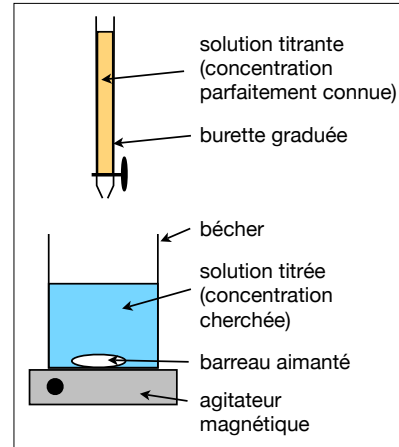


## DOSAGES PAR TITRAGES DIRECTS

### 1. Dosage par titrage

#### 1.1. Présentation

- Un **titrage** consiste à mesurer la quantité d'une espèce chimique en solution (pour en déduire sa concentration) en l'utilisant lors d'une réaction chimique (donc comme réactif). S'il n'y a qu'une seule réaction, le titrage est direct.
- La réaction se produisant et qui consomme l'espèce chimique dont on souhaite déterminer la quantité est **la réaction support du titrage**.
- Pour qu'une réaction puisse servir de support à un titrage il faut qu'elle soit **totale** (le réactif limitant est entièrement consommé)

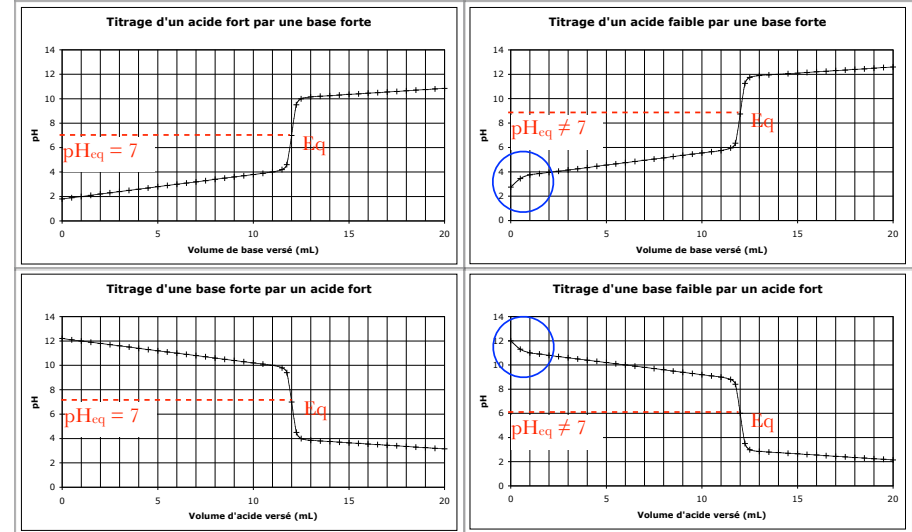


#### 1.2. Equivalence

- Lors d'un titrage, **l'équivalence** est l'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.
- Cela correspond également à l'état du système pour lequel le réactif initialement limitant (dans la burette) devient le réactif en excès.
- Le volume à l'équivalence est le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence.
- A l'aide de la stœchiométrie de la réaction support du titrage, on en déduit la relation entre les quantités de réactifs à **l'équivalence**. Pour une réaction modélisée par  $a A + b B \rightarrow c C + d D$ , l'avancement (nb de réactions microscopiques) de la réaction à l'équivalence s'écrit :

$$x_{eq} = \frac{n(A)_i}{a} = \frac{n(B)_{eq}}{b} \quad i \text{ pour initial et } eq \text{ pour equivalence}$$

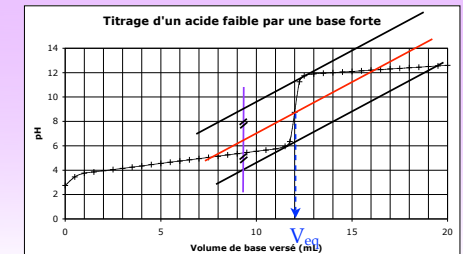
## 2. Le titrage pH-métrique



#### 2.1. Détermination du volume à l'équivalence par la méthode des tangentes

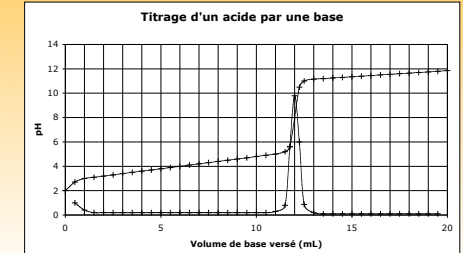
Pour déterminer le volume versé à l'équivalence :

- ★ Tracer une tangente à la courbe un peu avant le saut de pH
- ★ Tracer une autre tangente à la courbe un peu après le saut de pH, parallèle à la première
- ★ Tracer une droite parallèle et équidistante aux tangentes : elle coupe la courbe à  $V = V_{eq}$ .



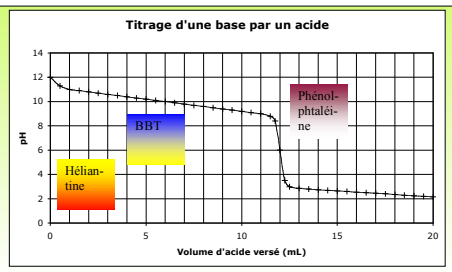
#### 2.1. Détermination du volume à l'équivalence par la méthode de la dérivée

Avec un logiciel adapté, on trace la courbe  $\frac{dpH}{dV} = f(V)$  : elle passe par un extremum pour  $V_{eq}$ .



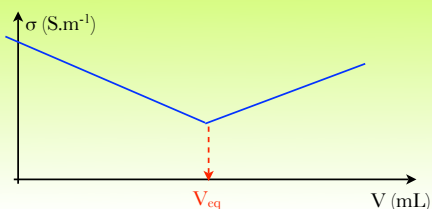
## 2.2. Méthode colorimétrique

Un indicateur coloré présente une couleur différente selon le pH de la solution. Dans la solution, si l'on ajoute un peu d'indicateur coloré tel que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence, alors le changement de couleur permettra de déterminer l'équivalence.

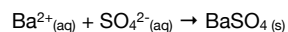
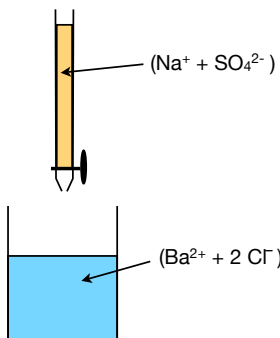


## 3. Le titrage conductimétrique

- Le volume versé à l'équivalence est l'abscisse de l'intersection des deux droites



- Exemple :



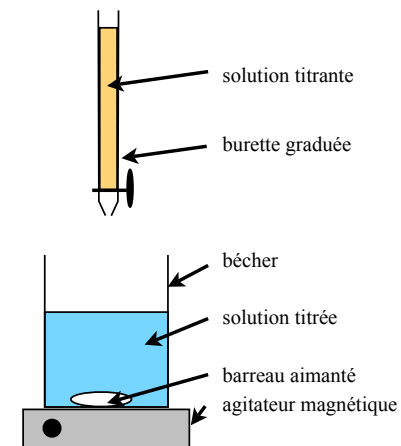
$$\sigma = \lambda_{\text{Ba}^{2+}} [\text{Ba}^{2+}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Ba}^{2+}] \searrow$ (ions consommés) $[\text{Cl}^-] = \text{cste}$ (ions spectateurs) $[\text{Na}^+] = \nearrow$ (ions ajoutés) $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$ (ions consommés immédiatement)	$[\text{Ba}^{2+}] = 0$ (ions totalement consommés) $[\text{Cl}^-] = \text{cste}$ (ions spectateurs) $[\text{Na}^+] = \nearrow$ $[\text{SO}_4^{2-}] = \nearrow$
$\lambda_{\text{Ba}^{2+}} [\text{Ba}^{2+}] > \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]$ donc $\sigma \searrow$	Les concentrations augmentent donc $\sigma \nearrow$

## LES TITRAGES D'OXYDORÉDUCTION

### 1. Quelques rappels

- Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons entre la forme réduite d'un couple et la forme oxydée d'un autre couple.
- Lors d'un titrage, l'équivalence est l'état du système quand les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.
- Le dispositif expérimental est le même que pour tous les titrages



### 2. Titration d'une solution de diiode

#### 2.1. La réaction

On titre une solution de diiode avec une solution d'ions thiosulfate. Les couples mis en jeu sont :  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

L'équation du titrage est  $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} = 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$

Le diiode (réactif titré) est l'oxydant de cette réaction et l'ion thiosulfate (réactif titrant) constitue le réducteur.

La solution de thiosulfate de sodium est incolore et la solution de diiode est brune. À l'équivalence la solution devient incolore, il n'y a plus de diiode dans le milieu réactionnel pour réagir avec les ions thiosulfate.

## 2.2. Relation à l'équivalence

Chaque molécule de  $I_2$  a réagit avec 2 ions  $S_2O_3^{2-}$  donc la relation à l'équivalence est :

$$n(S_2O_3^{2-}) = 2 n(I_2)$$

$$C_{red} V_{red,eq} = 2 C_{ox} V_{ox}$$

$$C_{ox} = \frac{C_{red} V_{red,eq}}{2 V_{ox}}$$

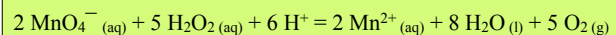
ox :  $I_2$   
red :  $S_2O_3^{2-}$

## 3. Titrage d'une eau oxygénée par manganimétrie

### 3.1. La réaction

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . Les couples mis en jeu sont  $MnO_4^- / 2 Mn^{2+}$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$

L'équation du titrage est



La présence des ions  $H^+$  indique que la réaction doit se faire en milieu acide. L'eau oxygénée (réactif titré) est le réducteur de cette réaction et l'ion permanganate (réactif titrant) constitue l'oxydant.

La solution de permanganate de potassium est violette et la solution d'eau oxygénée est incolore. À l'équivalence la solution devient rose, il n'y a plus d'eau oxygénée dans le milieu réactionnel pour réagir avec les ions permanganate.

### 3.2. Relation à l'équivalence

2 ions  $MnO_4^-$  réagissent avec 5 molécules de  $H_2O_2$ , c'est comme si 1 ion  $MnO_4^-$  avait réagit avec  $5/2$  molécules de  $H_2O_2$  donc la relation à l'équivalence est :

$$n(H_2O_2) = 5/2 n(MnO_4^-)$$

$$C_{red} V_{red} = 5/2 C_{ox} V_{ox,eq}$$

$$C_{red} = \frac{5 C_{ox} V_{ox,eq}}{2 V_{red}}$$

ox :  $MnO_4^-$   
red :  $H_2O_2$

### 3.3. Le titre d'une eau oxygénée

La réaction de dismutation de l'eau oxygénée est  $2 H_2O_2(aq) = 2 H_2O(l) + O_2(g)$ .

- ◆ Une solution d'eau oxygénée peut être caractérisée par sa concentration molaire en  $H_2O_2$ . C (en  $mol.L^{-1}$ ) exprime la quantité (en mol) de molécules  $H_2O_2$  présentes dans un litre de la solution.

- ◆ On lui associe le titre T exprimé en volumes : T exprime le volume de dioxygène (mesuré en L dans les conditions normales de température et de pression) que peut libérer un litre d'eau oxygénée.

Exemples :

- En pharmacie 1 litre d'eau oxygénée à 10 volumes libère 10 L de  $O_2(g)$ .
- Dans l'industrie 1 litre d'eau oxygénée à 130 volumes libère 130 L de  $O_2(g)$ .

- ◆ On peut montrer que le lien entre la concentration molaire et le titre en volume s'écrit pour 1L d'eau oxygénée :

$$T = V_m \frac{C}{2}$$

avec T : titre (en volumes),  
 $V_m$  le volume molaire d'un gaz ( $L.mol^{-1}$ )  
C : concentration molaire (en  $mol.L^{-1}$ )

Rappel : dans les c.n.t.p. le volume molaire d'un gaz est :  $V_m = 22,4 L.mol^{-1}$ .

## DOSAGE PAR ÉTALONNAGE

### 1. Principe

- **Doser** une espèce chimique c'est déterminer sa concentration dans une solution.
- **Un dosage par étalonnage** consiste à construire une courbe d'étalonnage à partir de la mesure d'une grandeur physique (pH, absorbance...) de plusieurs solutions de concentrations connues. On mesure ensuite cette même propriété pour la solution de concentration inconnue et par lecture graphique, on détermine la concentration.

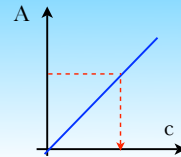
Parmi les méthodes d'étalonnage, on trouve :

### 2. La spectrophotométrie et la loi de Beer-Lambert

- **La loi de Beer-Lambert** donne le lien entre l'absorbance d'une solution et sa concentration à une longueur d'onde donnée :

$$A_\lambda = k \cdot c$$

- ▶  $A_\lambda$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$ , sans unité
- ▶  $k$  coefficient de proportionnalité en  $L \cdot mol^{-1}$
- ▶  $c$  est la concentration molaire du soluté en  $mol \cdot L^{-1}$



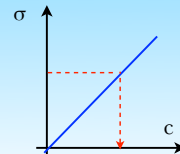
- Chaque soluté peut absorber plus ou moins les radiations à la longueur d'onde utilisée. L'absorbance totale est la somme des absorbances dues aux solutés :  
 $A = A_1 + A_2 + \dots = \sum k_i c_i$ .

### 3. La conductimétrie et la loi de Kohlrausch

- La conductivité d'un ion en solution représente sa capacité à conduire le courant électrique. Elle dépend de la température, de la nature de la solution et de la concentration.

$$\sigma = \lambda \cdot c$$

- ▶  $\sigma$  est la conductivité en  $S \cdot m^{-1}$  (Siemens/m)
- ▶  $\lambda$  la conductivité ionique molaire (qui dépend de la température, c'est le coefficient de proportionnalité) en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
- ▶  $c$  est la concentration molaire du soluté en  $mol \cdot m^{-3}$



- Chaque ion peut participer à la conductivité globale de la solution :

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

C'est la loi de Kohlrausch.