

DIFFERENTS TITRAGES

1. LE PRINCIPE DES DOSAGES.

1.1. DOSER UNE ESPECE CHIMIQUE.

Doser une espèce chimique (molécule ou ion) dans une solution, c'est déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution considérée, ou, ce qui est équivalent, la quantité de matière de cette espèce dans un volume déterminé de la solution.

En analyse biologique, le dosage du cholestérol dans le sang conduit, par exemple, à une valeur de $6,60 \text{ mmol.L}^{-1}$ (souvent exprimée sous forme d'une concentration massique: $2,52 \text{ g.L}^{-1}$).

Il existe diverses méthodes de dosage, déjà abordées dans les chapitres précédents ou dans les classes précédentes.

Il arrive fréquemment que la valeur p d'une grandeur physique mesurable sur la solution soit directement liée à la concentration [X] d'une espèce chimique X présente dans la solution.

Ainsi:

- L'indice de réfraction d'une solution de saccharose dépend de la concentration du soluté. La mesure de l'indice de réfraction conduit à la valeur de la concentration de l'espèce chimique;
- L'absorption de la lumière par une solution de permanganate de potassium dépend de la concentration molaire de cet ion dans la solution;
- La conductance G d'une solution ionique dépend de la concentration du solide ionique MX(s) mis en solution. La mesure de G permet de déterminer la valeur de la concentration de l'espèce chimique.

Ces méthodes de dosage ne modifient en rien la solution soumise au dosage qui peut être récupérée sans modification après les mesures. Pour cette raison, ces méthodes de dosage sont qualifiées d'analyses *non destructives*.

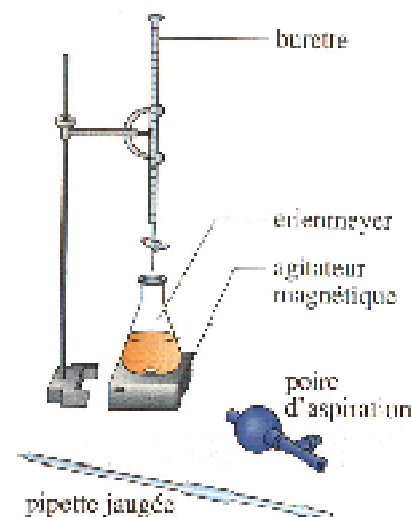
1.2. TITRER UNE ESPECE CHIMIQUE.

Il s'agit d'un dosage utilisant une réaction chimique entre la solution à analyser et une autre solution, mais cette réaction détruit la solution à analyser.

Pour cette raison, ces méthodes de dosage sont qualifiées d'analyses *destructives*.

Le montage habituel permet de réaliser un dosage est constitué par:

- La burette graduée permettant d'introduire de façon progressive un volume connu de la solution de concentration connue, appelée *solution titrante*.
- La solution contenant l'espèce à doser est placée dans un bécher; elle contient le *réactif titré*. On a introduit à la pipette jaugée un volume très précisément connu de la solution à doser.
- Un système d'agitation assure l'homénéisation de la solution.



2. LA REACTION DE DOSAGE ET L'EQUIVALENCE.

2.1. LA REACTION DE DOSAGE.

Lors du dosage, il s'effectue une réaction chimique entre le réactif titré et le réactif titrant. Cette réaction porte le nom de *réaction de dosage*; elle peut-être une réaction acido-basique ou une réaction d'oxydoréduction.

Pour qu'une réaction chimique puisse être utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit:

- *univoque*, c'est-à-dire non perturbée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents;
- *totale*, c'est-à-dire que la réaction fasse disparaître au moins l'un des deux réactifs mis en présence;
- *rapide*, c'est-à-dire qu'elle parvienne à son terme soit de manière instantanée, soit dans un temps bref.

2.2. L'EQUIVALENCE.

C'est l'étude de cette réaction qui va permettre de déterminer la concentration cherchée.

Jusqu'à quel moment faut-il verser la solution contenant le réactif titrant ?

On verse la solution contenant le réactif titrant dans la solution contenant le réactif titré jusqu'à ce que celui-ci ait totalement réagi.

On dit alors qu'*on est à l'équivalence*.

A l'équivalence, la quantité de matière n_1 du réactif titrant (de concentration C_1) versé est égale à la quantité de matière n_0 du réactif titré (de concentration C_0 inconnu). Le volume de réactif titrant versé à la burette est appelé volume équivalent et noté V_e .

A l'équivalence: $n_0 = n_1$ soit $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_e$

2.3. COMMENT REPERER L'EQUIVALENCE ?

Au cours du titrage pH métrique, l'objectif principal est de repérer l'équivalence. Il existe notamment deux possibilités; l'équivalence peut être repérée par:

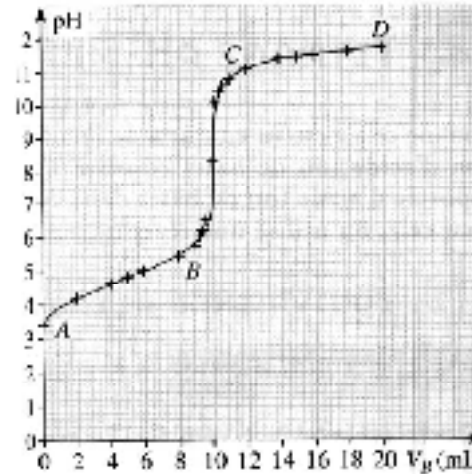
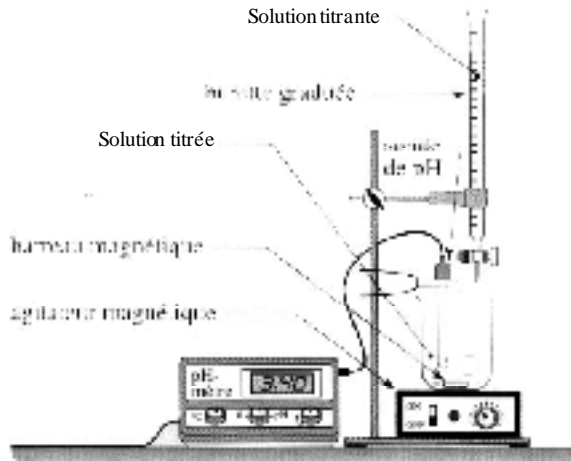
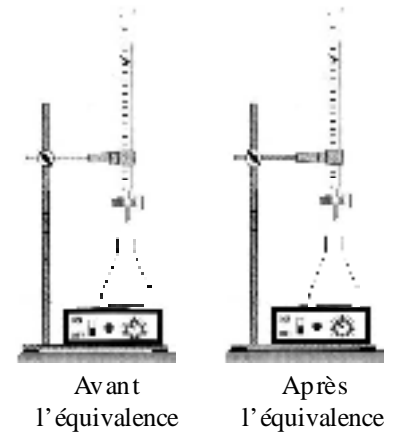
- un changement de couleur d'un indicateur coloré acido-basique que l'on a introduit dans le milieu réactionnel;
- le tracé d'une courbe...

3. COURBE DE TITRAGE pH METRIQUE.

3.1. LE PRINCIPE.

En pratique, pour titrer une solution acide (ou basique), on fait réagir un volume précis de cette solution avec une solution basique (acide) de concentration connue.

On utilise le dispositif ci-contre, qui permet de suivre l'évolution du pH de la solution titrée en fonction du volume de solution titrante ajouté.



La courbe obtenue (dans le cas du titrage d'un acide par une base) fait apparaître trois parties:

- une partie AB où le pH varie peu;
- une partie BC où l'on observe une brusque variation de pH;
- une partie CD où le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale.

Le passage par l'équivalence correspond à la brusque variation de pH observée.

Pour déterminer ce point particulier de l'équivalence, il existe deux méthodes

3.2. METHODE DES TANGENTES.

On trace tout d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.

On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe $pH = f(V)$ détermine le point d'équivalence.

3.3. METHODE DE LA FONCTION DERIVEE.

Si on observe les tangentes en différents points de la courbe:

- avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente augmente;
- après l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente diminue;
- au point d'équivalence, le coefficient directeur de la tangente passe donc par un maximum.

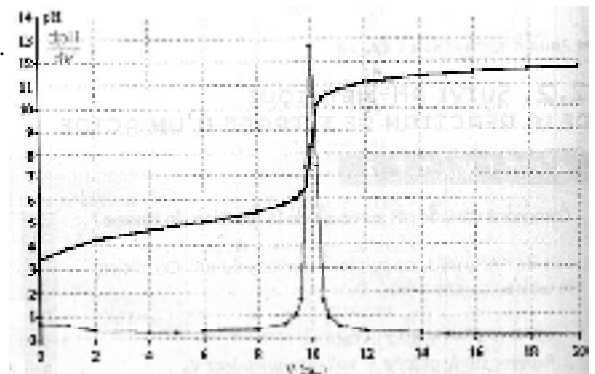
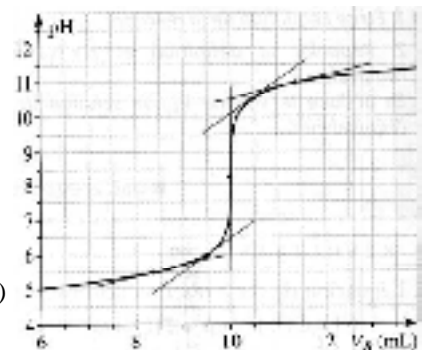
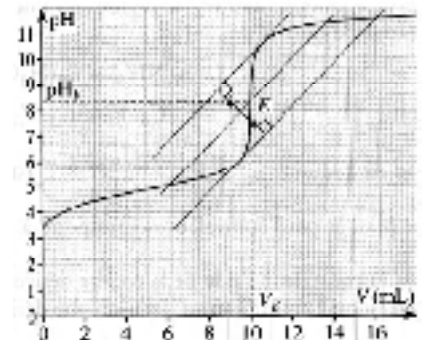
Or mathématiquement, on sait que le coefficient directeur de la tangente à la courbe $pH = f(V)$ est égal à la valeur de la dérivée de la fonction $pH = f(V)$ au point considéré.

La fonction dérivée $\frac{d pH}{d V}$ passe donc par un maximum au volume équivalent.

Il est possible, à l'aide d'un logiciel de traitement de données, de tracer la courbe

$$g(V) = \frac{d pH}{d V}$$

et de déterminer le volume versé correspondant à l'extremum.



4. TITRAGE COLORIMETRIQUE.

4.1. LE PRINCIPE.

Dans un titrage colorimétrique, l'observable est la couleur de la solution dans le bécher.

Un indicateur coloré acido-basique convenablement choisi change de couleur au voisinage de l'équivalence, lorsque le pH varie brusquement.

On peut donc **ajouter dans la prise d'essai un indicateur coloré acido-basique**, en petite quantité. Cette espèce chimique sera choisie de telle façon qu'elle ne prenne pas part à la réaction de dosage et qu'elle ait la propriété de changer de couleur en même temps que le réactif limitant change.

Remarque. Pourquoi précise-t-on qu'il faut ajouter en petites quantités l'indicateur coloré ?

L'indicateur coloré étant une espèce acido-basique, il peut réagir avec les espèces présentes et modifier le pH de la solution.

4.2. LE CRITERE DE CHOIX D'UN INDICATEUR COLORE.

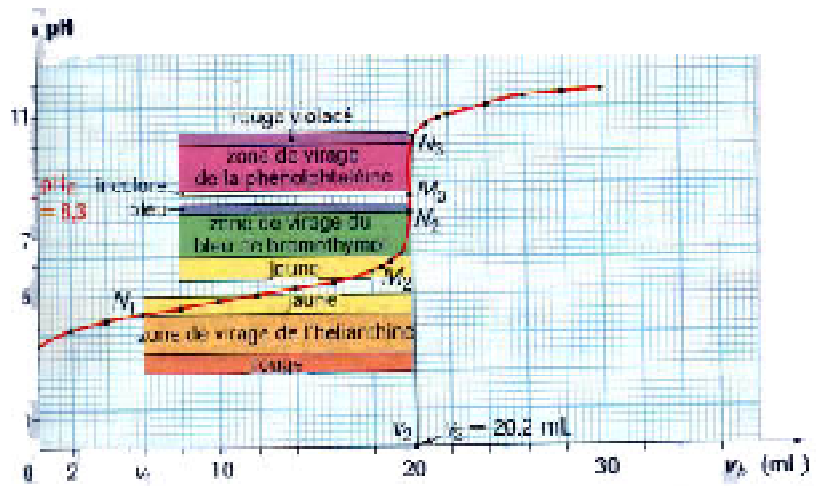
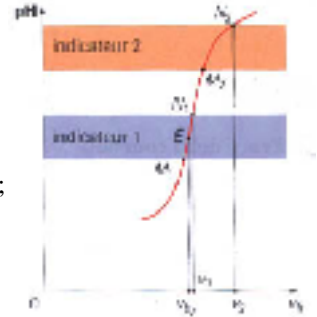
Le choix d'un indicateur coloré de fin de réaction dépend de la valeur du pH à l'équivalence du titrage.

Lors d'un titrage acido-basique, l'indicateur coloré de fin de réaction, doit présenter une zone de virage contenant la valeur du pH à l'équivalence.

Dans le schéma ci-contre:

- le virage de l'indicateur 1 commence en M_1 et s'achève en N_1 ; le volume en fin de titrage est V_1 ;
- le virage de l'indicateur 2 commence en M_2 et s'achève en N_2 ; le volume en fin de titrage est V_2

Le volume V_1 est correct et le volume V_2 est faux. Il faut donc choisir l'indicateur 1.

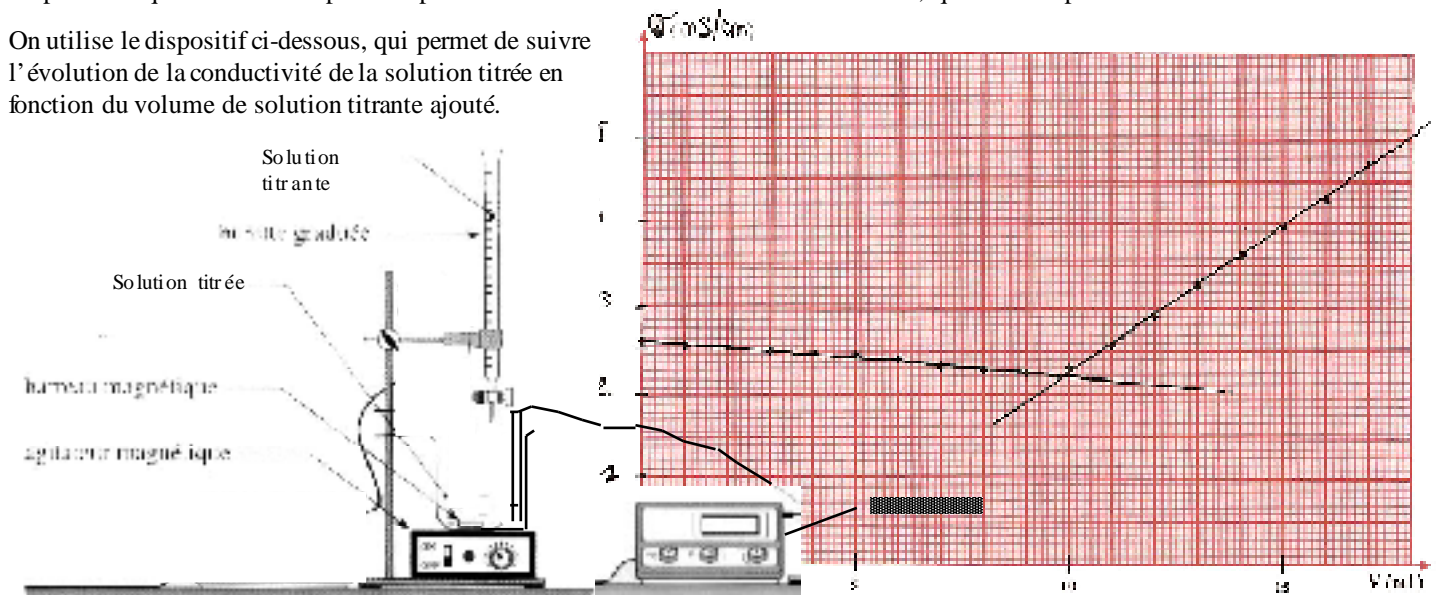


5. TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE.

Dans un titrage conductimétrique, on s'appuie sur la variation de la conductivité de la solution au cours du dosage.

Le point d'équivalence correspond au point d'intersection des deux droites obtenues, qui ont des pentes différentes.

On utilise le dispositif ci-dessous, qui permet de suivre l'évolution de la conductivité de la solution titrée en fonction du volume de solution titrante ajouté.



On peut obtenir le résultat ci-contre (ceci est un exemple ..): on visualise bien un changement de pentes des deux droites tracées l'intersection est le point d'équivalence.