

Dosages par titrages

Sommaire

I Titrages directs	1
II Méthodes de suivis	3
III Titration en deux étapes	5

I Titrages directs

I/A Réactions de titrages

Rappel F9.1 : Dosage

Réaliser un dosage, c'est **déterminer**, avec la plus grande précision possible, la **quantité de matière** ou la **concentration** d'une **espèce chimique** dans un mélange.

Définition F9.1 : Dosage par titrage

On appelle **dosage par titrage** un dosage qui s'appuie sur une **réaction chimique** entre une **solution titrée** de **concentration cherchée**, et une **solution titrante** **concentration connue**.

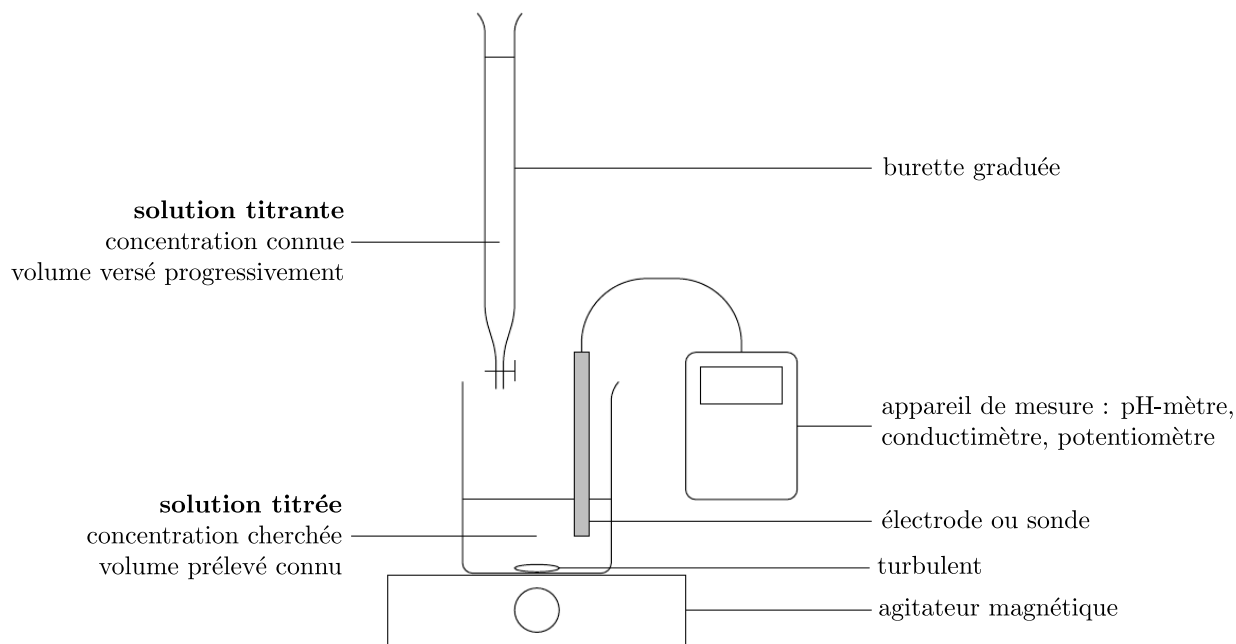


FIGURE F9.1 – Montage expérimental

Propriété F9.1 : Condition pour titrage

Pour qu'une réaction puisse être utilisée pour un titrage, il faut que la réaction soit :

- ◇ rapide
- ◇ (quasi-)totale
- ◇ unique (sans parasite)
- ◇ facilement repérable

Contre-exemple F9.1 : Problèmes courants

- ◇ Les réactions acido-basiques sont d'excellentes réactions de titrage, mais peuvent poser des problèmes de spécificité lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont présentes dans la solution titrée.
- ◇ Les réactions de précipitation peuvent également être utilisées, mais peuvent poser des difficultés concernant le repérage de l'équivalence.
- ◇ Les réactions d'oxydoréduction sont également fréquemment rencontrées, les problématiques se trouvant cette fois plutôt du côté de la cinétique car de nombreuses transformations rédox sont lentes.

I/B Équivalence d'un titrage

Définition F9.2 : Équivalence d'un titrage

La réaction étant forcément totale pour qu'elle soit exploitable, il existe un volume particulier de solution titrante versé, appelé **volume à équivalence** V_{eqv} , pour lequel les **réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques**, et se faisant sont **tous totalement consommés**.

On se limite ici à des réactions en solution aqueuses. Comme on ajoute de la solution titrante, **le volume de la solution titrée augmente** : il est donc nécessaire de **faire l'étude en quantités de matière** plutôt qu'en concentrations.

Bien qu'on ajoute la solution titrante progressivement, pour traiter l'étude de la réaction on procède comme si on avait ajouté d'un coup le volume de solution titrante à l'état initial.

Outils F9.1 : Traiter un titrage direct

On traite un titrage comme n'importe quelle autre réaction chimique, sauf que la quantité de matière de la solution titrante augmente au fur et à mesure de l'ajout de la solution. Ainsi, **le réactif limitant change selon le volume versé** :

- ◇ Avant l'équivalence : titrante limitante ;
- ◇ À l'équivalence : les deux réactifs sont limitants ;
- ◇ Après l'équivalence : titrée limitante.

On construit alors un **tableau d'avancement** afin d'avoir la **relation à l'équivalence**.

♥ Application F9.1 : Titration diiode/thiosulfate

On considère le titrage du diiode I_2 , de concentration c_0 inconnue, par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ issus d'une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration c connue. On prélève un volume V_0 de diiode. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, puis exprimer la concentration cherchée c_0 en fonction du volume versé à l'équivalence V_{eqv} .

Équation		I_2	+	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	→	2I^-	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
« Initial »	$\xi = 0$	$c_0 V_0$		cV		0		0
$V < V_{\text{eqv}}$	$\xi_{\text{max}} = \frac{cV}{2}$	$c_0 V_0 - \xi_{\text{max}}$		$cV - 2\xi_{\text{max}} = 0$		cV		$\frac{cV}{2}$
$V = V_{\text{eqv}}$	$\xi_{\text{max}} = \frac{cV_{\text{eqv}}}{2} = c_0 V_0$	$c_0 V_0 - \xi_{\text{max}} = 0$		$cV_{\text{eqv}} - 2\xi_{\text{max}} = 0$		$cV_{\text{eqv}} = 2c_0 V_0$		$\frac{cV_{\text{eqv}}}{2} = c_0 V_0$
$V > V_{\text{eqv}}$	$\xi_{\text{max}} = \frac{cV_{\text{eqv}}}{2} = c_0 V_0$	$c_0 V_0 - \xi_{\text{max}} = 0$		$cV - 2\xi_{\text{max}} = c(V - V_{\text{eqv}})$		$cV_{\text{eqv}} = 2c_0 V_0$		$\frac{cV_{\text{eqv}}}{2} = c_0 V_0$

Ainsi, à l'équivalence, $\begin{cases} c_0 V_0 = \xi_{\text{max}} \\ cV_{\text{eqv}} = 2\xi_{\text{max}} \end{cases} \Leftrightarrow \xi_{\text{max}} = c_0 V_0 = \frac{cV_{\text{eqv}}}{2} \Leftrightarrow \boxed{c_0 = \frac{cV_{\text{eqv}}}{2V_0}}$

Propriété F9.2 : Relation à l'équivalence

Soit une réaction $\bar{\nu}_A \text{A} + \bar{\nu}_B \text{B} \rightarrow \text{produits}$

À l'équivalence,

$$\frac{c_A V_A}{\bar{\nu}_A} = \frac{c_B V_B}{\bar{\nu}_B}$$

Démonstration F9.1 : Relation à l'équivalence

Il ne faut pas retenir la relation par cœur, mais la démontrer à chaque fois dans le cas particulier du titrage étudié. Si on reste dans le cas général précédent, on trouve cette relation par la traduction des proportions stœchiométriques à l'équivalence, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} n_{A,0} - \bar{\nu}_A \xi_{\text{max}} = 0 \\ n_{B,0} - \bar{\nu}_B \xi_{\text{max}} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \xi_{\text{max}} = \frac{n_{A,0}}{\bar{\nu}_A} \\ \xi_{\text{max}} = \frac{n_{B,0}}{\bar{\nu}_B} \end{cases} \quad \blacksquare$$

Remarque F9.1 : Fin de titrage

On remarque qu'après l'équivalence, la réaction ne peut plus avancer puisque la réaction titrée a été entièrement consommée. Ainsi, **rajouter de la solution titrante après l'équivalence ne fait plus avancer la réaction**, et la quantité de matière de produits formés reste constante. C'est pour cela qu'on la nomme parfois « **fin de titrage** ».

♥ Attention F9.1 : Équivalence vs. équilibre

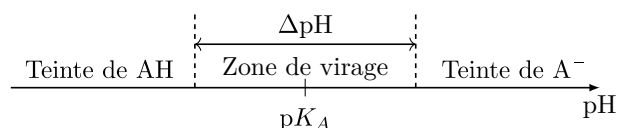
Il ne faut pas confondre l'**équivalence** d'un titrage, qui correspond à une **situation particulière d'une réaction (quasi-)totale**, et l'*équilibre chimique*, qui est un *état final atteint en solution aqueuse*. Toutes les étapes précédentes sont des états d'équilibre.

II Méthodes de suivis**II/A Repérages visuels d'équivalences****♥ Définition F9.3 : Colorimétrie**

Un titrage est **colorimétrique** lorsque le passage de l'équivalence est marqué par un **brusque changement de couleur** de la solution. Cela peut arriver si une **espèce réactive est colorée** (p.ex. permanganate, diode, etc.) ou si on ajoute un **indicateur coloré** à la solution titrée.

Un **indicateur coloré** est un **couple acide-base faible** (ou parfois rédox) dont **une espèce au moins a une couleur marquée**, et différente de l'autre espèce (qui peut être transparente). Lors du titrage, l'espèce prédominante au sein du couple change, ce qui change la couleur de la solution.

On appelle **zone de virage** le domaine de (ou de potentiel) où la coloration change le plus. Pour qu'elle permette de repérer l'équivalence, il faut que la zone de virage soit la **plus proche possible du saut de pH**.

**FIGURE F9.2****♥ Attention F9.2 : Colorimétrie**

- ◇ L'indicateur coloré réagit également avec le réactif titrant ! Il faut donc en **ajouter suffisamment peu** pour ne pas affecter le bilan de matière du titrage.
- ◇ Contrairement à ce qu'on pourrait croire, c'est une méthode **très précise** puisqu'on peut détecter l'équivalence **à la goutte près** (à condition de choisir un indicateur coloré adapté au titrage).

Exemple F9.1 : Indicateurs colorés

Nom	pK_A	Zone de virage	Couleurs acide/base
Hélianthine	3,7	[3,1 ; 4,4]	Rouge/jaune
Bleu de bromothymol	6,8	[6,0 ; 7,6]	Jauen/bleu
Phénolphtaléine	9,0	[8,2 ; 10,0]	incolore/rouge

♥ Définition F9.4 : Précipitation

On peut également repérer l'équivalence par l'apparition d'un précipité, dont on peut observer le début de la formation. En revanche, la fin de précipitation ne peut pas servir à repérer l'équivalence du titrage car elle ne peut pas être aisément constatée.

II/B pH-métrie**♥ Définition F9.5 : Suivi par pH-métrie**

On peut réaliser un titrage **pH-métrique** lorsque le passage de l'équivalence est marqué par un **brusque changement de pH** de la solution. Il faut pour cela des espèces de pK_A suffisamment différents (ce qui revient à la condition de réaction totale).

Sonde pH-métrique

Une sonde de pH, aussi appelée **électrode de verre**, est en réalité une **électrode combinée**, avec :

- ◇ une **électrode interne** dont le potentiel électrique dépend de manière affine du pH du milieu ;
- ◇ une **électrode externe** de référence, dont le potentiel est constant.

Le pH-mètre mesure alors la **différence de potentiel** entre les deux électrodes, qui est une fonction **affine du pH** de la solution :

$$\Delta E = a \text{ pH} + b \quad \text{avec } E \text{ le potentiel électrique}$$

Une mesure exacte du pH nécessite de connaître les coefficients a et b , ce qui implique de l'étalonner à l'aide de solutions tampons de pH connu.

Mesures de V_{eqv} par pH-métrie

La plupart du temps, on repère l'équivalence d'un titrage par une **variation** du pH, ce qui implique qu'il n'est **pas nécessaire d'étalonner la sonde** pour trouver V_{eqv} . On dispose de trois techniques classiques pour trouver V_{eqv} à partir de la courbe de titrage :

- 1) **Mesure directe** si le saut est très raide ;
- 2) **Calcul de la dérivée numérique** $\frac{dpH}{dV}$ et recherche du maximum de cette fonction ;
- 3) **Méthode des tangentes** :
 - ◇ On trace **2 tangentes** à la courbe de titrage avant et après le saut de pH, **parallèles entre elles** ;
 - ◇ On trace une **3^e droite parallèle** à ces tangentes, de sorte à ce qu'elle soit **au milieu des 2 précédentes** ;
 - ◇ Son **point d'intersection** avec la courbe de titrage correspond à l'équivalence.

Elle est rarement plus précise que la méthode à l'œil nu.

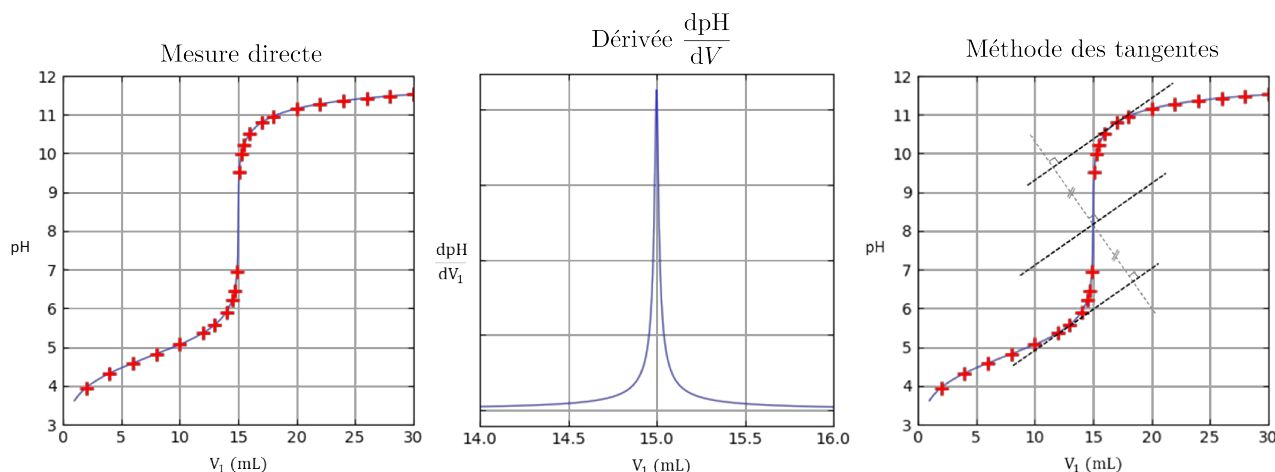


FIGURE F9.3 – Si les mesures sont suffisamment nombreuses, on préférera le maximum de la dérivée.

♥ Définition F9.6 : Conductimétrie

On peut réaliser un titrage **conductimétrique** lorsque le passage de l'équivalence est marqué par un **brusque changement de conductivité** de la solution. En pratique, un **conductimètre mesure la conductance** $G = \frac{1}{R}$ de la solution entre deux plaques de la cellule de mesure, avec

$$G = \kappa \sigma \quad \text{Unité } S$$

où κ est la **constante de cellule**, qui dépend de la géométrie de la cellule, mais **la grandeur affichée est la conductivité** σ en $\mu S \cdot cm^{-1}$. La conductivité dépendant de la concentration (cf. F08 loi de KOHLRAUSCH), on peut trouver V_{eqv} à partir d'une **rupture de pente** de la courbe de titrage conductimétrique.

III Titration en deux étapes

Lors du dosage de milieux complexes (agroalimentaire, pharmacie, etc.), il est parfois difficile d'identifier une réaction de titrage satisfaisant à tous les critères de quantitativité, de cinétique rapide, et de spécificité pour ne doser qu'une seule espèce. Par exemple, de nombreuses espèces rédox réagissent totalement mais ne réagissent jamais de manière suffisamment rapide pour qu'un titrage simple soit envisageable (on parle de **blocage cinétique**).

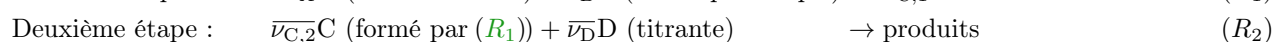
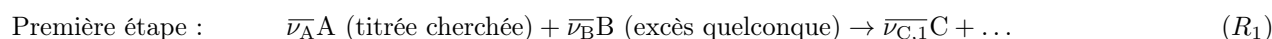
♥ Outils F9.2 : Titration en deux étapes

Pour une réaction de titrage **lente ou difficilement repérable**, on peut réaliser un **titrage en deux étapes** :

- 1) On fait réagir le réactif titré A avec une autre **espèce B apportée en excès**, selon une réaction spécifique, quantitative, mais **lente ou difficilement repérable** ;
- 2) On réalise ensuite le **titrage de l'état final de la première étape**.

Selon ce que l'on dose de l'état final, on aura un titrage **indirect** ou **en retour** :

◇ **Titration indirecte** : on titre le **produit formé** à l'étape 1 :



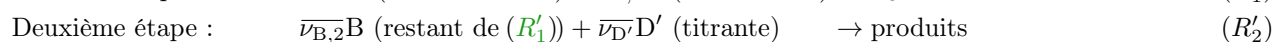
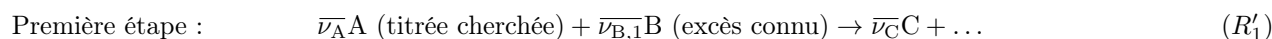
▷ **A limitante** dans (R_1) donc
$$\frac{n_{A,0}}{\bar{\nu}_A} = \frac{n_C}{\bar{\nu}_{C,1}}$$

▷ **Équivalence** de (R_2) :
$$\frac{n_C}{\bar{\nu}_{C,2}} = \frac{cV_{\text{eqv}}}{\bar{\nu}_D}$$

▷ Ainsi,

$$n_{A,0} = \frac{\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_{C,1}} \cdot \frac{\bar{\nu}_{C,2}}{\bar{\nu}_D} cV_{\text{eqv}}$$

◇ **Titration en retour** : on titre l'**excès connu de B** de l'étape 1 :



▷ **A limitante** dans (R'_1) donc
$$n_B^{\text{restant}} = n_{B,0} - \frac{\bar{\nu}_{B,1}}{\bar{\nu}_A} n_{A,0}$$

▷ **Équivalence** de (R'_2) :
$$\frac{n_B^{\text{restant}}}{\bar{\nu}_{B,2}} = \frac{c'V_{\text{eqv}}}{\bar{\nu}_{D'}}$$

▷ Ainsi,

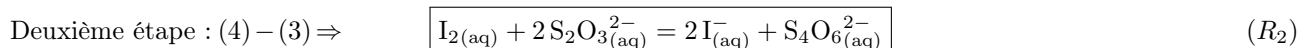
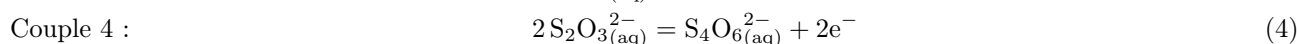
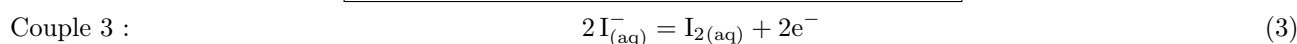
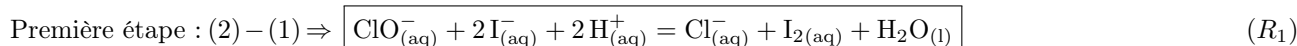
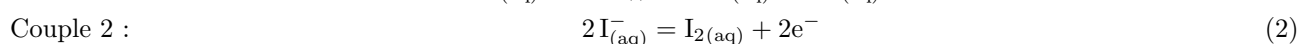
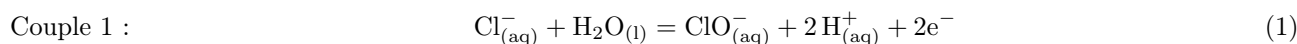
$$n_{A,0} = \frac{\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_{B,1}} \left(n_{B,0} - \frac{\bar{\nu}_{B,2}}{\bar{\nu}_{D'}} c'V_{\text{eqv}} \right)$$

♥ Application F9.2 : Titrages en deux étapes

Titration indirecte de l'eau de Javel

On fait réagir un volume V_0 d'une solution d'eau de Javel contenant les ions hypochlorite ClO^- (couple rédox ClO^-/Cl^-), de concentration c_0 inconnue, avec un excès d'iode de potassium (couple I_2/I^-). Cette première étape est lente, mais elle est quantitative.

On dose ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration c connue. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration c_0 en fonction du volume équivalent V_{eqv} .



Avec un tableau d'avancement, on trouve $n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = n_{\text{ClO}^-,0} = c_0 V_0$ par (R_1) , et $n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = \frac{cV_{\text{eqv}}}{2}$ par (R_2) . Ainsi :

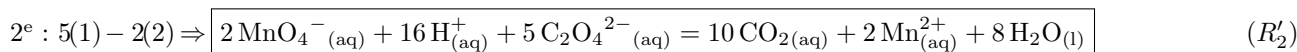
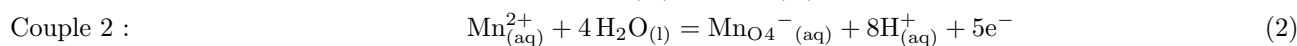
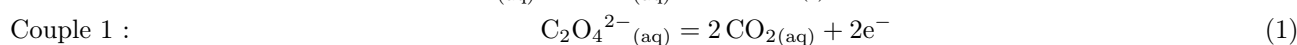
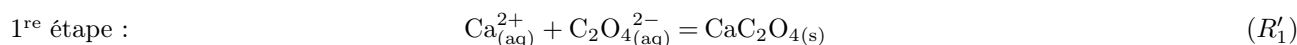
$$c_0 = \frac{V_{\text{eqv}}}{2V_0}$$

Titration en retour du calcium

On prélève un volume V_0 d'une solution contenant des ions Ca^{2+} de concentration c_0 inconnue, que l'on fait réagir avec un volume V' d'une solution d'oxalate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) apportée en excès à la concentration c' . Ceci forme un précipité d'oxalate de calcium CaC_2O_4 .

Après avoir éliminé le précipité par filtration, on titre l'excès d'ions oxalate restant dans le milieu par une solution de permanganate de potassium à la concentration c (couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration c_0 en fonction du volume équivalent V_{eqv} .



Ainsi,

$$c_0V_0 = c'V' - \frac{5}{2}cV_{\text{eqv}}$$