

**I/ DOSAGE PAR TITRAGE****II.1 GENERALITES****Principe :**

Le **dosage par titrage** (ou plus simplement un **titrage**) est une technique de dosage mettant en jeu **une réaction chimique** appelée **réaction support du dosage**.

Cette réaction chimique doit être impérativement :

- rapide
- totale
- unique

Un titrage nécessite donc :

- Une **solution à titrer** qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration.
- Une **solution titrante** qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.

**L'équivalence :**

Lors d'un dosage par titrage, on cherche à déterminer l'**équivalence**, c'est-à-dire la valeur du **volume minimal de solution titrante versée** pour que l'espèce à titrer soit entièrement consommée.

**A l'équivalence d'un dosage, les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.**

**Les quantités de matière :**

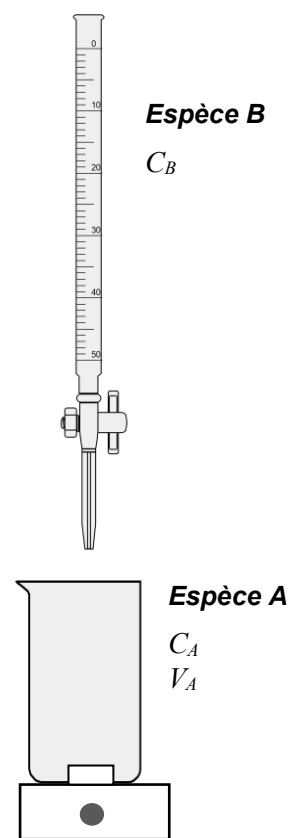
On considère la réaction support du dosage suivante :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$   
avec **A** le réactif initialement présent dans le bécher.

A l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs est alors :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

**Questions :**

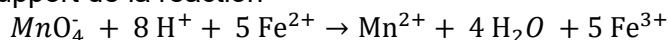
- a. Soit  $V_E$  le volume de l'espèce **B** versé avec la burette pour obtenir l'équivalence du dosage. Déterminer l'expression permettant de calculer la concentration de l'espèce **A** du bécher en supposant que le volume  $V_A$  est connu.

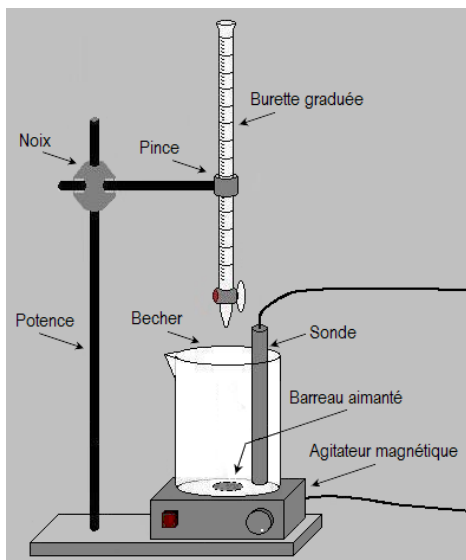


↑ **Figure 4 : dosage**

- b. On dose un volume  $V_{Fe} = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant des ions ferreux  $Fe^{2+}$  avec une solution titrante de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C_{perm} = 0,050 \text{ mol/L}$ . Sachant qu'à l'équivalence le volume de permanganate de potassium versé est  $V_{perm} = 15,7 \text{ mL}$ , montrer que la concentration en ions ferreux de la solution à titrer est égale à  $0,20 \text{ mol/L}$ .

On donne l'équation support de la réaction



**II. TITRAGE PH-METRIQUE**

On peut effectuer un titrage pH-métrique (fait à l'aide d'un pH-mètre) si l'on cherche à doser un acide ou une base.

**Méthode :**

- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce acide ou basique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde d'un pH-mètre dans le bécher en ajoutant de l'eau distillée si besoin de manière à ce que la sonde trempe suffisamment dans la solution.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes en relevant pour chaque ajout la valeur du pH mesurée.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe  $pH = f(V)$ .
- Pour finir, à l'aide de la méthode des tangentes (voir ci-dessous), on détermine le volume  $V_E$  de solution titrante ajoutée lors de l'équivalence du dosage.

⇐ Figure 5 : Montage du dosage pH-métrique

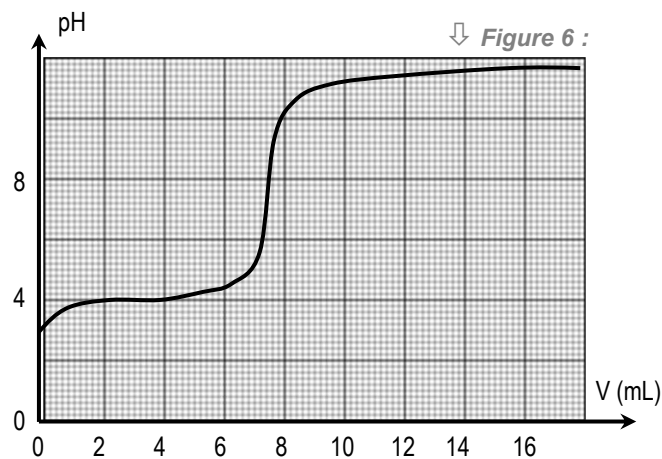
**Remarque :**

Si l'acquisition des valeurs du pH est informatisée, on peut aussi utiliser la méthode de la dérivée (voir page suivante) pour déterminer le volume de solution titrante versée à l'équivalence.

**Détermination de l'équivalence :**

- **Méthode des tangentes :**

- On trace une tangente à la courbe dans la partie incurvée placée avant le saut de  $pH$ .
- On trace une nouvelle tangente à la courbe dans la partie incurvée après le saut de  $pH$  et parallèle à la première tangente.
- On trace la droite parallèle aux tangentes et équidistante à ces deux tangentes.
- L'intersection de cette droite avec la courbe donne le point d'équivalence E dont l'abscisse correspond au volume de solution titrante versée à l'équivalence du dosage ( $V_E$ ).



⇓ Figure 6 :

Questions :

- En analysant la courbe  $pH = f(V)$  ci-dessus, définir si l'espèce dosée notée A initialement présente dans le bécher est un acide ou une base.
- Déterminer à l'aide de la méthode des tangentes le volume de la solution titrante (contenant l'espèce notée B) versée à l'équivalence de ce dosage :  $V_E =$
- L'équation support de la réaction s'écrit :  $AH + B^- \rightarrow A^{++} + B$   
Sachant que la concentration de la solution titrante est  $C_B = 0,020 \text{ mol/L}$  et qu'on a placé  $10,0 \text{ mL}$  de l'espèce AH dans le bécher avant le dosage, calculer la quantité de AH initialement introduite.
- En déduire la concentration de l'espèce AH dans la solution à titrer.

- Méthode de la dérivée**  $\frac{d \text{pH}}{dV} = f(V)$  :
  - On trace à l'aide de l'ordinateur la courbe  $pH = f(V)$ .
  - On trace ensuite la dérivée de cette fonction.
  - Le pic vertical de la fonction  $\frac{d \text{pH}}{dV} = f(V)$  correspond à l'abscisse du point d'équivalence.

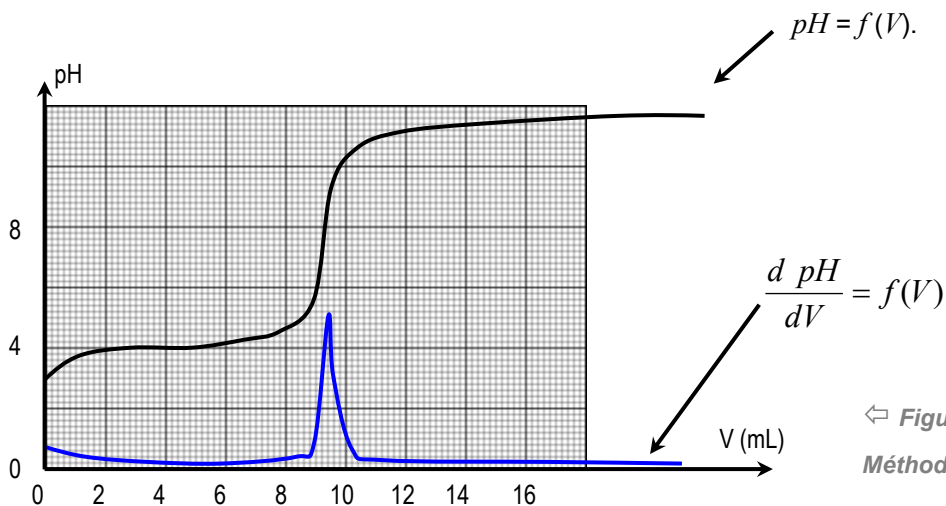


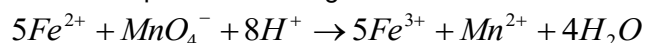
Figure 7 :  
Méthode de la dérivée

**II.3 TITRAGE COLORIMETRIQUE**

Lors d'un dosage colorimétrique, un changement de teinte du milieu réactionnel indique l'instant de l'équivalence du dosage. Il faut déterminer le volume de solution titrante à verser à la goutte près.

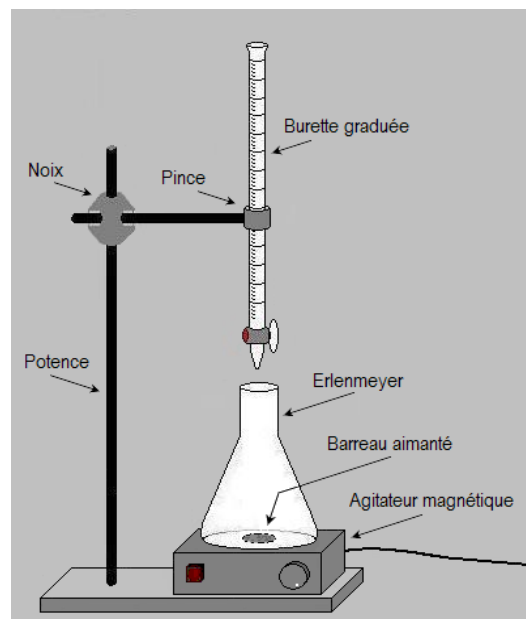
**Exemple 1 :**

On dose une solution de permanganate de potassium à l'aide d'une solution titrante d'ions ferreux dans la burette. L'équation du dosage est :



Questions :

- Quelle est la couleur de la solution du bécher avant le dosage. Justifier.
- Comment évolue la teinte durant le dosage. Justifier.
- Qu'observe-t-on à l'équivalence du dosage ?
- Pourquoi est-il important de stopper l'ajout de solution titrante dès la première goutte où l'on observe le changement de teinte ?



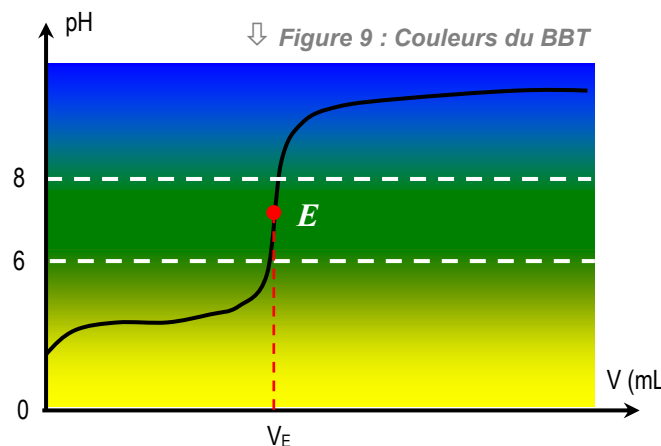
↑ Figure 8 : Dosage colorimétrique

**Exemple 2 :**

On dose une solution aqueuse d'acide éthanoïque avec une solution titrante de soude. On place 10,0 mL d'acide éthanoïque dans un erlenmeyer et on y ajoute quelques gouttes de BBT.

Questions :

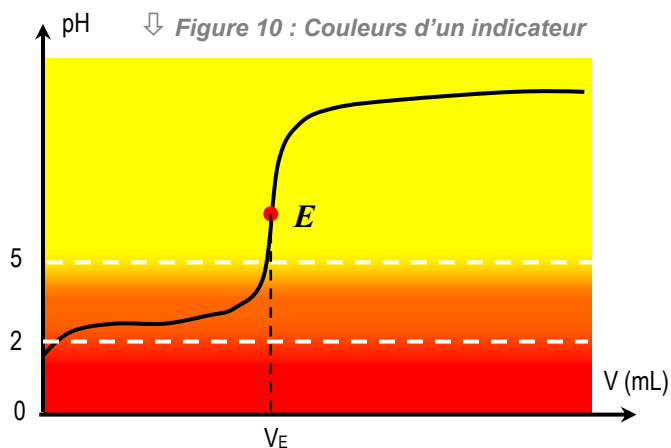
- Quelle est la couleur initiale de la solution dans l'erlenmeyer ?



La courbe ci-contre donne l'évolution théorique du pH dans l'erenmeyer en fonction du volume de soude versée ainsi que l'évolution de la couleur de la solution due aux quelques gouttes de BBT ajoutées.

- b. Sachant que E correspond au point d'équivalence, cet indicateur coloré est-il bien adapté ?
- c. Que représente la zone verte pour le BBT ?
- d. Comment repérer l'équivalence ?

- e. Un élève utilise un autre indicateur coloré pour faire ce dosage. La couleur de cet autre indicateur coloré en fonction du *pH* est donnée sur le graphe ci-contre. Comment cet élève doit-il procéder pour déterminer l'équivalence de son dosage ?



**II.4 TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE**

Un titrage conductimétrique ne peut être effectué que si la réaction support du titrage fait intervenir des ions.

**RAPPEL :**

Loi de Kohlrausch :

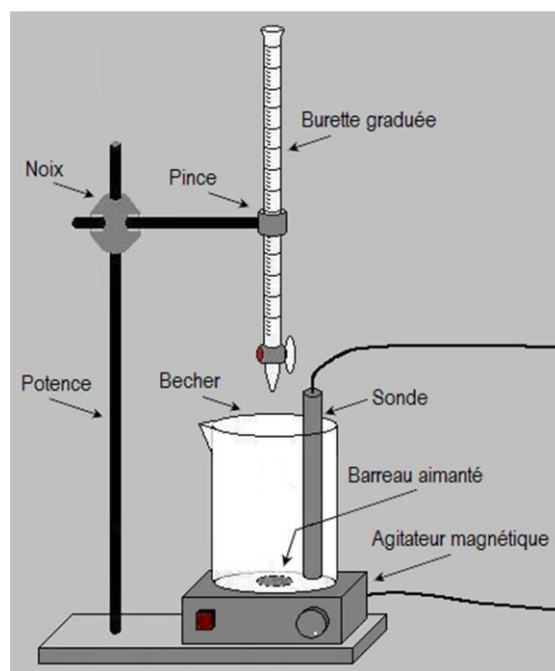
$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \times [X_i]$$

$\sigma$  : conductivité en  $S \cdot m^{-1}$   
 $\lambda$  : conductivité molaire ionique en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$   
 $[X]$  : concentration ionique en  $mol \cdot m^{-3}$

**Méthode :**

- On place un volume précis (pipette jaugée) de l'espèce chimique à doser dans un bécher.
- On plonge la sonde conductimétrique dans le bécher.
- On verse alors de la solution titrante par petits volumes (1 mL en général) en relevant pour chaque ajout la valeur de la conductivité relevée par le conductimètre.
- A la fin des ajouts successifs, on trace la courbe  $\sigma = f(V)$ .
- Pour finir, on détermine l'équivalence du dosage en recherchant le point d'intersection des deux droites qui modélisent l'allure de la courbe obtenue.

↓ Figure 11 : Montage dosage conductimétrique

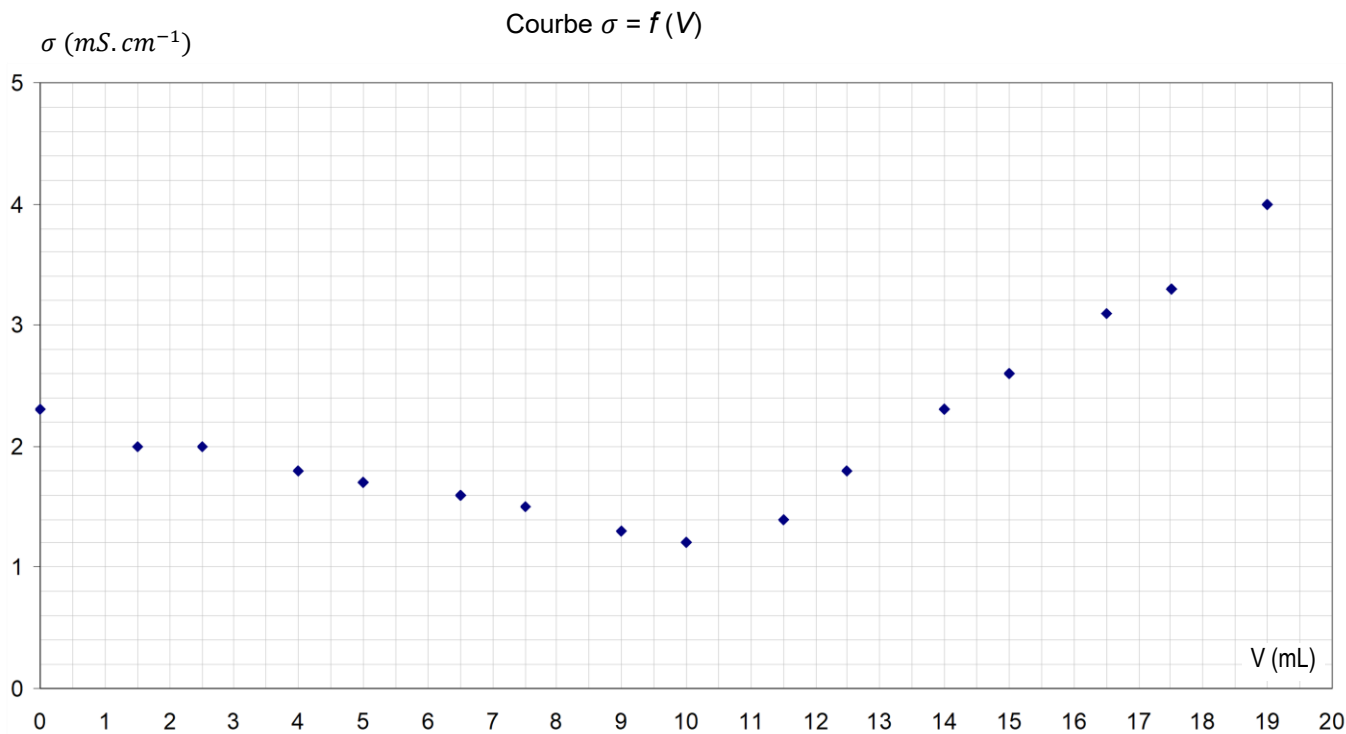
**Exemple :**

On dose un volume  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S_0$  de nitrate d'argent ( $Ag^+ + NO_3^-$ ) à l'aide d'une solution titrante  $S_1$  de chlorure de sodium ( $Na^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_1 = 40,0 \text{ mmol/L}$ . **Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent qui a la particularité de noircir à la lumière.** On relève alors régulièrement la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution dans le bécher lors de l'ajout de la solution titrante et on place les points obtenus sur un graphique.

**Données :**

ion	$\lambda \text{ (mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ à } 25^\circ\text{C}$
$Na^+$	5,01
$Cl^-$	7,63
$NO_3^-$	7,14
$Ag^+$	6,20      6

- a. Ecrire l'équation de la réaction support du dosage.



↑ Figure 12 : Suivi d'un titrage conductimétrique

- b. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence qui caractérise ce dosage.  $V_E =$
- c. Après avoir défini l'équivalence, calculer la concentration  $C_0$  de la solution de nitrate d'argent dosée.
- d. Citer toutes les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence.
- e. A l'aide du tableau des conductivités molaires ioniques et de l'équation de la réaction du titrage, justifier la pente de la droite avant le point d'équivalence.
- f. Même question avec la pente de la droite après l'équivalence.