déduit $n_{A,i}$.