

L'essentiel sur les dosages / titrages

1. Titrages pH-métriques

1.1. Dosage par titrage direct

Définitions

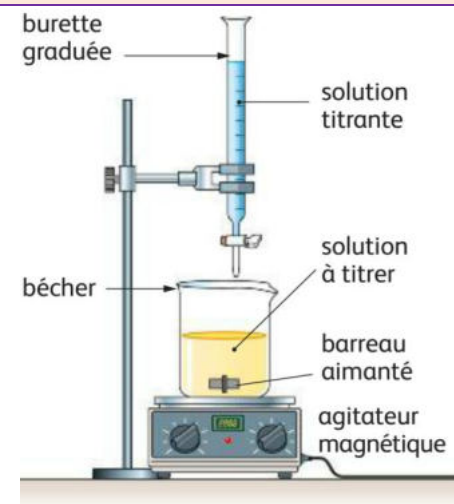


Fig. 1 : Schéma du montage expérimental d'un titrage

- Un **dosage** est une technique expérimentale qui permet de déterminer précisément la quantité de matière (inconnue) ou la concentration molaire (inconnue) d'une espèce chimique dans une solution ;
- Un dosage par titrage direct (ou **titrage direct**) est un cas particulier du dosage qui s'appuie sur une réaction chimique, appelée **réaction support de titrage**, qui doit être **rapide, totale et univoque**. On parle de **réaction quantitative** : le réactif limitant est entièrement consommé ;
- Au cours d'un dosage par titrage (ci-contre), l'**espèce chimique titrée** réagit avec une espèce chimique de concentration connue (avec précision), appelée **espèce chimique titrante** ;
- Le volume (précis) de solution contenant l'espèce chimique titrée s'appelle **la prise d'essai**.

Principe :

Lors d'un titrage, on introduit progressivement la **solution titrante** dans un volume connu V de **solution titrée**.

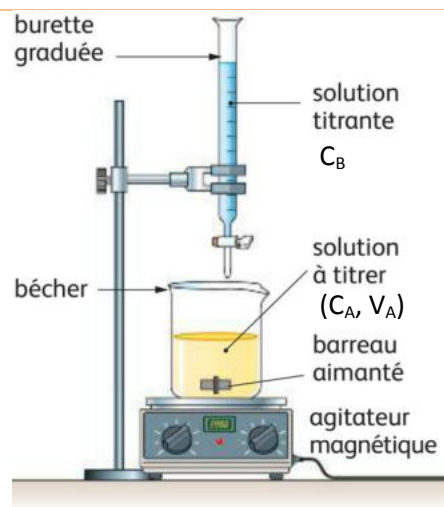
Remarque : un dosage par titrage est une technique expérimentale (dosage) dite destructive : l'espèce chimique titrée disparaît à l'issue du titrage.

Équivalence d'un dosage par titrage direct

Définition

L'**équivalence d'un titrage** correspond à l'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques.

Montage expérimental :



⇒ À l'équivalence, il y a une relation entre la quantité de matière de réactif titré initialement introduit et la quantité de matière de réactif titrant versé :

$$\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_E}{b}$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_{B,E}}{b}$$

Ainsi, on peut déterminer la concentration de la solution titrée :

$$C_A = \frac{a}{b} \times C_B \times \frac{V_{B,E}}{V_A}$$

Remarques :

- Le repérage de l'équivalence peut se faire de diverses manières : la plus simple consiste à utiliser un indicateur de fin de réaction (un changement de teinte du mélange réactionnel, la mesure d'une grandeur physico-chimique, etc.).

- $V_{B,E}$ est aussi appelé « volume équivalent » ;
- x_E correspond au x_{\max} du tableau d'avancement de la réaction support du titrage puisque cette réaction est totale et univoque :

Équation de la réaction support du titrage :		REACTIFS		PRODUITS	
		aA	$+ bB$	$\rightarrow cC$	$+ dD$
État du système	Avancement (mol)	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
État initial	$x = 0$	$n(A)_0$	$n(B)_E$	0	0
Équivalence	x_E	$n(A)_0 - ax_E$	$n(B)_E - bx_E$	Cx_E	Dx_E

⇒ À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont limitants.

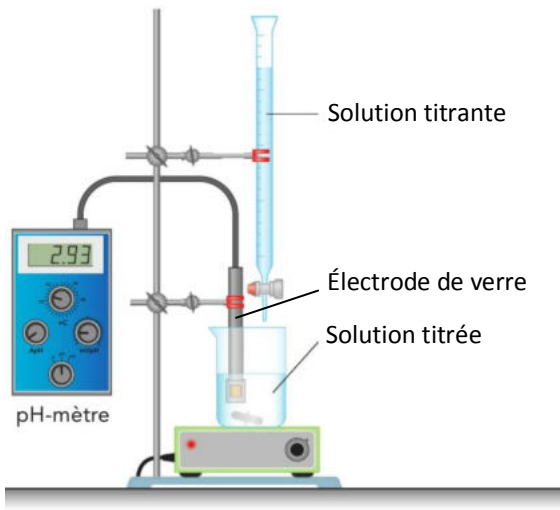
- L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant.

1.2. Titrage direct par pH-métrie

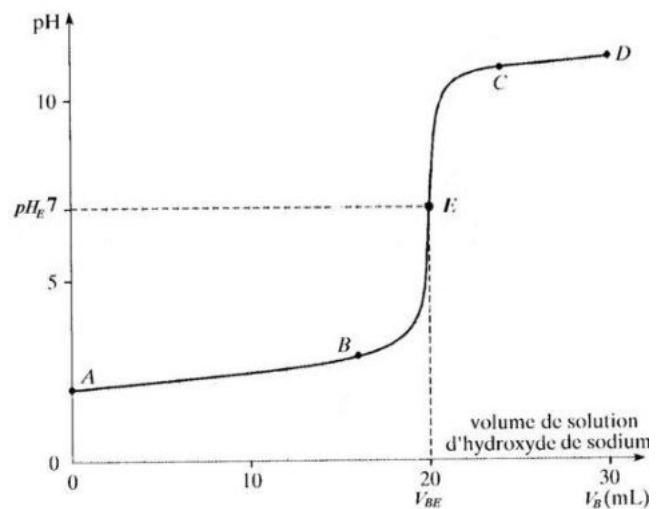
Définitions

- Un **titrage pH-métrique** consiste à suivre l'évolution du pH de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante. La réaction support du titrage est une réaction acido-basique entre un couple titrant et un couple titré ;
- La **courbe de titrage** pH-métrique est la courbe **$pH = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$** donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante versée.

Montage expérimental :



Courbe de titrage :



Principe :

On mesure le pH de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, il faut ajouter la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence mais « **resserrer** » les versements **au voisinage de l'équivalence**, c'est à dire pour :

$$V_E - 1 \text{ mL} < V_{\text{sol. titrante versée}} < V_E + 1 \text{ mL}$$

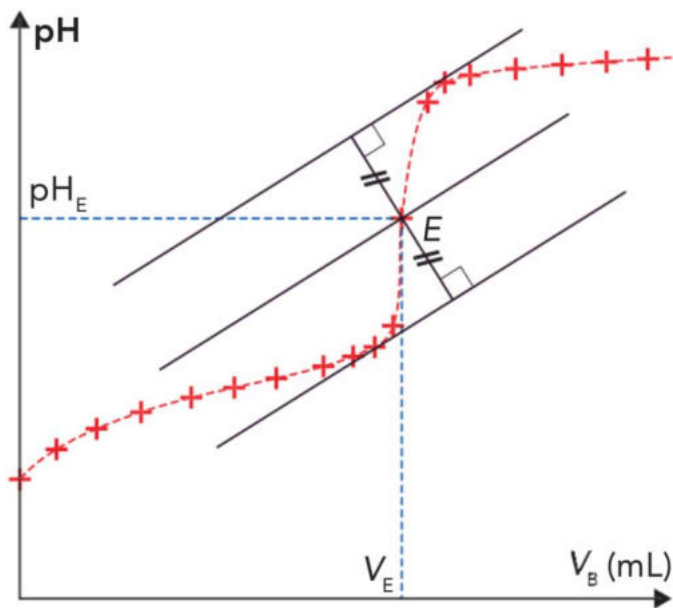
1.2.1. Équivalence d'un titrage par pH-métrie

À l'équivalence, la quantité de matière de l'espèce titrée et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction support du titrage.

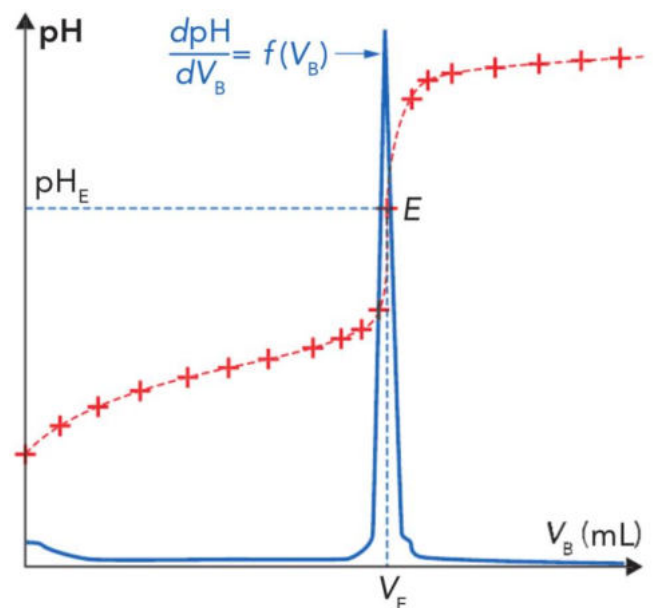
→ L'équivalence est repérée expérimentalement lorsqu'il se produit une brusque variation du pH, appelée « **saut de pH** ».

On peut déterminer expérimentalement les coordonnées du point d'équivalence sur la courbe de titrage par deux méthodes :

Méthode des tangentes :

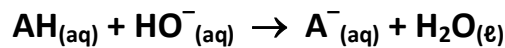


Méthode de la courbe dérivée :

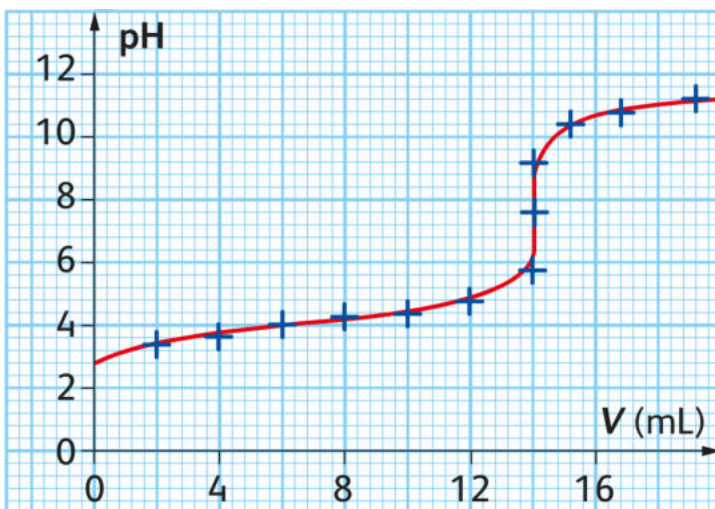


1.2.2. Titration d'un acide faible par une base forte

L'équation de la réaction support du titrage est :



La courbe de titrage a la forme suivante :



Titration pH-métrique d'une solution d'acide ascorbique (vitamine C) par l'hydroxyde de sodium (soude)

Remarques :

- La réaction étant totale, à l'**équivalence** les espèces AH et HO⁻ ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que la base conjuguée A⁻ et H₂O et le **pH > 7** et on a :

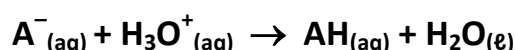
$$n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{AH})_0$$

- À la **demi-équivalence**, pour $V_{\text{sol. titrante versée}} = V_B = \frac{1}{2} V_E$, la « moitié de l'acide » a réagi donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ et on a :

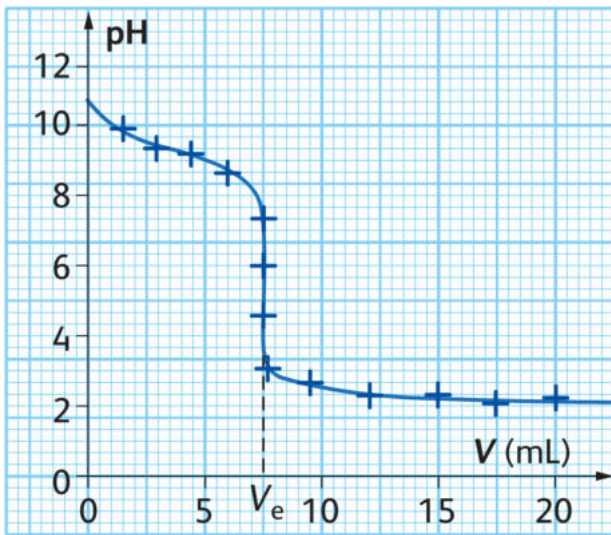
$$\text{pH}_{E/2} = \text{pK}_A$$

1.2.3. Titration d'une base faible par un acide fort

L'équation de la réaction support du titrage est :



La courbe de titrage a la forme suivante :



Titration pH-métrique d'une solution d'ammoniac (ammoniaque, NH_3) par l'acide chlorhydrique

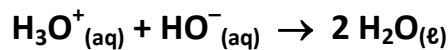
Remarque :

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que l'acide AH et H_2O . Ainsi, **pH < 7** et on a :

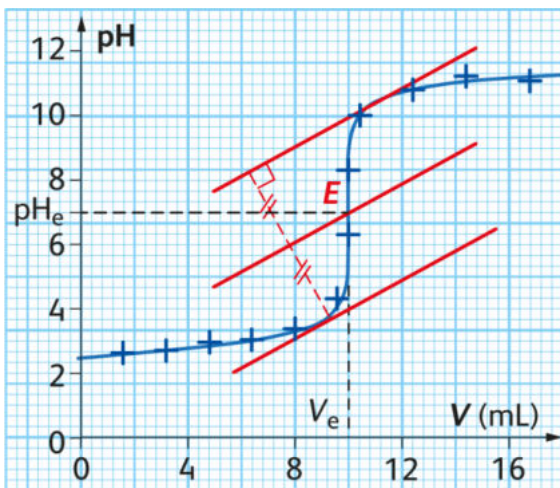
$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = n(\text{A}^-)_0$$

1.2.4. Titration d'un acide fort par une base forte (ou l'inverse)

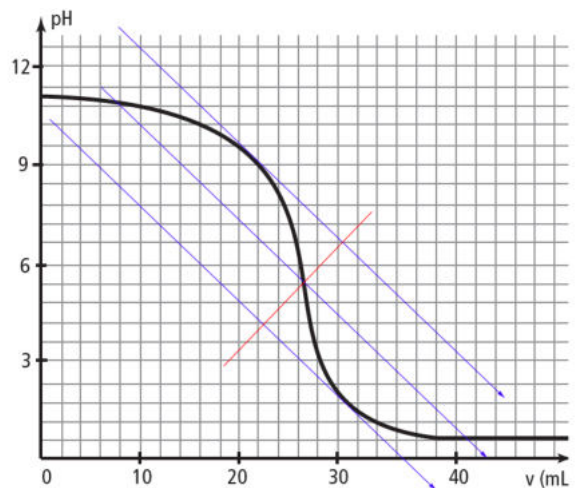
L'équation de la réaction support du titrage est :



Les courbes de titrage ont les formes suivantes :



Titration d'un acide fort par une base forte



Titration d'une base forte par un acide fort

Remarque :

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces HO^- et H_3O^+ ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que H_2O . Ainsi, **pH = 7** et on a :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = n(\text{HO}^-)_0 \quad \text{ou} \quad n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0$$

1.3. Titration colorimétrique

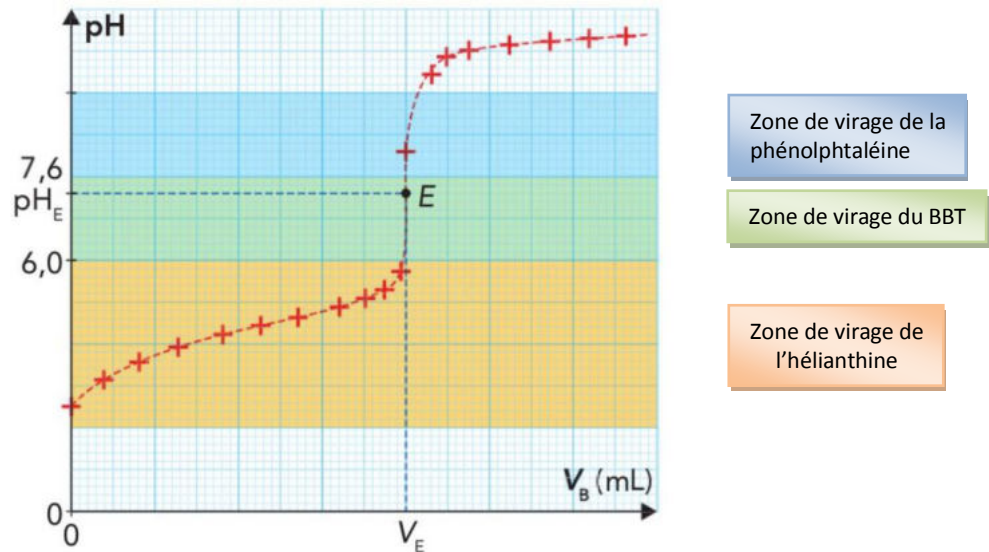
Définition

Le **titrage colorimétrique** (ou par **indicateurs colorés**) est une méthode d'analyse par titrage qui se base sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

Principe :

Dans le cas d'un titrage pH-métrique, on réalise le titrage en ajoutant, dans la solution titrée, quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique dont la **zone de virage** (ou zone de **teinte sensible**) doit englober le saut de pH à l'équivalence du titrage, c'est-à-dire que la zone de pH du changement de couleur de l'indicateur coloré doit contenir le pH à l'équivalence du titrage acido-basique.

Exemple : titrage colorimétrique de l'aspirine



⇒ L'équivalence du titrage est repérée par le changement de couleur (zone de virage) du BBT.

2. Titrages conductimétriques

2.1. Conductivité d'une solution ionique

Définition

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note σ et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole : $S.m^{-1}$) :

$$\sigma = G \frac{L}{S} \quad k \times G \quad \left\{ \begin{array}{l} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Remarques :

- Dans le cas de solutions électrolytiques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant qu'un seul type⁽¹⁾ d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration :

$$G = cte \times c$$

Ainsi, σ est proportionnelle à c . On écrit alors : $\sigma = \Lambda \times c$ avec Λ = **conductivité molaire** du soluté (en $S.m^2.mol^{-1}$).

- La conductivité d'une solution est une **grandeur additive** : la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions est la somme des conductivités de chacun des ions.

$$\sigma_{\text{solution}} = \sigma_{\text{ion 1}} + \sigma_{\text{ion 2}} + \sigma_{\text{ion 3}} + \dots + \sigma_{\text{ion n}}$$

2.2. Loi de Kohlrausch⁽²⁾

On admet que la contribution de chaque type d'ion est proportionnelle à sa concentration et ce coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire ionique**. On la note λ et elle s'exprime en $S.m^2.mol^{-1}$.

Définition (Loi de Kohlrausch)

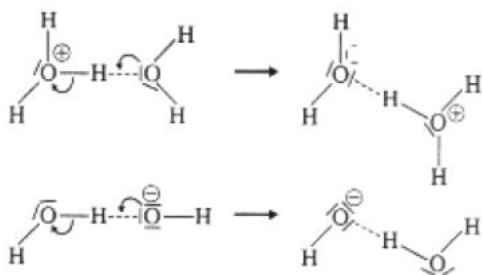
La **conductivité** σ d'une solution dépend de la nature et des concentrations des ions X_i qu'elle contient :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(\text{aq})}] \quad \begin{cases} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en } \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(\text{aq})}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en } \text{mol.m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

ATTENTION : cette relation n'est valable que pour des solutions ioniques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Remarques :

- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité de la solution, il faut donc tenir compte de tous les ions présents en solution (même les ions spectateurs) ;
- Les **unités de σ** (en S.m^{-1}) et de λ_i ($\text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) imposent que les **concentrations** soient exprimées en **mol.m^{-3}** et non en mol.L^{-1} ;
- λ_i est souvent donnée dans des tables : à concentration très faible (solution très diluée) elle est notée λ_i^0 et représente la **conductivité molaire ionique limite**.
- La conductivité des ions H_3O^+ (ion oxonium) et HO^- (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



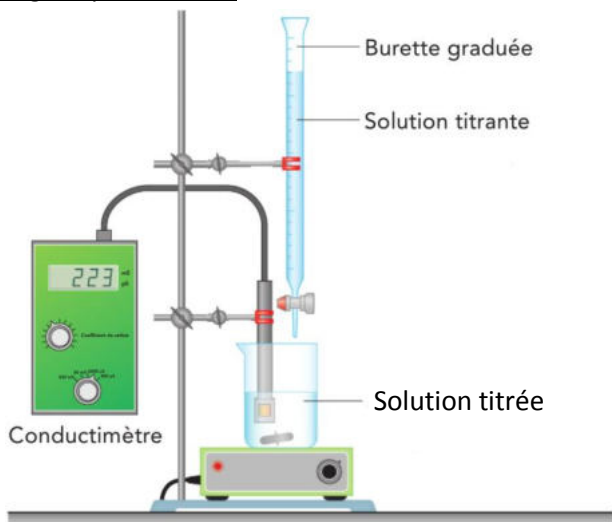
Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

2.3. Titrage conductimétrique

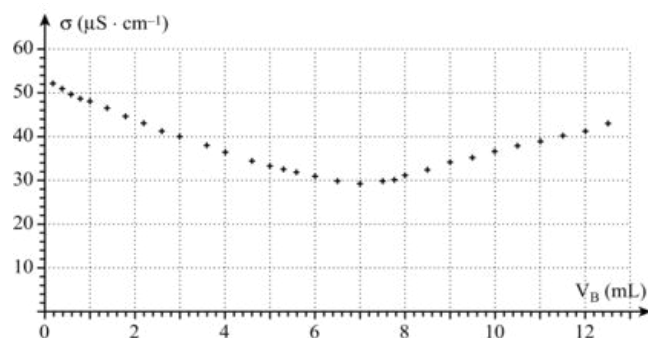
Définitions

- Un **titrage conductimétrique** consiste à suivre l'évolution de la **conductance G** ou de la **conductivité σ** de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante.
- La **courbe de titrage** est la courbe **$G = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$** [respectivement **$\sigma = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$**] donnant les variations de la conductance G [respectivement de la conductivité σ] en fonction du volume de solution titrante versée.

Montage expérimental :



Courbe de titrage :



Principe :

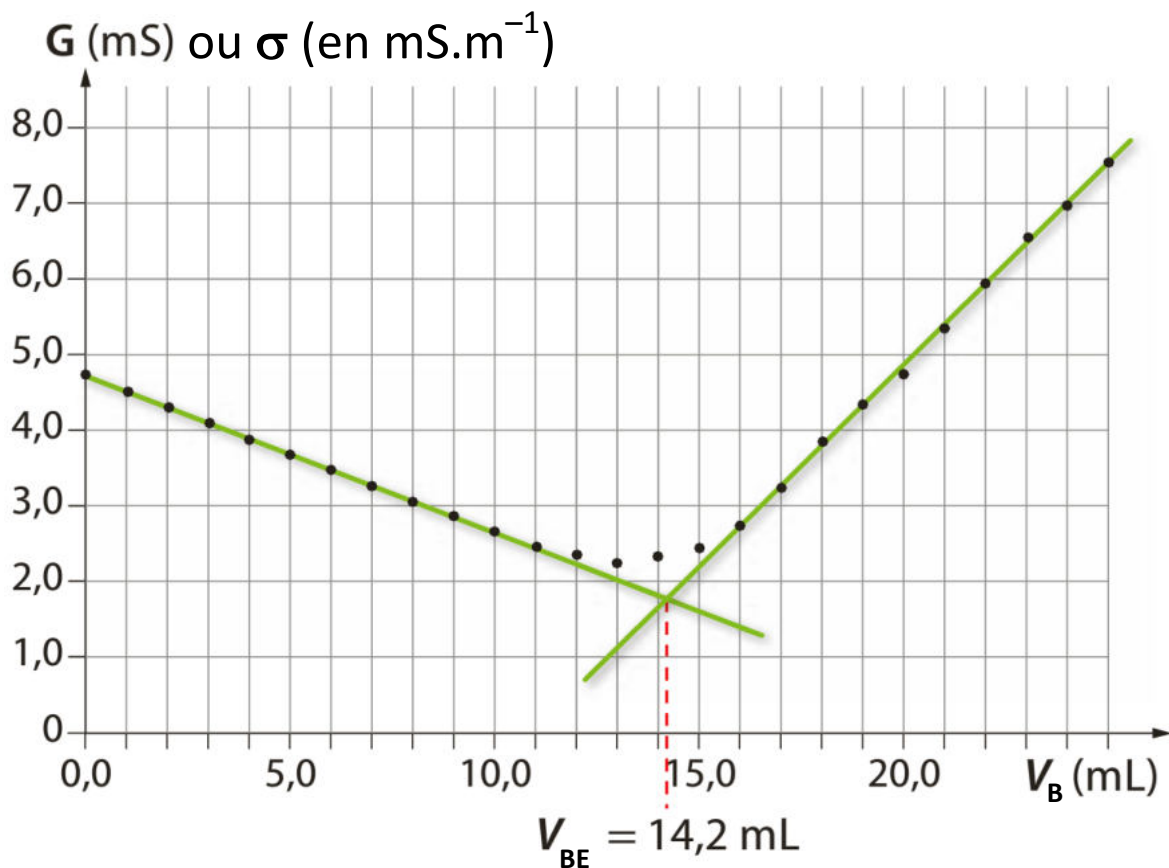
On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'est pas nécessaire de « resserrer » les versements **au voisinage de l'équivalence** (voir §5.2).

Remarques :

- En pratique, pour que l'évolution de la conductivité avec le volume de solution titrante versée soit linéaire, le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit (négligeable) devant le volume initialement introduit de la solution titrée. C'est pourquoi le volume initial de la solution titrée est grand ;
- **Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution**, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.

Équivalence d'un titrage conductimétrique

Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir du nuage de points (courbe) obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux (la plupart du temps) meilleures approximations linéaires (par modélisation) de chaque partie du nuage de points :



⇒ Dans tous les cas, ces deux droites se coupent en un point (correspondant au **changement de pente de la courbe**) : ce point représente l'**équivalence**. On lit alors son abscisse pour obtenir le volume équivalent V_{BE} .

3. Dosage par étalonnage

3.1. Dosage conductimétrique

On a vu dans le §2 que la conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces chimiques qu'elle contient : c'est la **loi de Kohlrausch**.

$$\boxed{\sigma_i = \lambda_i \times [X_{i(\text{aq})}]}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en } \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(\text{aq})}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en } \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{)} \end{array} \right.$$

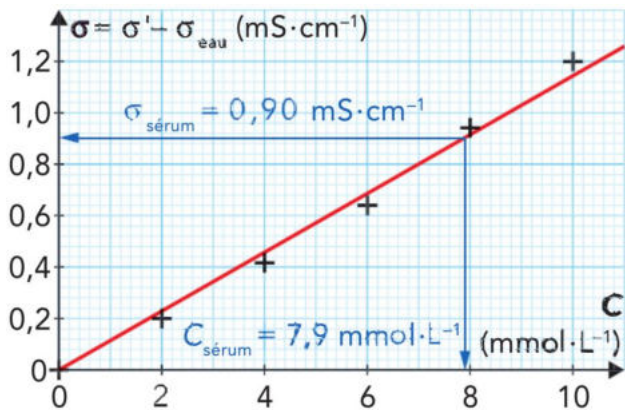
⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie.

Principe :

❶ **Construction de la courbe d'étalonnage :** on mesure la conductivité σ de plusieurs solutions de l'espèce chimique à doser (dont les concentrations molaires sont connues) puis on trace la courbe $\sigma = f(c)$, représentant la conductivité σ de l'espèce chimique dans ces différentes solutions en fonction de leur concentration molaire c . On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine).

❷ **Détermination de la concentration de la solution inconnue :** on mesure la conductivité σ de la solution contenant l'espèce chimique à doser puis, à partir de la droite d'étalonnage, on reporte la valeur de la conductivité de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.

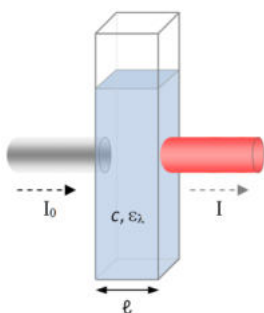
Exemple : dosage par étalonnage d'un sérum physiologique



← Courbe d'étalonnage associée aux solutions étalons en chlorure de sodium (TP sérum physiologique)

3.2. Dosage spectrophotométrique

L'absorbance **A** d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire **c** de cette espèce et à l'épaisseur **ℓ** de la solution traversée :



$$A = \epsilon \ell c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

Avec :

- A = absorbance de la solution (sans unité) ;
- ϵ = coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;
- ℓ = épaisseur de la solution traversée (en cm) ;
- c = concentration molaire de l'espèce chimique (en $mol \cdot L^{-1}$).

Par simplification, la loi de Beer-Lambert peut aussi s'écrire :

$$A = k \times c \quad \left\{ \begin{array}{l} - A = \text{absorbance de l'espèce chimique (sans unité)} \\ - k = \text{coefficient de proportionnalité (en } L \cdot mol^{-1} \text{)} ; \\ - c = \text{concentration molaire (en } mol \cdot L^{-1} \text{).} \end{array} \right.$$

⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la spectrophotométrie.

Principe : (rappels de 1^{ère} S)

❶ **Choix de la longueur d'onde de travail :** pour avoir une meilleure précision sur la mesure d'absorbance, on règle le spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_{max} , correspondant au maximum d'absorption de l'espèce chimique.

❷ **Construction de la courbe d'étalonnage :** on mesure l'absorbance A de la solution contenant l'espèce chimique à doser, à la longueur d'onde choisie, puis on trace la courbe $A = f(c)$, représentant l'absorbance A de plusieurs solutions de l'espèce chimique colorée à doser (dont les concentrations sont connues) en fonction de la concentration molaire c de l'espèce chimique dans ces différentes solutions. On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine) de coefficient directeur : $\epsilon \times \ell$ (loi de Beer-Lambert).

⑤ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : à partir de la droite d'étalonnage on reporte la valeur de l'absorbance de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.

Courbe d'étalonnage $A = f(c)$

