

R5. Chimie. Méthodes chimiques d'analyse d'un système chimique.

I. Réaction de titrage (ou de dosage)

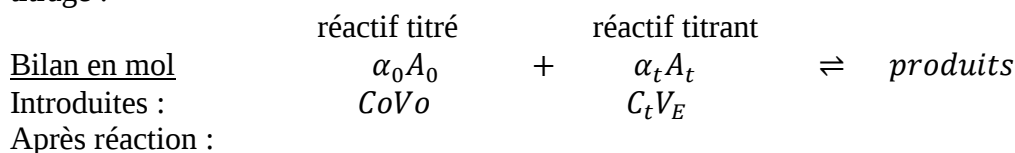
En solution aqueuse, on accède à la concentration d'une espèce chimique en la faisant réagir avec une autre espèce dont on connaît la concentration. L'espèce dont on connaît la concentration est le réactif titrant et celle dont la concentration est inconnue est le réactif à titrer ou titré.

La réaction chimique support est appelée réaction de titrage. Elle doit être unique, quasi-totale (ξ_{eq} proche de ξ_{max}) et cinétiquement rapide.

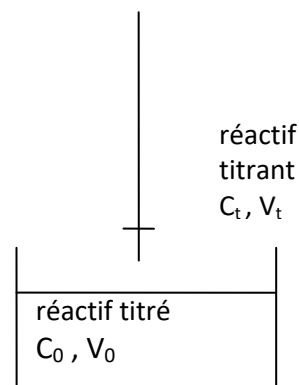
On mesure le volume de la solution titrante introduit à l'équivalence (volume équivalent du titrage V_E) pour trouver la quantité de matière de réactif titrant apporté à l'équivalence. On en déduit la quantité de matière initialement présente de réactif titré et sa concentration en solution.

L'espèce titrée est introduite dans un bécher (on connaît le volume introduit V_0 , sa concentration inconnue est noté C_0). L'espèce titrante est introduite via une burette (concentration connue C_t) (voir schéma complet page 2).

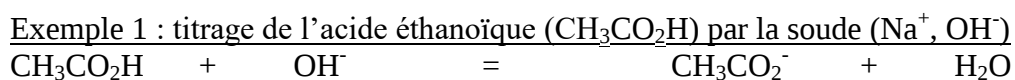
On effectue un bilan de matière au point équivalent (= à l'équivalence) sur l'équation bilan de la réaction de titrage :



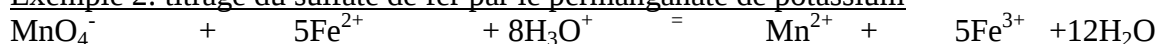
Relation à l'équivalence : les deux réactifs ont quasiment totalement disparu



A l'équivalence du titrage, les réactifs titrant et titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.



Exemple 2: titrage du sulfate de fer par le permanganate de potassium



II Détermination de l'équivalence

1.) Méthode colorimétrique

Pour repérer l'équivalence, on choisit un indicateur coloré, c'est-à-dire une espèce chimique qui change de couleur au voisinage du point équivalent, selon la valeur du pH de la solution. Dans l'exemple 1, on utilise le BBT (bleu de bromothymol).

Parfois c'est l'un des réactifs qui change de couleur en se transformant en produit : dans l'exemple 2, la solution de MnO_4^- est violette, celle de Mn^{2+} est incolore.

La méthode colorimétrique est rapide mais parfois peu précise et il faut être sûr d'utiliser le bon indicateur coloré. Pour plus de précision, on peut suivre le titrage en mesurant une grandeur physique évoluant au cours du titrage avec un appareil de mesure.

2.) Mesure du pH

Lorsque le pH de la solution varie au cours du titrage, on peut utiliser un pH-mètre pour repérer le point équivalent : on trace alors la courbe $\text{pH}=f(V)$ où V est le volume de l'espèce titrante versé depuis le début du titrage.

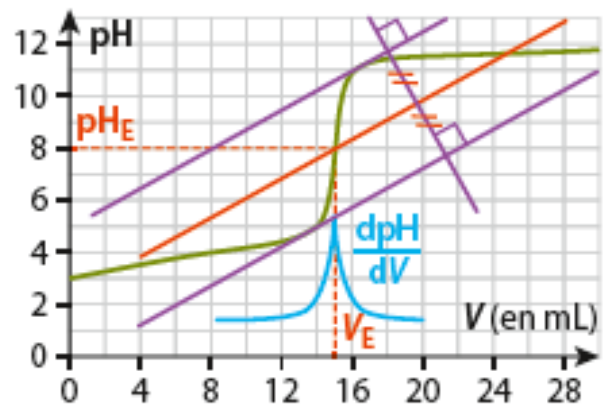
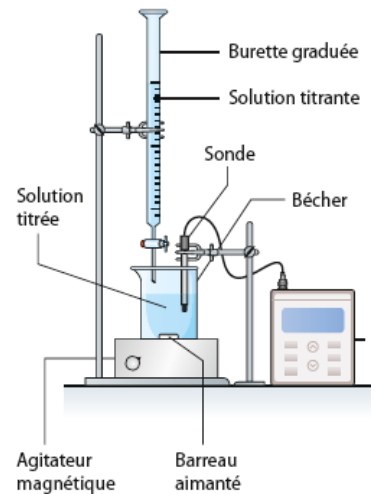
Au voisinage de l'équivalence, la courbe présente un « saut de pH », ce qui permet de déterminer V_E avec une bonne précision

A l'équivalence, $\left| \frac{dpH}{dV} \right|$ est maximale.

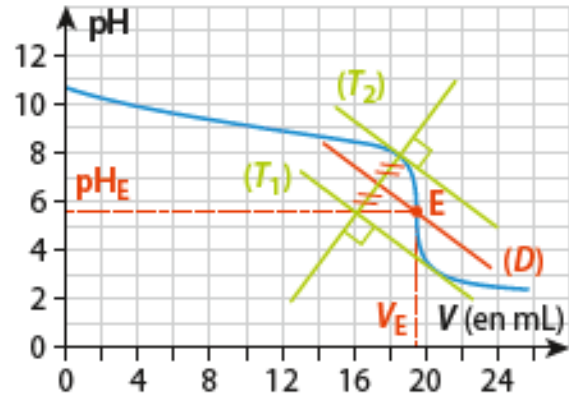
On peut repérer le point équivalent par la méthode des tangentes si la courbe est à peu près symétrique de part et d'autre du point équivalent.

Exemple de courbes obtenues :

Titration de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$



Titration de NH_3 par $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$



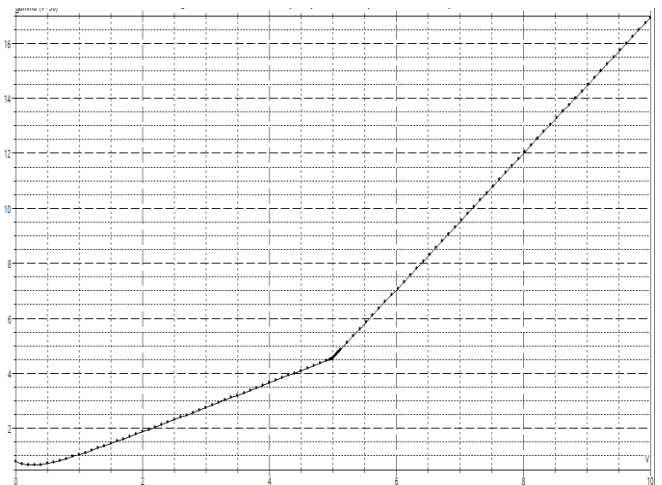
3.) Mesure de la conductivité

Lorsque la réaction de titrage met en jeu des ions, la conductivité varie. On peut alors tracer la courbe $\sigma = f(V)$. L'appareil de mesure est le conductimètre.

Si la solution est suffisamment diluée (pour cela, on rajoute souvent de l'eau distillée), on obtient des comportements quasiment linéaires avant et après le point équivalent. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

Pour comprendre l'allure de la courbe, on fait l'inventaire des ions présents à chaque étape du titrage, y compris les ions spectateurs. On étudie l'évolution de leurs concentrations avant et après le point équivalent. La conductivité de la solution est donnée par la loi de Kohlrausch.

Exemple 1 : titrage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$:



Exemple 2 : titrage des ions chlorure (Na^+ , Cl^-) par les ions argent : (Ag^+ , NO_3^-)

