

Les dosages par titrage direct

I) Principe d'un dosage

1) Définition d'un dosage

- Doser une espèce chimique consiste à déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique présente dans un volume donné d'une solution.
- Cela revient à déterminer la concentration molaire de cette espèce en solution.

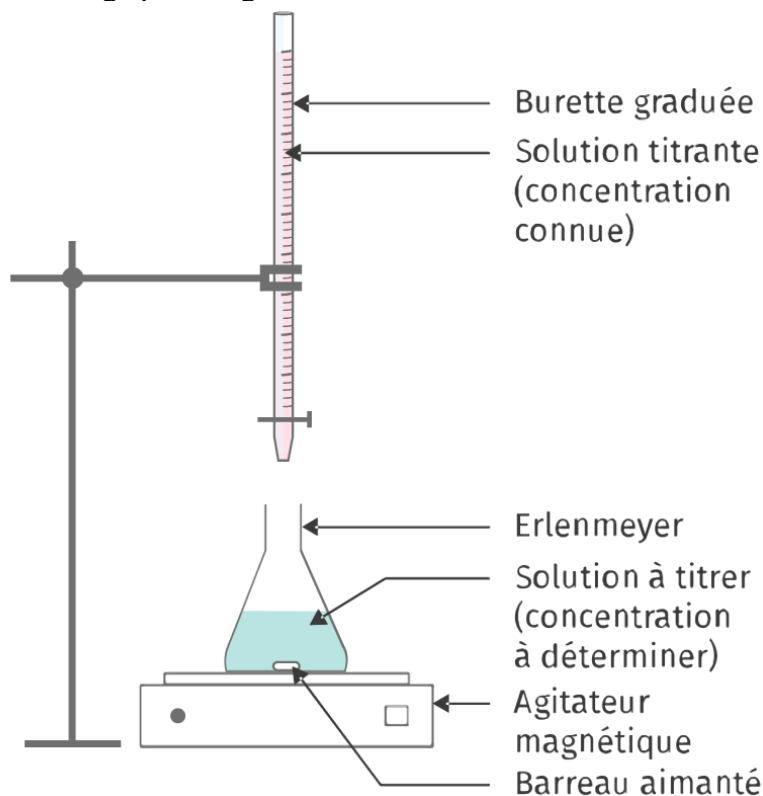
2) Les méthodes de dosages

a) Méthodes non destructives

On appelle ainsi les méthodes ne modifiant pas la solution étudiée. Ces méthodes peuvent être mises en oeuvre lorsqu'une grandeur mesurable dans la solution est liée de façon simple à la concentration (par exemple la mesure de la conductivité et la construction d'une courbe d'étalonnage, i.e : dosage par étalonnage).

b) titrages directs ou destructifs

- Ils consistent à faire réagir la solution à doser contenant le **réactif à titrer** (dont la concentration est inconnue) avec une solution contenant le **réactif titrant** (réactif dont on connaît la concentration).
- L'outil de détermination de cette concentration est une réaction chimique : la **réaction de dosage**.
- Le choix d'une réaction de dosage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être:
 - **univoque** (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents),
 - **totale** (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence),
 - **rapide** (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).
- La transformation doit présenter une caractéristique physique, **l'observable**, variant au cours du dosage et facilement mesurable. Dans le cas d'un dosage conductimétrique, l'observable est la **conductance** (ou la conductivité) de la solution dans le bécher. Dans le cas d'un dosage colorimétrique, l'observable est la **couleur** de la solution.
- Schéma du montage d'un dosage par titrage :



II) Évolution du système chimique

L'évolution d'une réaction chimique peut être décrite à l'échelle macroscopique comme à l'échelle microscopique. Un changement de couleur peut s'expliquer grâce à l'utilisation d'un tableau d'avancement qui permet une description microscopique du système.

Le tableau d'avancement permet d'effectuer un bilan des quantités de matière des différentes espèces chimiques (réactifs ou produits).

Il introduit une grandeur appelée **avancement de la réaction** et notée x (en mol). L'avancement permet de caractériser le système chimique entre l'état initial ($x=0$ mol) et l'état final ($x=x_{\max}$ pour une réaction totale).

	Avancement	a A	+	b B	→	c C	+	d D
État initial	0	$n_0(A)$		$n_0(B)$		0		0
État intermédiaire	x	$n_0(A) - a \cdot x$		$n_0(B) - b \cdot x$		$c \cdot x$		$d \cdot x$
État final	x_{\max}	$n_0(A) - a \cdot x_{\max}$		$n_0(B) - b \cdot x_{\max}$		$c \cdot x_{\max}$		$d \cdot x_{\max}$

III. Changement de réactif limitant

Au cours du titrage, la quantité totale de réactif titrant introduite augmente mais elle est consommée par le réactif titré. Le réactif titrant est donc limitant jusqu'à ce que tout le réactif titré soit consommé. Ce stade s'appelle l'équivalence du titrage :

L'examen de l'état final dans le tableau d'avancement permet de dégager trois situations différentes.

1. **Le réactif titrant B est limitant, alors $n(B)_f = 0$ mol :**
2. **Le réactif à titrer A est le réactif limitant, alors $n(A)_f = 0$ mol.**
3. **L'espèce titrante et l'espèce titrée sont tous les deux limitants, alors $n(B)_f = n(A)_f = 0$ mol.**

Il s'agit de la situation très particulière qui nous permet de déterminer la concentration C_1 recherchée. Cette situation est appelée: **équivalence**.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été entièrement consommés. La valeur limite de l'avancement à l'équivalence, notée x_{equiv} , correspond donc à l'état où le réactif titrant et le réactif titré sont tous deux limitant simultanément.

D'après ce qui précède, à l'équivalence, il y a changement de l'espèce limitante. Avant l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrante. Après l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrée.

L'équivalence les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, on a alors :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b}$$

A partir de cette dernière relation traduisant l'équivalence on en déduira la concentration cherchée de l'espèce titrante.

IV) Repérage de l'équivalence

Afin de déterminer le point d'équivalence avec le plus de rigueur possible, on peut utiliser plusieurs techniques différentes :

- le titrage colorimétrique permet de déterminer l'équivalence par un changement de couleur du milieu réactionnel ;
- le titrage pH-métrique permet de repérer le volume équivalent en identifiant un saut de pH pour la solution titrée ;
- le titrage conductimétrique permet de repérer le volume équivalent en mesurant les variations de la conductivité de la solution titrée.