

Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 3 : Dosages par titrage

I. Principe des dosages

1. Définitions
2. Dosages par étalonnage
3. Dosages par titrage

II. Dosages d'une seule espèce par titrage direct

1. Titrages acido-basiques d'un acide ou d'une base forte – Suivis pH-métrique et conductimétrique
2. Titrages acido-basiques d'un acide ou d'une base faible – Suivis pH-métrique et conductimétrique
3. Aspects techniques de la détermination de l'équivalence (suivis pH-métrique et conductimétrique)
4. Limite de détection
5. Titrages acido-basiques par suivi colorimétrique : indicateur de fin de titrage
6. Autres titrages

III. Dosages par titrage acido-basique d'un mélange ou d'une espèce polyacide/base

1. Titrages successifs
2. Titrages simultanés
3. Titration d'un polyacide

IV. Dosages par titrage indirects

Extrait du programme de seconde

Notions	Capacités exigibles
Dosage par étalonnage.	Déterminer la valeur d'une concentration en masse et d'une concentration maximale à partir de résultats expérimentaux. Déterminer la valeur d'une concentration en masse à l'aide d'une gamme d'étalonnage (échelle de teinte ou mesure de masse volumique).

Extrait du programme de première

Notions	Capacités exigibles
Titration avec suivi colorimétrique. Réaction d'oxydo-réduction support du titrage ; changement de réactif limitant au cours du titrage. Définition et repérage de l'équivalence.	Relier qualitativement l'évolution des quantités de matière de réactifs et de produits à l'état final au volume de solution titrante ajoutée. Relier l'équivalence au changement de réactif limitant et à l'introduction des réactifs en proportions stœchiométriques. Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs introduites pour atteindre l'équivalence. Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence d'un titrage mettant en jeu une espèce colorée. Réaliser un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon.

Extrait du programme de terminale

Notions	Capacités exigibles
Titration avec suivi pH-métrique. Titration avec suivi conductimétrique.	Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale. Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse. Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe à l'aide de données sur les conductivités ioniques molaires. Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base. Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Dosages par étalonnage	Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce chimique ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible.
Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pHmétrie, conductimétrie, indicateurs colorés de fin de titrage. Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage dans le cas d'un titrage acido-basique. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Définition : dosage	
Dosages par étalonnage	Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce chimique ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible.
Dosages par titrage Définition : titrage, équivalence	Identifier la réaction support du titrage et repérer l'équivalence Savoir écrire les conditions sur les quantités de matière à l'équivalence d'un titrage et l'exploiter. Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale. Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
Titration conductimétrique : effet de la dilution, notion de conductivité corrigée Titration pH-métrique : allure qualitative, pH à la demi-équivalence, pH à l'équivalence Titration colorimétrique	Suivi conductimétrique : savoir analyser qualitativement l'évolution de la conductivité Suivi pH-métrique : savoir calculer un pH à l'équivalence. Utiliser le pH à l'équivalence pour justifier de la ou des espèce(s) titrées à l'aide d'un diagramme de prédominance. Savoir choisir un indicateur coloré de fin de titrage dans le cas d'un titrage acido-basique. Savoir analyser une courbe de titrage pH-métrique dans le cas de mélange d'acide ou de base et de polyacide ou polybase et exploiter les V_E . Évaluer le caractère successif ou simultané des réactions dans le cas du titrage d'un mélange ou d'un(e) polyacide (polybase) (à l'aide des courbes de distributions simulées ou des pH aux équivalences)
Titration indirecte	Savoir écrire les relations entre quantités de matière lors d'un titrage indirect (en retour ou par excès) : cf. TP

Extraits du rapport de jury du concours AGRO-VETO

Ces remarques concernent l'épreuve d'argumentation et échange, au cours de laquelle un candidat peut avoir à proposer le titrage d'une solution (*en italique des compléments à ces remarques*) :

- Le candidat doit préciser les conditions expérimentales (type de titrage, nature du réactif titrant, parfois choisi parmi plusieurs réactifs disponibles, concentration approximative, sélectivité du titrage...) et les justifier.
- Les différentes méthodes de titrage (direct, indirect, en retour) pouvaient être précisées (par l'examineur) pour cadrer la démarche de résolution. Les candidats ont montré des difficultés à les distinguer.
- Il était possible de s'aider d'une étude structurale et d'une étude de réactivité pour choisir des réactions de titrage cohérentes. Il fallait par ailleurs vérifier rapidement qu'une réaction de titrage était quantitative. Il était donc utile de savoir calculer une constante thermodynamique d'équilibre efficacement (acido-basique, oxydoréduction...).
- Une fois la réaction de titrage identifiée, les candidats pouvaient choisir de décrire une technique expérimentale de détection de l'équivalence.
- Par ailleurs, il était attendu des candidats qu'ils sachent choisir un couple acide/base pour préparer une solution tampon de pH donné. *Les candidats doivent savoir comment préparer une solution tampon : en mélangeant une solution de base forte et une d'acide faible (ou d'acide fort et de base faible).*
- Le tracé de diagrammes (prédominance, distribution, etc.), la simulation de courbes de titrage (pH, conductance, etc.) pouvaient être proposés ou demandés, puis interprétés pour argumenter le choix d'une technique expérimentale. La volonté d'expliquer l'étalonnage d'un appareil de mesure avant son utilisation était une bonne idée lorsque celui-ci était nécessaire.
- En chimie des solutions, il pouvait être intéressant de vérifier si la méthode de titrage utilisée était pertinente (amplitude d'un saut de pH, par exemple). Une autre méthode d'analyse pouvait ensuite être proposée pour améliorer la précision. Les candidats pouvaient demander des simulations de courbes de titrage pour critiquer leur démarche. Les constantes thermodynamiques d'équilibre pouvaient par ailleurs être commentées.

Remarque générale :

L'écriture d'un tableau d'avancement est fortement déconseillée pour exploiter un titrage (il suffit d'utiliser la condition de stœchiométrie respectée à l'équivalence entre les réactifs introduits).

I. Principe des dosages

1. Définitions

Dosage : Un dosage permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon

Dosage par étalonnage : on compare une propriété physique de l'échantillon avec la même propriété physique d'une gamme étalon dont on connaît la concentration

Dosage par titrage : l'espèce à doser intervient dans une réaction qui provoque la modification continue d'une propriété physique mesurable de l'échantillon.

Dosage par titrage acido-basique : la réaction de titrage est une réaction acido-basique

Dosage par titrage rédox : la réaction de titrage est une réaction d'oxydo-réduction

2. Dosages par étalonnage

a. Principe

- Selon l'espèce à doser on détermine la grandeur physique caractéristique à mesurer : absorbance pour les espèces colorées, conductivité pour les espèces ioniques, pouvoir rotatoire pour les espèces chirales (*cf.* chapitre ultérieur).
- On prépare plusieurs solutions étalons dont on mesure la grandeur caractéristique.
- On trace un graphe de cette grandeur en fonction de la concentration que l'on modélise par une droite : la droite d'étalonnage.
- On mesure la grandeur caractéristique de la solution à doser.
- La concentration inconnue est obtenue en s'appuyant sur la droite d'étalonnage, ou en utilisant le coefficient directeur de la droite modélisée.

b. Exemple d'étalonnage spectrophotométrique

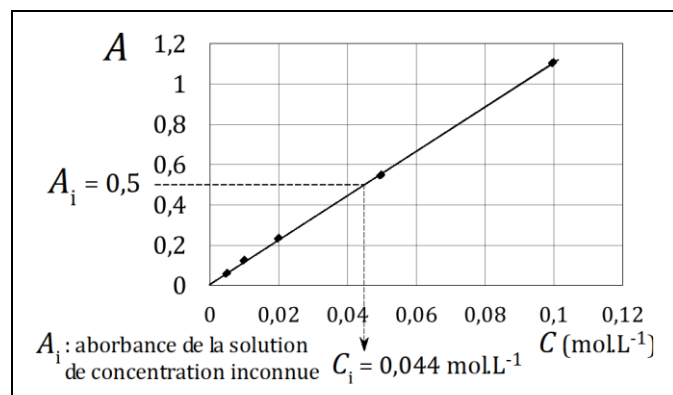


Figure 1 : Étalonage spectrophotométrique des ions Cu^{2+}

On s'appuie sur la loi de Beer-Lambert qui, dans l'exemple, s'écrit :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \ell [\text{Cu}^{2+}]$$

Avec :

$[\text{Cu}^{2+}]$: la concentration en quantité de matière en solution en ions Cu^{2+} , en mol.L^{-1}

ε_{λ} : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ , en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$,

ℓ : longueur de la cuve contenant l'échantillon à analyser, en cm (généralement $\ell = 1 \text{ cm}$)

Remarques :

- On peut écrire la loi en concentration en masse
- Cette loi n'est plus valable pour des solutions trop concentrées (autour de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, concentration limite variable selon l'espèce considérée)

c. Exemple d'étalonnage conductimétrique

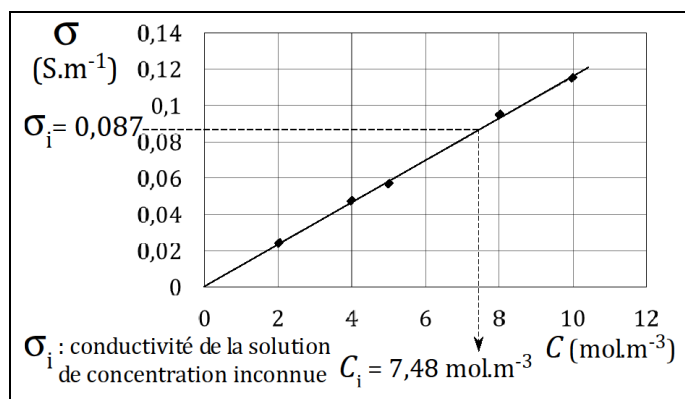


Figure 2 : Étalonnage conductimétrique de $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ d'un sérum physiologique

On s'appuie sur la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [A_i]$$

σ : conductivité de la solution, en S.m^{-1} (S pour Siemens)

λ_i^0 : conductivité molaire ionique limite de l'ion A_i , exprimée en $\text{S.mol}^{-1}.\text{m}^2$

$[A_i]$: concentration de l'ion A_i , exprimée en mol.m^{-3} .

Ce qui donne ici : $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^0 [\text{Na}^+]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$

Or : $[\text{Na}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = c(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) c(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$$

Remarque : cette loi n'est plus valable pour des solutions trop concentrées (autour de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

3. Dosages par titrage

a. Définitions

L'espèce à doser dans la solution est appelée **espèce titrée (notée A)**. On introduit progressivement dans cette solution, une solution contenant une autre espèce chimique, appelée **espèce titrante (notée T)**, qui va réagir avec l'espèce titrée, selon une équation de réaction de titrage : $\alpha_A A + \alpha_T T \rightarrow \text{produits}$

b. Critères des réactions de titrage

Une réaction de titrage doit :

- **être rapide** : il ne faut pas avoir à attendre trop longtemps entre chaque ajout de solution titrante pour que l'équilibre thermodynamique soit établi
- **être quasi-quantitatif** : donc de constante thermodynamique d'équilibre K° très élevée (on se fixe souvent une limite de $K^\circ > 10^4$ mais c'est assez arbitraire)
- **être unique** : une seule réaction doit se produire, modélisée par une équation de réaction de **stœchiométrie connue** (cependant on rencontrera des situations de réactions de titrage simultanées)
- **permettre le repérage de l'équivalence**

Remarque : dans le cas des titrages acido-basiques on effectuera donc toujours le titrage par une base forte ou un acide fort afin que la réaction soit quantitative (pour avoir la plus grande constante d'équilibre possible).

c. Notion d'équivalence**Définition et condition à l'équivalence :****d. Comment repérer l'équivalence**

Pour repérer l'équivalence d'un titrage il faut :

- suivre une propriété physique modifiée tout au long du titrage
- que cette propriété physique subisse une variation visible au moment de l'équivalence

Propriétés physiques suivies classiquement :

- **suivi colorimétrique** : on introduit un indicateur coloré de fin de titrage dans la solution qui a la particularité de changer de couleur au moment de l'équivalence.
- **suivi conductimétrique** : s'il y a des espèces ioniques qui interviennent dans l'équation de la réaction de titrage alors la conductivité (σ) de la solution évolue. Au moment de l'équivalence il y a une rupture de pente de la courbe σ en fonction de V_{titrant} .
- **suivi pH-métrique** : pour les titrages acido-basiques on peut suivre le pH de la solution lors du titrage. Au moment de l'équivalence le pH évolue brutalement (saut de pH).

e. Matériel

Selon le type de suivi, le matériel pourra être différent, mais dans chaque cas le matériel de mesure des volumes est le même, matériel le plus précis possible :

- le volume de la solution titrante est mesuré grâce à une **burette graduée**
- le volume de la solution à titrer est mesuré grâce à une **pipette jaugée**

Suivi pH-métrique :

Il est nécessaire d'introduire une ou deux électrodes dans la solution à titrer : on utilise donc un bécher.

La mesure du pH est une mesure de différence de potentiel nécessitant donc deux électrodes (ou une combinée) :

- **L'électrode de référence**, son potentiel est fixé par l'utilisation d'un couple oxydant-réducteur dans des conditions contrôlées (par exemple l'électrode au calomel, saturée en chlorure de potassium),
- L'autre électrode est spécifique aux ions $H^+(aq)$, **l'électrode de verre**, son potentiel est une fonction quasiment affine de la différence de pH entre la solution étudiée et la solution à l'intérieur de l'électrode.

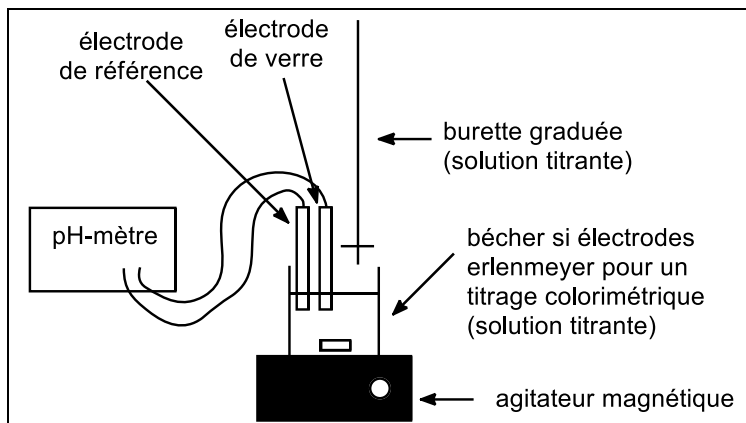


Figure 3 : Montage lors d'un suivi pH-métrique

Le pH-mètre mesure la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes et affiche le pH de la solution. Un étalonnage est nécessaire si l'on souhaite une valeur précise du pH : il permet à l'appareil de connaître la relation entre la différence de potentiel qu'il mesure et le pH de la solution (*cf.* fiche technique en TP).

Remarque : dans le cadre d'un titrage, lorsque seule l'évolution du pH est utile l'étalonnage n'est pas nécessaire.

Suivi conductimétrique :

Il est nécessaire d'introduire une électrode dans la solution à titrer : on utilise donc un bécher.

La mesure de la conductivité de la solution s'effectue grâce à une **cellule conductimétrique** constitué de deux plaques de platine parallèle. L'appareil mesure la conductance G de la solution, liée à la conductivité de la solution via une constante appelée constante de cellule. Un étalonnage est nécessaire si l'on souhaite une valeur précise de la conductivité (*cf.* fiche technique en TP).

Remarque : dans le cadre d'un titrage, lorsque seule l'évolution de la conductivité est utile l'étalonnage n'est pas nécessaire.

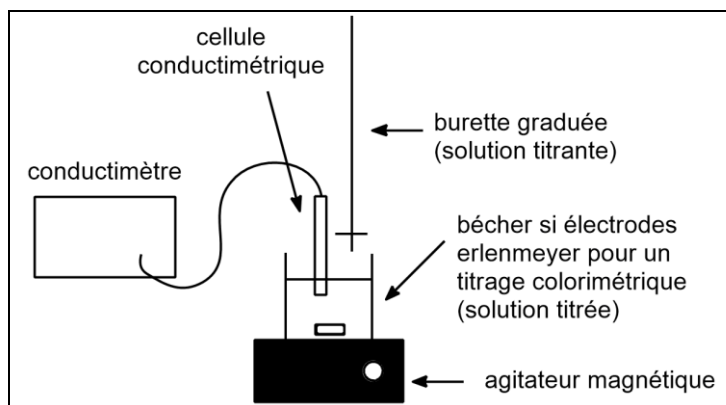


Figure 4 : Montage lors d'un suivi conductimétrique

Suivi colorimétrique :

Puisqu'il n'est pas nécessaire d'introduire une électrode dans la solution à titrer on utilise un erlenmeyer : récipient permettant d'éviter les projections.

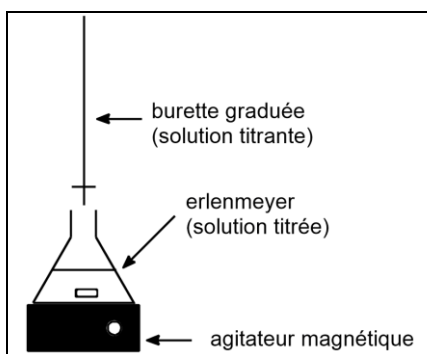


Figure 5 : Montage lors d'un suivi colorimétrique

II. Dosages d'une seule espèce par titrage direct

1. Titrages acido-basiques d'un acide ou d'une base forte – Suivis pH-métrique et conductimétrique

a. Exemple du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par la soude (acide fort par une base forte)

Protocole : on titre $V_a = 10,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration c_a inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_b = 0,100$ mol.L⁻¹. On note V_b le volume de solution titrante ajoutée.

L'équation du titrage est la suivante :

Analyse du suivi pH-métrique (courbes simulées) :

La figure 6 donne la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$, les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes en ions H_3O^+ et HO^- .

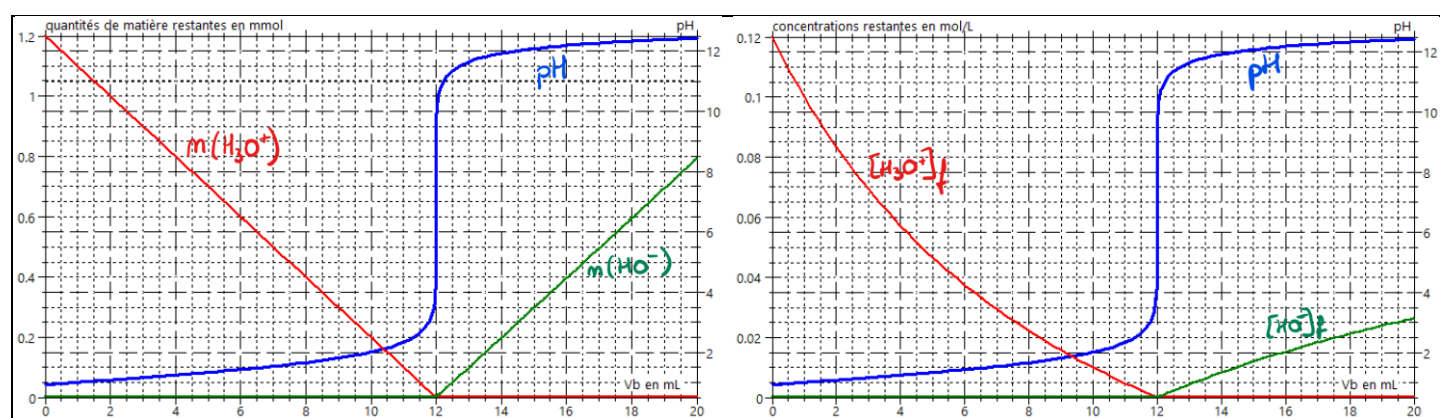


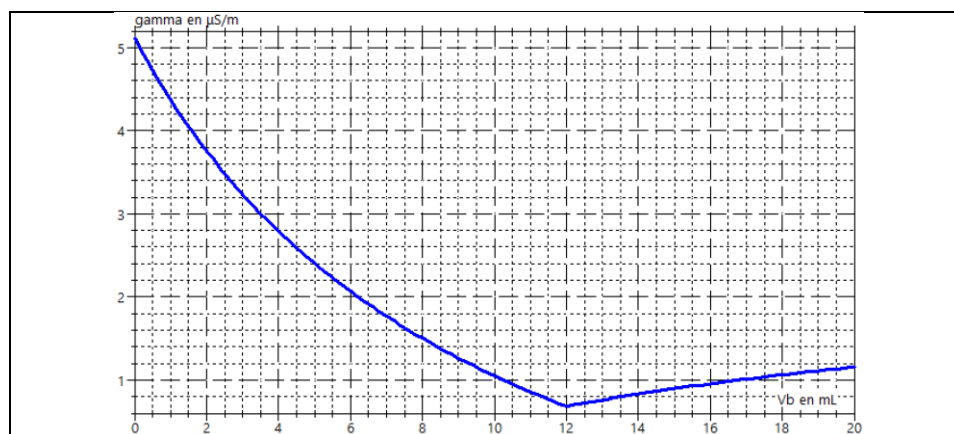
Figure 6 : Titrage d'un acide fort par une base forte par suivi pH-métrique

Evolution des quantités de matière et des concentrations restantes en solution au cours du titrage (en considérant la réaction de titrage quantitative) :

Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

Analyse de la courbe de pH :**Exploitation de l'équivalence****Analyse du suivi conductimétrique (courbe simulée) :****Figure 7 : Suivi conductimétrique d'un titrage d'un acide fort par une base forte**

Conductivité molaire ionique limite des ions intervenant :

ion	λ° ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	35,0
Na^+	5,01
HO^-	19,9
Cl^-	7,63

Donnons, l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en ions (*cf.* fiche technique) :

Analyse qualitative de l'évolution de σ au cours du titrage :

Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

b. Exemple du titrage d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique (base forte par un acide fort)

Protocole : on titre $V_a = 10,0$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration c_b inconnue par une solution d'acide chlorhydrique de sodium à la concentration $c_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en effectuant un suivi conductimétrique. On note V_a le volume de solution titrante ajoutée.

L'équation du titrage est la suivante :

Analyse du suivi pH-métrique (courbes simulées) :

La figure 8 donne la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$, les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes en ions les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes en ions H_3O^+ et HO^- .

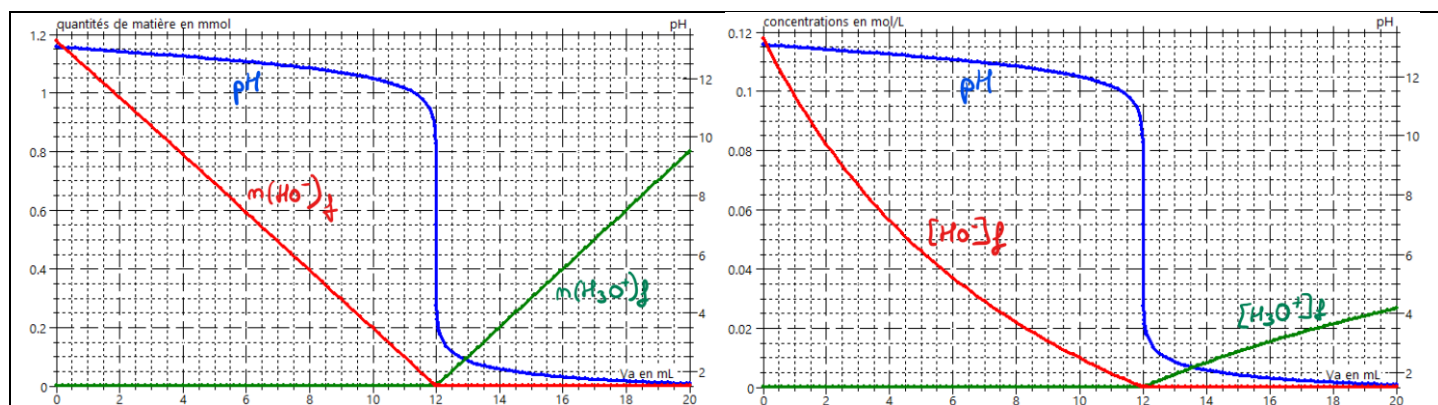


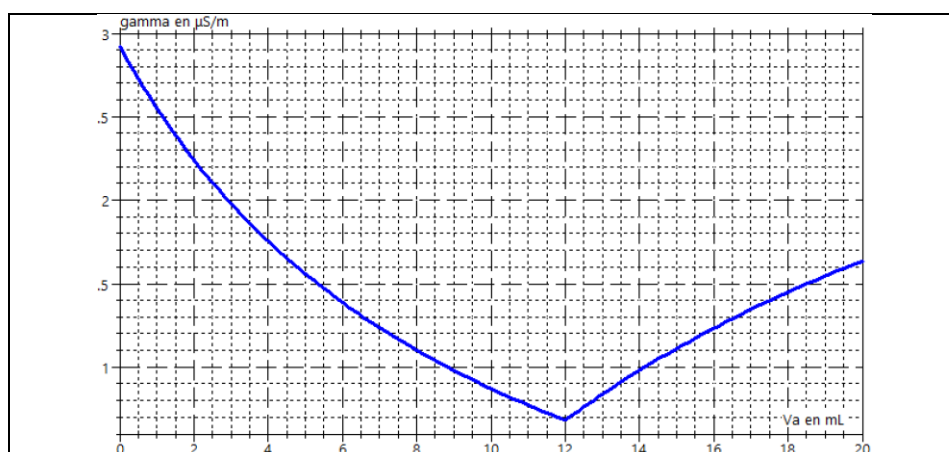
Figure 8 : Titrage d'un acide fort par une base forte par suivi pH-métrique

Evolution des quantités de matière et des concentrations restantes en solution au cours du titrage (en considérant la réaction de titrage quantitative) :

Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

Analyse de la courbe de pH :**Exploitation de l'équivalence****Analyse du suivi conductimétrique (courbe simulée) :****Figure 9 : Suivi conductimétrique d'un titrage d'une base forte par un acide fort**

Conductivité molaire ionique limite des ions intervenant :

ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0
Na ⁺	5,01
HO ⁻	19,9
Cl ⁻	7,63

Donnons, l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en ions (*cf.* fiche technique) :

Analyse qualitative de l'évolution de σ au cours du titrage :

Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

2. Titrages acido-basiques d'un acide ou d'une base faible – Suivis pH-métrique et conductimétrique

a. Exemple du titrage d'une solution d'acide éthanóïque par la soude (acide faible par une base forte)

Protocole : On titre $V_a = 10,0$ mL d'une solution d'acide éthanóïque à la concentration c_a inconnue par un volume V_b d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_b = 0,10$ mol. L⁻¹

L'équation du titrage est la suivante :

Analyse du suivi pH-métrique (courbes simulées) :

La figure 10 donne la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$, les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes en ions les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes ou formées en CH_3COOH , CH_3COO^- et HO^- .

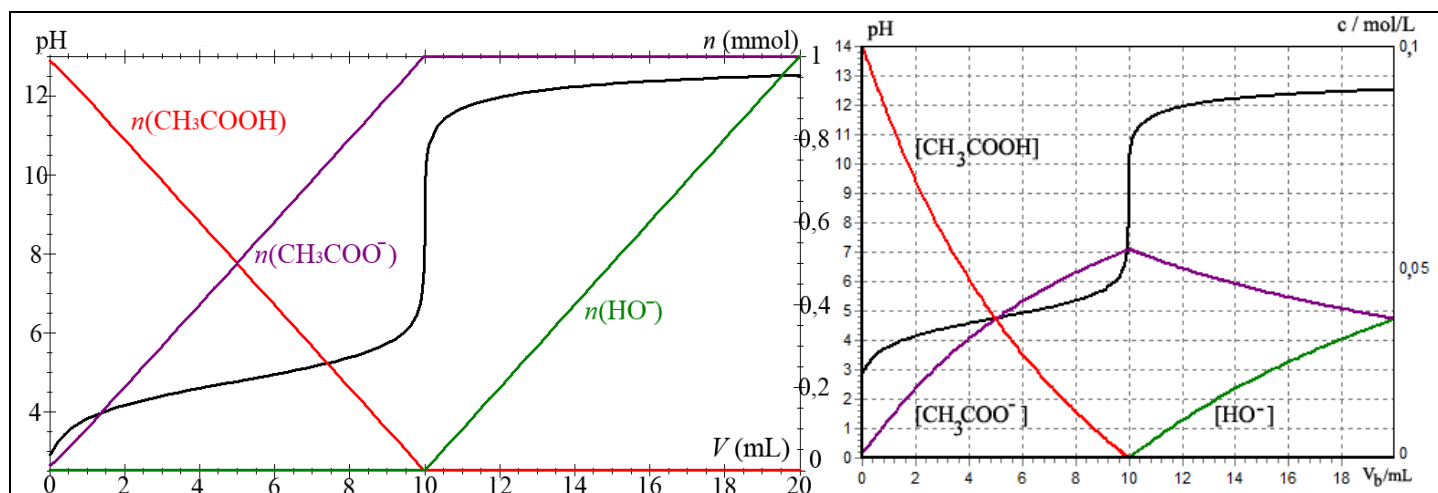


Figure 10 : Titrage d'un acide faible par une base forte par suivi pH-métrique

Evolution des quantités de matière et des concentrations restantes en solution au cours du titrage (en considérant la réaction de titrage quantitative) :

Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

Analyse de la courbe de pH :**Exploitation de l'équivalence :**

Comment prédire le pH à l'équivalence précisément :

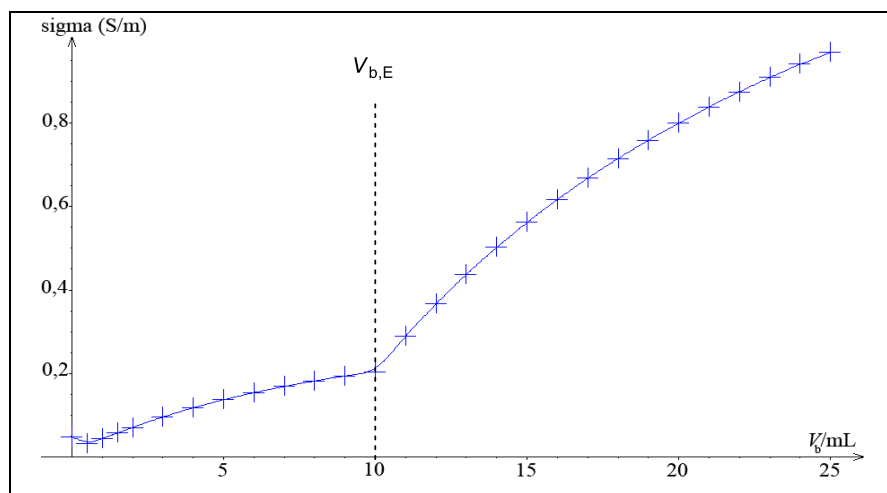
Analyse du suivi conductimétrique (courbe simulée) :

Figure 11 : Suivi conductimétrique d'un titrage d'un acide faible par une base forte

Conductivité molaire ionique limite des ions intervenant :

ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0
Na ⁺	5,01
HO ⁻	19,9
CH ₃ COO ⁻	4,09

Donnons, l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en ions (*cf.* fiche technique) :

Analyse qualitative de l'évolution de σ au cours du titrage :

Avant l'équivalence :

Après l'équivalence :



Attention à ne pas généraliser les conclusions des exemples en conductimétrie car les conductivités dépendent des ions considérées. De plus ici le titré est une molécule, alors qu'il peut très bien être ionique pour un autre titrage d'acide faible (ex. l'ion ammonium NH₄⁺)

b. Exemple du titrage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique (base faible par un acide fort)

Protocole : On titre $V_a = 10,0$ mL d'une solution d'ammoniac à la concentration c_b inconnue par un volume V_a d'une solution d'acide chlorhydrique la concentration $c_a = 0,10$ mol. L⁻¹

L'équation du titrage est la suivante :

Analyse du suivi pH-métrique (courbes simulées) :

La figure 12 donne la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_b)$, les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes en ions les courbes de quantités de matières ou concentrations restantes ou formées en NH_3 , NH_4^+ et H_3O^+ .

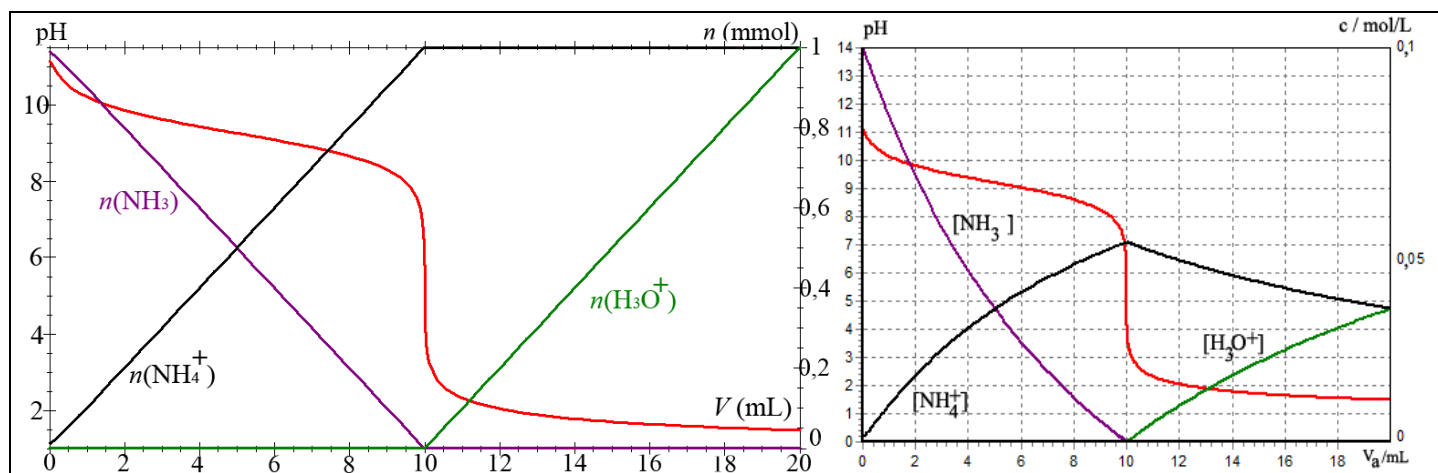


Figure 12 : Titrage d'une base faible par un acide fort par suivi pH-métrique

Evolution des quantités de matière et des concentrations restantes en solution au cours du titrage (en considérant la réaction de titrage quantitative) :

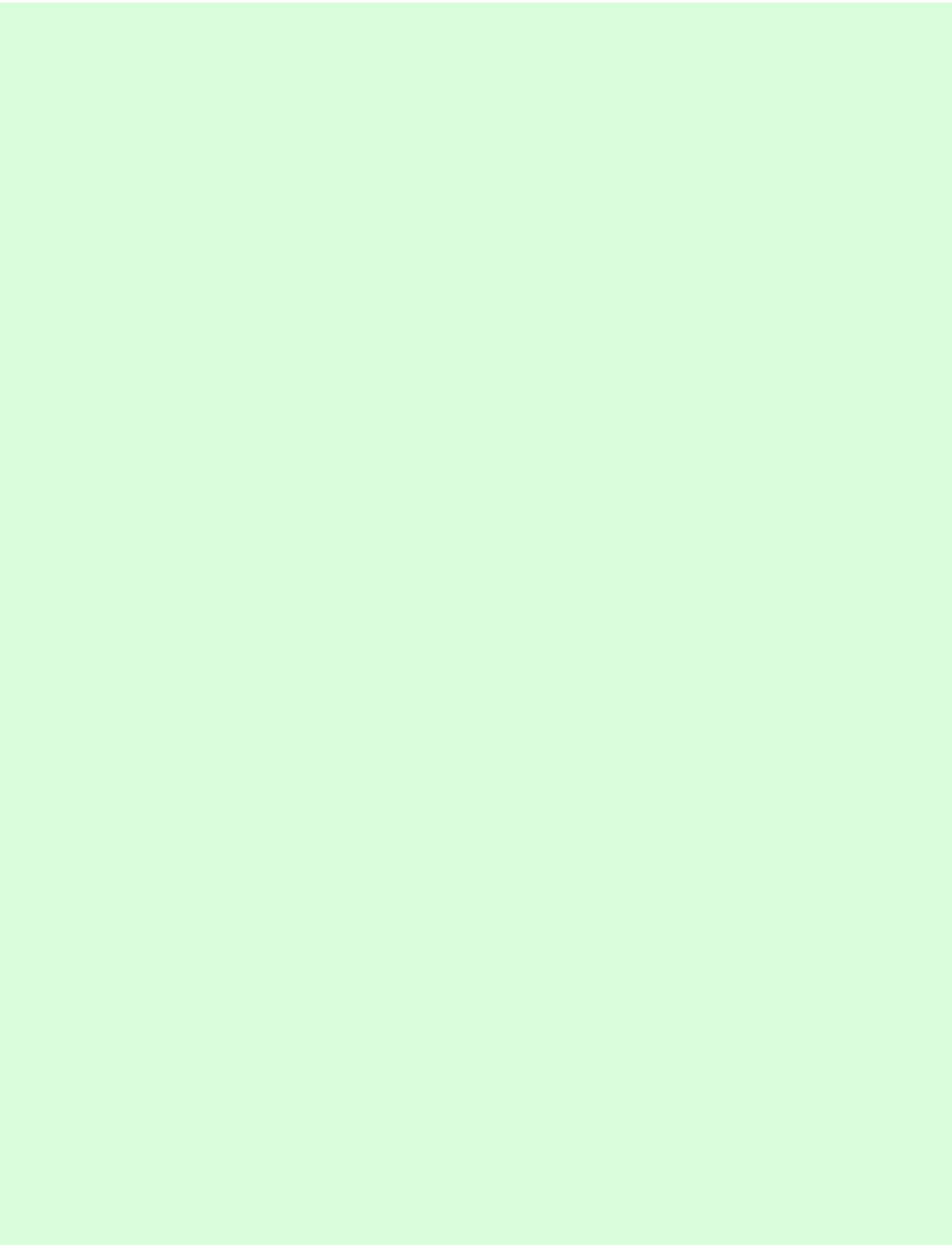
Avant l'équivalence :

À l'équivalence :

Après l'équivalence :

Analyse de la courbe de pH :**Exploitation de l'équivalence :**

Comment prédire le pH à l'équivalence précisément :



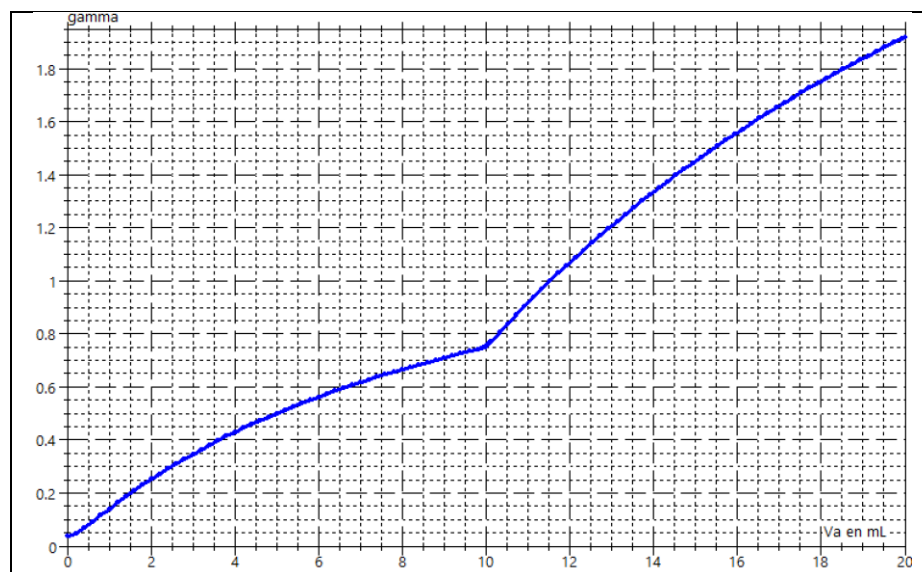
Analyse du suivi conductimétrique (courbe simulée) :

Figure 13 : Suivi conductimétrique d'un titrage d'une base faible par un acide fort

Conductivité molaire ionique limite des ions intervenant :

ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0
HO ⁻	19,9
NH ₄ ⁺	7,35
Cl ⁻	7,63

Donnons, l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en ions (*cf.* fiche technique) :

Analyse qualitative de l'évolution de σ au cours du titrage :

Avant l'équivalence :

Après l'équivalence :

3. Aspects techniques de la détermination de l'équivalence (suivis pH-métrie et conductimétrie)

a. Repérage de l'équivalence lors d'un titrage pH-métrie

- **Méthode des tangentes :** On trace deux tangentes parallèles à la courbe de pH. Si on trace une droite équidistante de ces deux droites, son intersection avec la courbe de pH correspondra à l'équivalence.

Cette méthode est valable uniquement si la courbe admet le point d'équivalence comme centre de symétrie. En toute rigueur seuls les titrages des acides forts et des bases fortes donnent des courbes symétriques et seulement si la dilution est négligeable.

Mais si la courbe n'est pas parfaitement symétrique l'erreur commise est généralement très faible.

- **Méthode de la courbe dérivée :** Le point d'équivalence est un point d'inflexion de la courbe $\text{pH} = f(V)$: point pour lequel le sens d'évolution de la dérivée s'inverse, avant l'équivalence la dérivée est croissante (ou décroissante), après l'équivalence la dérivée est décroissante (ou croissante).

Le point d'équivalence est donc un maximum (ou un minimum) pour la dérivée première de $\text{pH} = f(V)$.

Cette méthode est toujours rigoureusement valable, mais nécessite un grand nombre de mesures autour de l'équivalence pour être précise !

- **Méthode « à l'œil » :** quand le saut de pH est très marqué il est souvent inutile d'avoir recours aux deux méthodes précédentes, une analyse visuelle rapide donne une aussi bonne précision (voire meilleure).

Remarque importante :

b. Repérage de l'équivalence lors d'un titrage conductimétrique

Comment repérer l'équivalence :

L'équivalence du titrage est repérée par la **rupture de pente** dans l'évolution de la conductivité de la solution. Il est inutile de resserrer les mesures autour de l'équivalence.



Attention cependant, l'évolution de la conductivité n'est pas affine. En effet les quantités de matière évoluent de manière linéaire avec le volume, mais la conductivité n'évolue pas de manière linéaire : il y a une légère diminution due à la **dilution progressive** de la solution au cours du titrage : le volume de la solution ($V_{\text{titré}} + V_{\text{titrant}}$) augmente au fur et à mesure du titrage.

Exemple sur le titrage d'un acide fort par une base forte avant l'équivalence :

$$\sigma_{\text{av}} = \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{n(\text{Na}^+)_{\text{introduit}}}{V_a + V_b} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{introduit}}}{V_a + V_b} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}}}{V_a + V_b}$$

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{introduit}} = c_a V_a \quad \text{et} \quad n(\text{Na}^+)_{\text{introduit}} = c_b V_b$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduit}} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ayant réagit}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduit}} - n(\text{HO}^-)_{\text{introduit}}$$

$$\sigma_{\text{av}} = \lambda^0(\text{Na}^+) \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} + \lambda^0(\text{Cl}^-) \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} + \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b}$$

L'expression de la conductivité ne peut pas s'écrire sous la forme $\sigma = a \times V_b + b$, avec a et b constantes, car même si on essaie de linéariser l'expression a et b dépendent de V_b : a et b font apparaître $V_a + V_b$ au dénominateur.

$$\sigma_{\text{av}} = \frac{\lambda^0(\text{Na}^+) - \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_a + V_b} c_b V_b + \frac{\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)}{V_a + V_b} c_a V_a$$

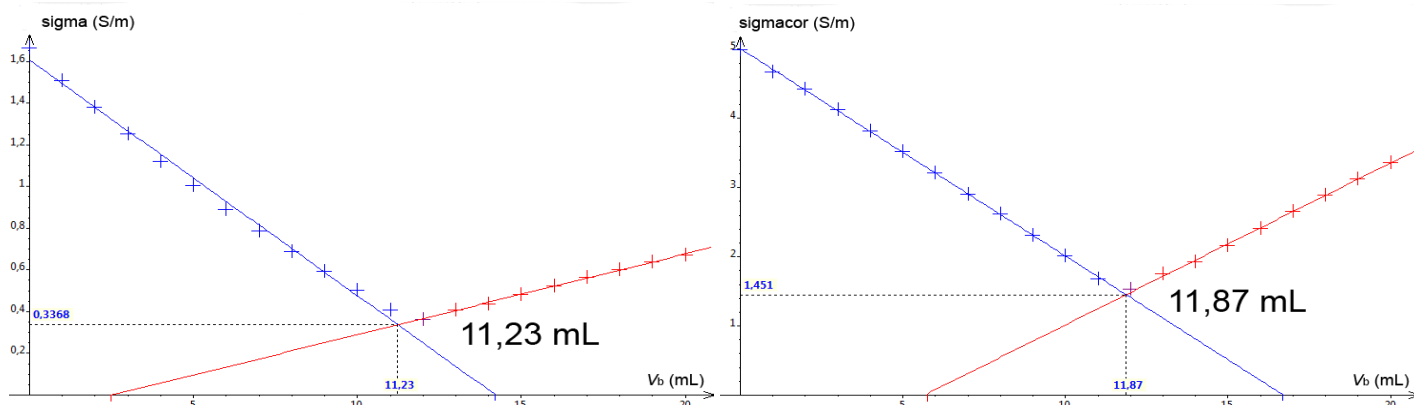
Expérimentalement, on obtiendra donc pas des portions de droite : le phénomène de dilution est responsable

Il y a donc deux techniques pour obtenir des portions de droites et repérer ainsi plus facilement l'équivalence :

- **Méthode approximative :**- **Méthode rigoureuse :**

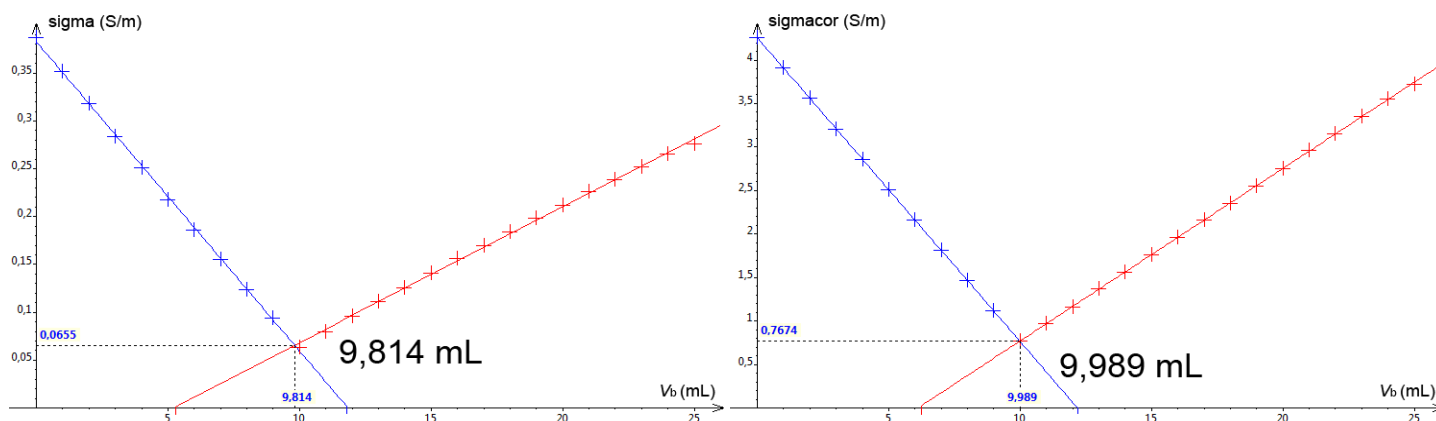
Dans les deux cas, on effectue les deux modélisations affines avant et après l'équivalence, le volume équivalent se lit à l'intersection des deux droites.

Remarque : pour des volumes proches de l'équivalence le modèle linéaire peut ne pas être validé (certaines approximations dans le raisonnement ne sont plus négligeable), dans ce cas on ne prendra pas en compte ces points dans les modèles.

Exemple expérimental 1 : graphes obtenus dans le cas où la dilution n'est pas négligeable :

$$V_{E,\text{non corrigé}} = 11,2 \text{ mL} \text{ et } V_{E,\text{corrigé}} = 11,9 \text{ mL} \Rightarrow 5,9 \% \text{ d'erreur}$$

Conclusion : si vous ne tracez pas la conductivité corrigée et que la dilution n'est pas négligeable, il ne faut surtout pas chercher le volume équivalent en modélisant le graphe par deux portions de droite.

Exemple expérimental 2 : graphes obtenus dans le cas où la dilution est négligeable:

$$V_{E,\text{non corrigé}} = 9,8 \text{ mL} \text{ et } V_{E,\text{corrigé}} = 10,0 \text{ mL} \Rightarrow 2,0 \% \text{ d'erreur}$$

Conclusion : si vous ne tracez pas la conductivité corrigée mais que la dilution est négligeable, déterminer le volume équivalent en modélisant le graphe par deux portions de droite, une légère erreur est commise.

4. Limite de détection

A retenir :

5. Titrages acido-basiques par suivi colorimétrique : indicateur de fin de titrage

a. Définition

Définitions :

Indicateur coloré de fin de titrage : espèce que l'on introduit dans la solution à titrer et qui a la particularité de changer de couleur au moment de l'équivalence.

Indicateur coloré des titrages acido-basiques : couple acide-base, dont les formes acide et basique sont de couleurs différentes

b. Titrages acido-basiques : choix de l'indicateur coloré acido-basiques

En pratique les indicateurs colorés acido-basiques sont des molécules ou ions organiques, comportant de nombreuses insaturations. On peut tracer le diagramme de prédominance des couleurs de ce couple (figure 14)

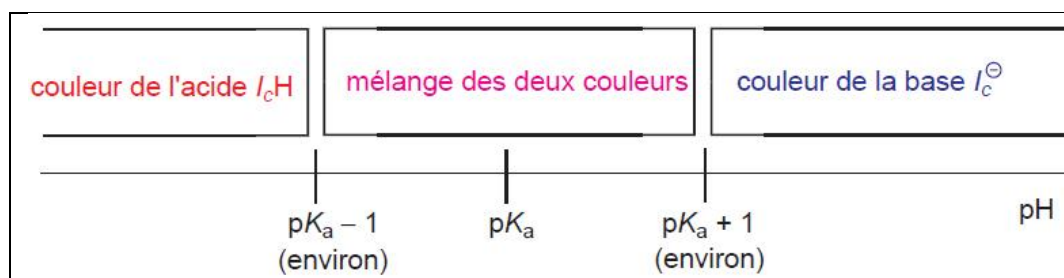


Figure 14 : Diagramme de prédominance des espèces d'un couple acide-base en fonction du pH

Il n'y a pas coïncidence exacte avec le diagramme de prédominance des espèces acide-base, car en pratique il faut aussi tenir compte de « l'intensité » des couleurs de chaque élément du couple acide-base (c'est-à-dire du coefficient d'absorption molaire).

Quelques exemples d'indicateur colorés sont donnés dans le tableau 1.

nom	couleur de l'acide I_cH	zone de virage	couleur de la base I_c^-	pK_a du couple I_cH/I_c^-
hélianthine (ou méthylorange)	rouge	3,1 – 4,4	jaune orangé	3,46
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,2 – 7,6	bleu	7,10
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose	9,4

Tableau 1 : Quelques indicateurs colorés acido-basiques

On peut par exemple présenter (figure 15) les formules topologiques de l'hélianthine dans ces deux formes acide et basique.

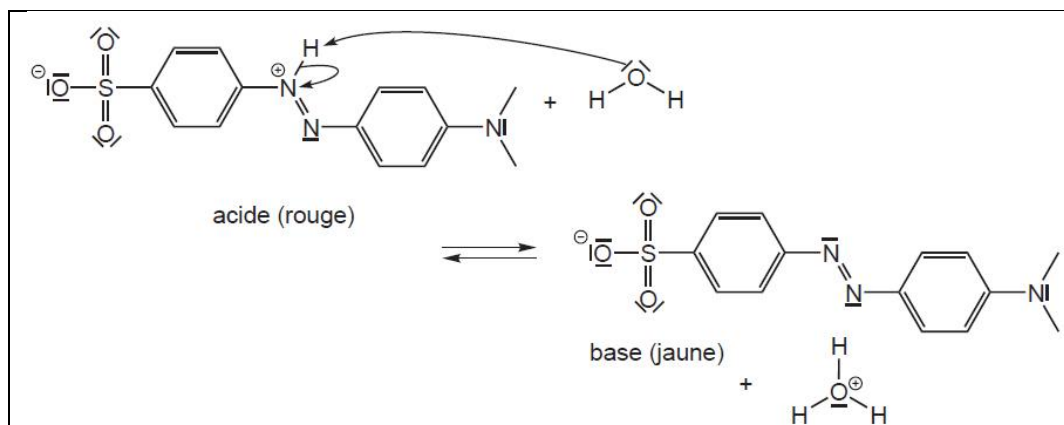


Figure 15 : Formes acide et basique de l'hélianthine

En utilisant les propriétés optiques de l'indicateur coloré et le fait que la variation de pH est grande au voisinage du volume équivalent, on peut réaliser un titrage colorimétrique.

Conditions pour choisir un indicateur coloré :

Exemple :

Voici une simulation d'une courbe de titrage d'une base de $pK_a = 9,2$ ($c_b = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$, $V_b = 10,0 \text{ mL}$) par une solution d'acide chlorhydrique ($c_a = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH à l'équivalence est autour de 6,1.

On teste comme indicateur coloré le rouge de chlorophénol (4,8 – 6,4) et le rouge de bromophénol (5,2 – 6,8).

Les zones de virage des deux indicateurs colorés incluent bien le pH à l'équivalence. Mais, en reportant les zones de virage sur la simulation on peut identifier le volume nécessaire pour balayer toute la zone de virage : l'incertitude est plus faible dans le cas du rouge de bromophénol. Le titrage sera réalisé à la goutte près.

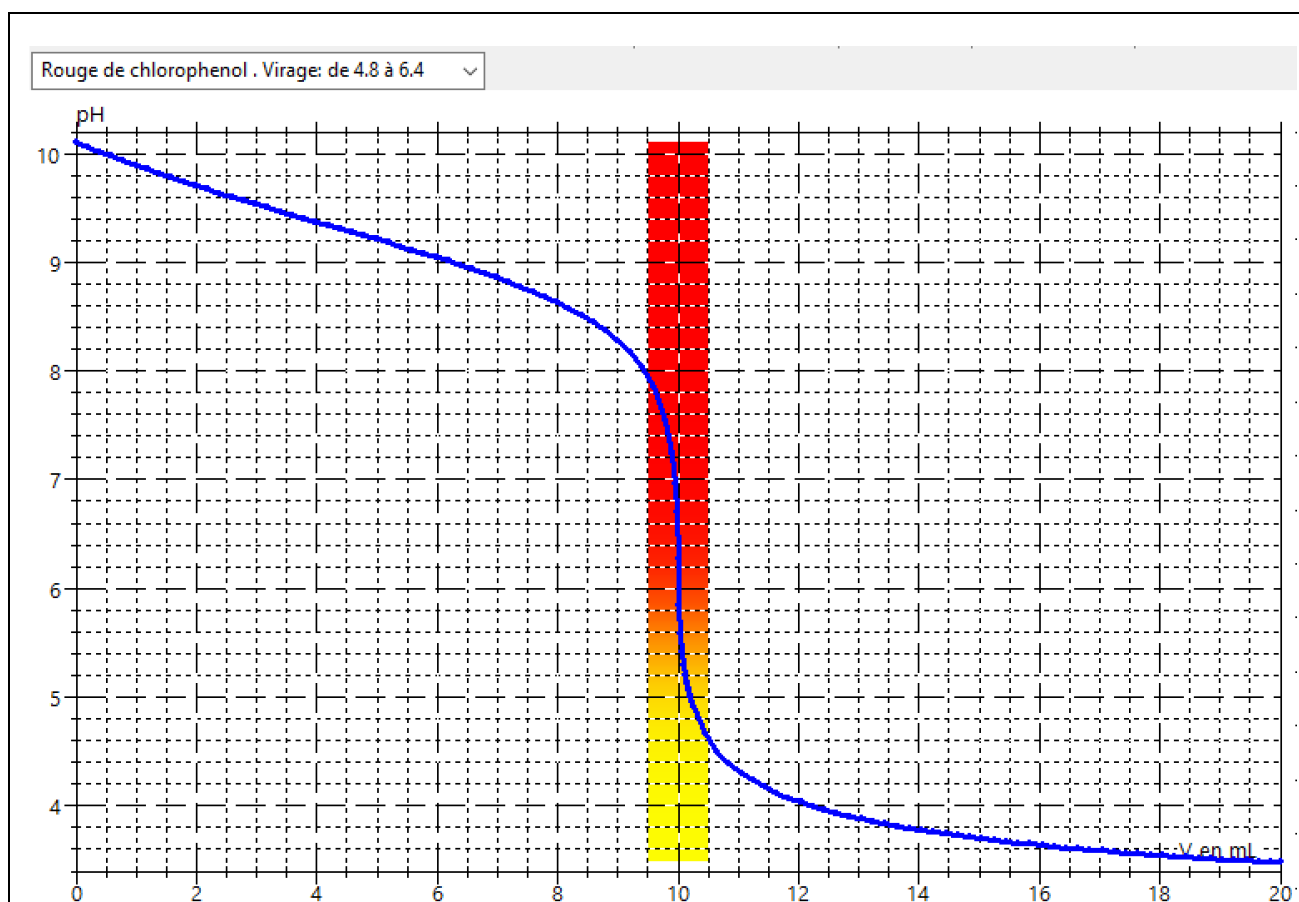


Figure 16 : Incertitudes sur la lecture du volume équivalent à l'aide d'indicateurs colorés

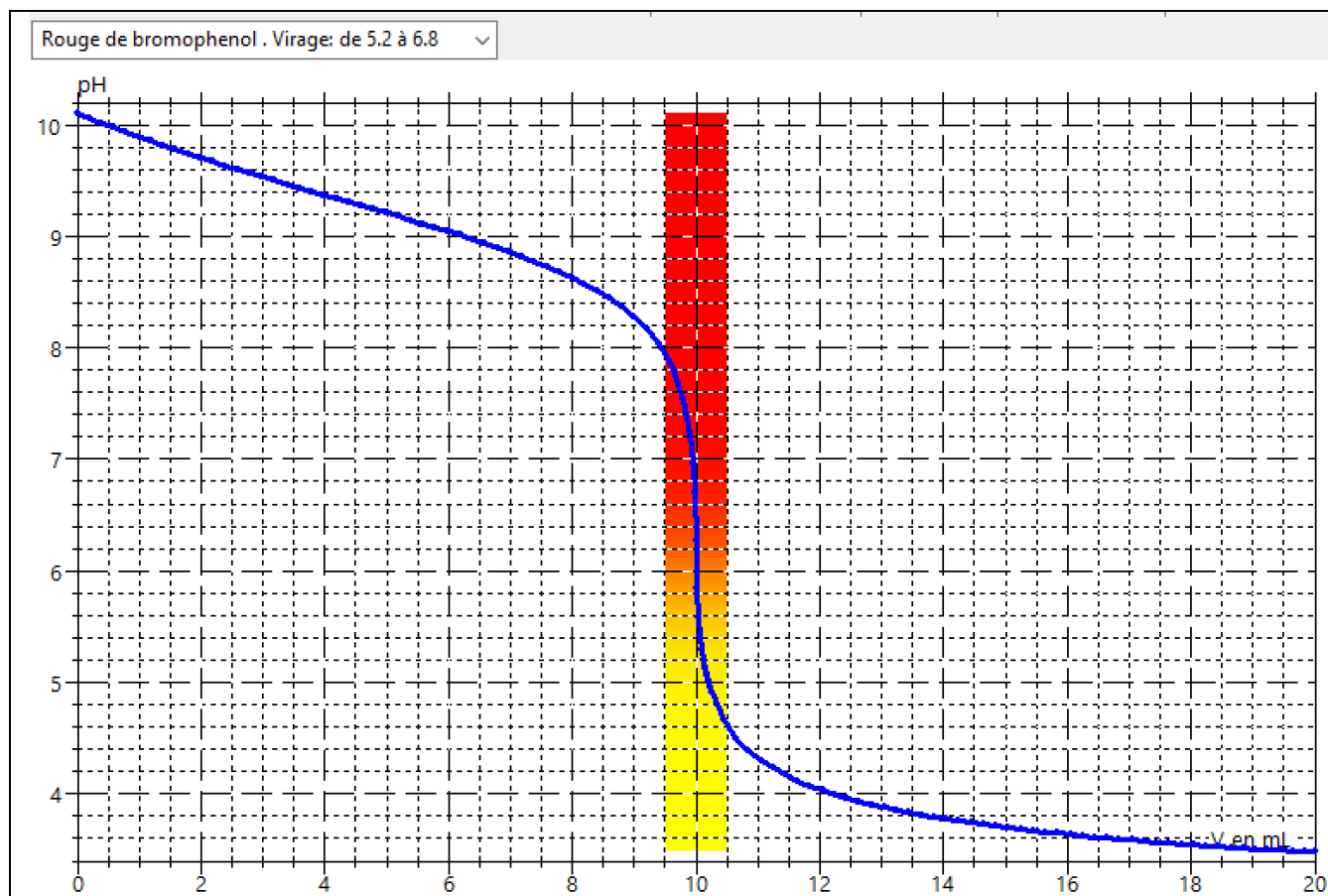


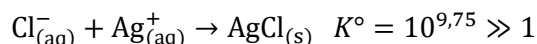
Figure 17 : Incertitudes sur la lecture du volume équivalent à l'aide d'indicateurs colorés

6. Autres titrages

a. Exemple du titrage des ions chlorure par précipitation

Protocole : on titre $V_{\text{lait dilué}} = 4,0 \text{ mL}$ de lait dilué 4 fois de concentration en ions Cl^- notée c_{Cl^-} , à laquelle on a ajouté 200 mL d'eau distillée, par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) de concentration $c_{\text{AgNO}_3} = 0,010 \text{ mol. L}^{-1}$, en effectuant un suivi conductimétrique. On note V le volume de solution titrante ajoutée.

L'équation du titrage est la suivante :



À l'équivalence : $n_{\text{Cl}^-} \text{ introduit, initialement} = n_{\text{Ag}^+} \text{ introduit à l'équivalence}$

$$\Leftrightarrow c_{\text{Cl}^-} V_{\text{lait dilué}} = c_{\text{AgNO}_3} V_E \Rightarrow c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_E}{V_{\text{lait dilué}}}$$

$$\text{Ici : } c_{\text{Cl}^-} = \frac{0,010 \times 8,5}{4,0} = 0,021 \text{ mol. L}^{-1}$$

La figure 18 donne la courbe de titrage $\sigma = f(V_b)$.

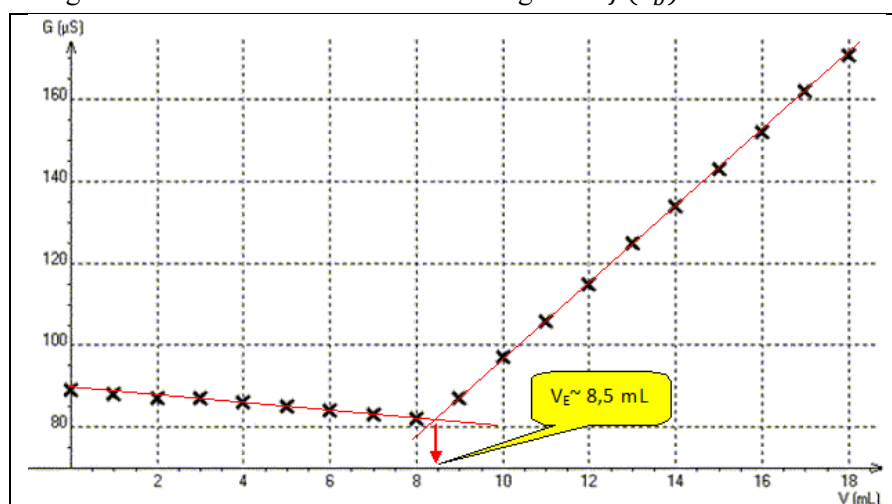


Figure 18 : Suivi conductimétrique du titrage par précipitation

Conductivité ionique molaire limite des ions intervenant :

ion	$\lambda^\circ \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$
Cl^-	7,63
NO_3^-	7,14
Ag^+	6,19

Donnons, l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en ions :

$$\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ag}^+}^\circ [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-}^\circ [\text{NO}_3^-]$$

Analyse qualitative de l'évolution de σ au cours du titrage :

- $0 < V < V_E$: le réactif limitant est l'ion Ag^+ (la quantité introduite est donc entièrement consommée)

La conductivité diminue car l'ajout de n moles de réactif titrant fait disparaître n moles de Cl^- et introduit n moles de NO_3^- : $n(\text{Cl}^-) \searrow$, $n(\text{NO}_3^-) \nearrow$. Comme la conductivité ionique molaire des ions NO_3^- est plus faible que celle des ions Cl^- , la conductivité diminue

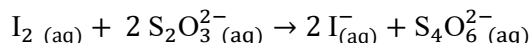
- $V > V_E$: le réactif limitant est l'ion Cl^- (la quantité introduite a donc été entièrement consommée)

L'ajout de n moles de réactif titrant introduit n moles de NO_3^- et n moles de Ag^+ qui ne réagit plus : $n(\text{NO}_3^-) \nearrow$, $n(\text{Ag}^+) \nearrow$. La conductivité augmente plus fortement que précédemment car les deux effets se cumulent

b. Exemples de titrages rédox colorimétrique

De nombreux titrages rédox peuvent être suivi de manière colorimétrique car une des espèces mises en jeu est colorée.

Exemple 1 : titrage du diiode (I_2) par les ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) (cf. prochain TP)

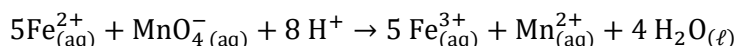


Le diiode en solution aqueuse est brun, toutes les autres espèces sont incolores. A l'équivalence, disparaît la dernière molécule de diiode : la solution passe progressivement du brun à l'incolore. Pour mieux mettre en évidence le changement de couleur on introduit quand même un indicateur coloré de fin de titrage : l'empois d'amidon ou le thiodène qui prend une coloration bleu-brune à la moindre trace de diiode.

A l'équivalence on peut écrire :

$$n_{I_2, \text{ introduit initialement}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}, \text{ introduit à l'équivalence}}}{2}$$

Exemple 2 : titrage des ions fer (II) par les ions permanganate (MnO_4^-) en milieu acide



Les ions permanganate sont violets, les ions fer (III) très légèrement jaunes, les autres sont incolores. Avant l'équivalence les ions permanganate étant limitant, ils sont entièrement consommés : la coloration du titrant ne persiste pas dans la solution et la solution prend une légère coloration jaune (quasi invisible). Juste après l'équivalence, les ions permanganate sont en excès : une coloration violette va persister.

A l'équivalence on peut écrire :

$$\frac{n_{Fe^{2+}, \text{ introduit initialement}}}{5} = n_{MnO_4^-, \text{ introduit à l'équivalence}}$$

III. Dosages par titrage acido-basique d'un mélange ou d'une espèce polyacide/base

Il est possible de titrer des mélanges d'espèces acides ou basiques. Les réactions de titrages pourront avoir lieu successivement ou simultanément. A notre niveau il ne s'agira pas de prévoir le caractère simultané ou non de ces réactions, mais de comprendre d'après les résultats expérimentaux ou des simulations comme s'est déroulé le titrage.

1. Titrages successifs

On cherche à titrer une solution contenant de l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) à la concentration c_a et des ions ammonium ($pK_a = 9,2$) à la concentration c_a' par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Traçons une échelle de pK_a pour comprendre la problématique.

Et analysons des courbes simulées sur le logiciel dozzaqueux. La figure 19 représente la courbe de pH ainsi que les courbes de concentration de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]$.

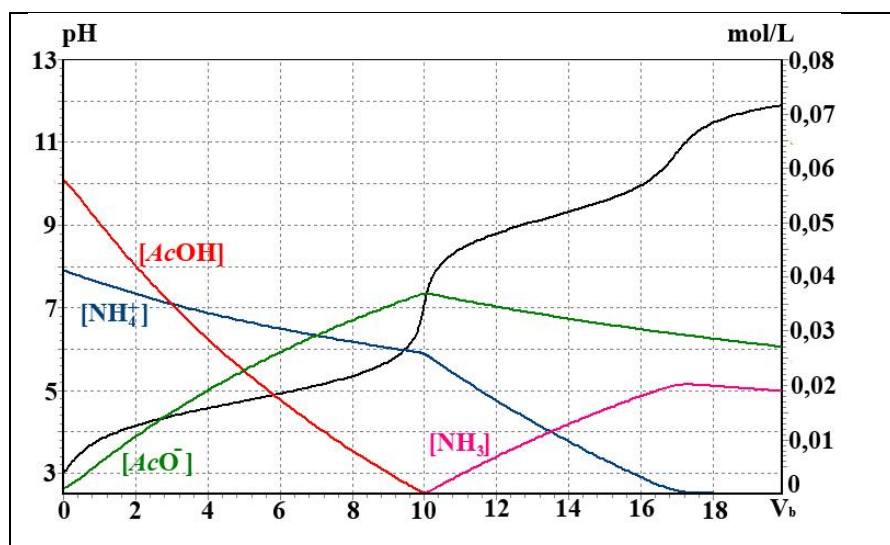


Figure 19 : Simulation d'un titrage d'un mélange d'acide

Analyse des courbes de distribution en concentration :

Entre 0 et 10 mL :

Entre 10 et 17 mL :

Après 17 mL :

Conclusion :

Analyse des pH à l'équivalence :

A la première équivalence :

.

A la deuxième équivalence :

Exploitation de la courbe de titrage :

2. Titrages simultanés

On cherche à titrer une solution contenant de l'acide méthanoïque ($pK_a = 3,8$) à la concentration c_a et de l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) à la concentration c_a' par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Traçons une échelle de pK_a pour comprendre la problématique.

Et analysons des courbes simulées sur le logiciel dozzaqueux. La figure 20 représente la courbe de pH ainsi que les courbes de concentration de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{HCOOH}]$ et $[\text{HCOO}^-]$.

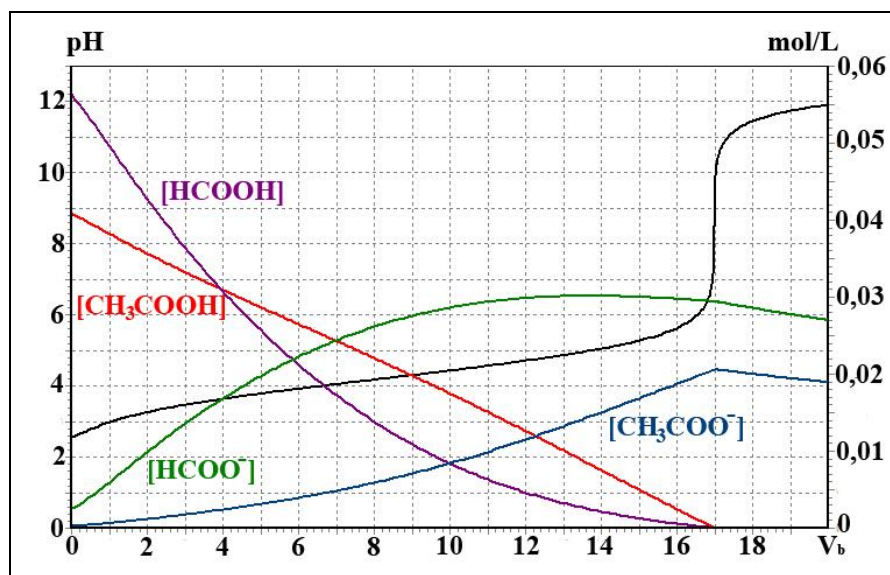


Figure 20 : Simulation d'un titrage d'un mélange d'acide

Analyse des courbes de distribution en concentration :

Entre 0 et 17 mL :

après 17 mL :

Conclusion :

Analyse du pH à l'équivalence :

Exploitation de la courbe de titrage :

3. Titrage d'un polyacide

Il est possible de titrer des espèces polyacides ou polybasiques. Il s'agira d'analyser les courbes de titrages pour savoir si les différentes espèces des couples successifs sont titrées simultanément ou successivement. Analysons un exemple.

On simule le titrage d'un volume $V_a = 5$ mL d'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{p}K_{a1} = 2,1$; $\text{p}K_{a2} = 7,2$; $\text{p}K_{a3} = 12,3$) à la concentration c_a par un volume V_b d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La figure 15, représente la courbe de pH et les courbes de concentration des espèces phosphorées et des ions hydroxydes.

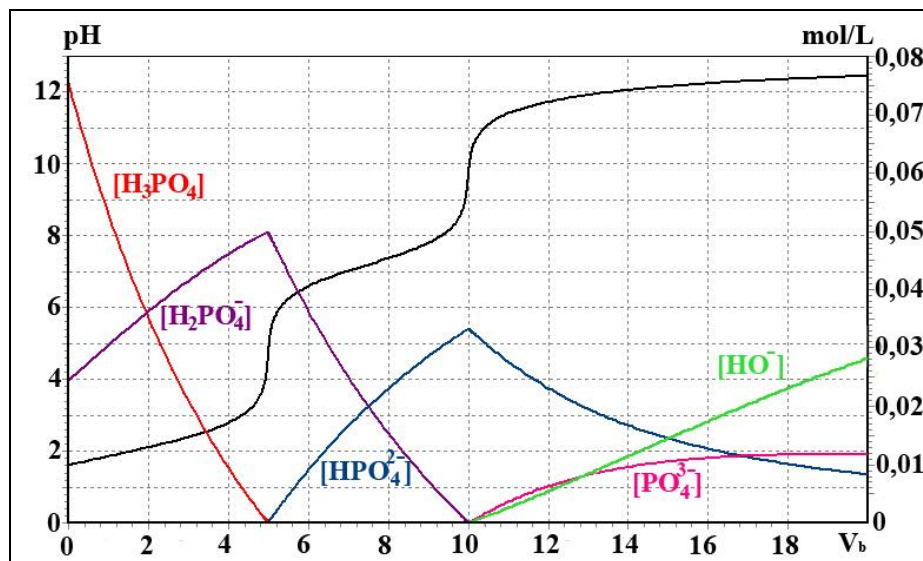


Figure 21 : Simulation d'un titrage d'un polyacide

Analyse des courbes de distribution en concentration :

Entre 0 et 5 mL :

Entre 5 et 10 mL :

après 10 mL :

Analyse des pH_E :

Exploitation du titrage :

Evidemment chaque cas de titrage multiple est unique, il s'agira de s'adapter à chaque nouvelle situation en se basant sur les analyses effectuées sur ces exemples mais en les adaptant.

IV. Dosages par titrage indirects

On effectue des titrages dits indirects lorsque l'espèce à doser ne peut pas intervenir directement dans une réaction de titrage (réaction pas assez quantitative, pas de moyen de repérer l'équivalence, etc.)

1. Titrage indirect dit « en retour »

On fait réagir l'espèce à doser grâce à une réaction totale avec un réactif mis en excès. Ainsi, toute la quantité de matière de l'espèce à doser a été consommée pour former une certaine quantité de matière de produit qui sera ensuite titrée via une réaction de titrage usuelle.

En analysant le volume équivalent et la stœchiométrie des différentes réactions (la réaction préalable et la réaction de titrage) on peut remonter à la quantité de matière présente initialement de l'espèce à doser.

Cf. TP

2. Titrage indirect dit « par excès »

On fait réagir l'espèce à doser grâce à une réaction totale avec un réactif mis en excès, dont on connaît exactement la quantité introduite. Ainsi, toute la quantité de matière de l'espèce à doser a été consommée et il reste une certaine quantité de matière du réactif. On titre cette quantité de matière restante via une réaction de titrage usuelle.

En analysant le volume équivalent et la stœchiométrie des différentes réactions (la réaction préalable et la réaction de titrage) on peut remonter à la quantité de matière ayant réagi de réactif et en déduire la quantité de matière présente initialement de l'espèce à doser.

Cf. TP