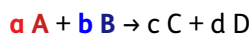


Les dosages par titrage permettent de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique d'un échantillon de manière destructive.

- Les dosages par titrage nécessitent une réaction chimique unique, rapide et totale au cours de laquelle l'espèce titrée est consommée par une espèce titrante.

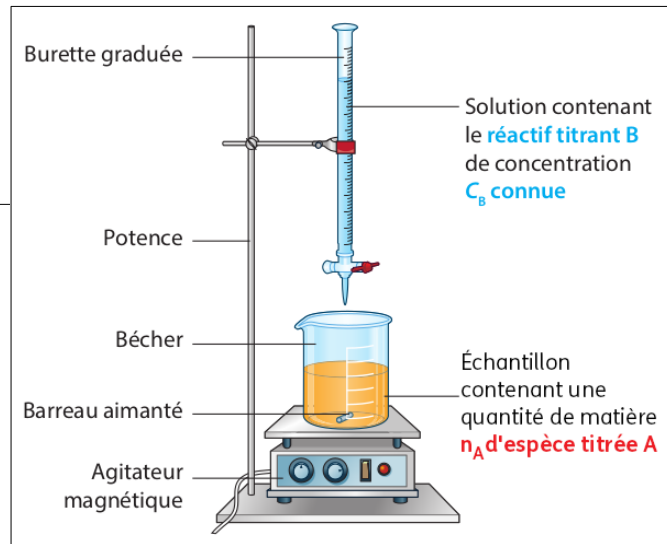
1. Titrages

- Si l'on note **A** l'espèce à titrer et **B** l'espèce titrante, la réaction support du titrage est :



- Le principe du titrage est d'ajouter progressivement le réactif titrant pour consommer **exactement** la quantité n_A d'espèce titrée.

Le système est alors à l'équivalence.



- Pour déterminer l'état du système après chaque ajout d'un volume de solution titrante, on peut établir un tableau d'avancement :

		a A	+	b B	→	c C	+	d D
État initial	$x = 0$	n_A		n_B		0		0
État intermédiaire	x	$n_A - a x$		$n_B - b x$		$+ c x$		$+ d x$
État final	x_{final}	$n_A - a x_{\text{final}}$ nul après l'équivalence		$n_B - b x_{\text{final}}$ nul avant l'équivalence		$+ c x_{\text{final}}$		$+ d x_{\text{final}}$

↳ Avant l'équivalence, A est en excès et B est totalement consommé $\frac{n_A}{a} > \frac{n_B \text{ ajoutés avant l'équivalence}}{b}$

↳ À l'équivalence, A et B sont en proportions stœchiométriques $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B \text{ ajoutés à l'équivalence}}{b}$

↳ Après l'équivalence, A a totalement disparu dans un excès de B $\frac{n_A}{a} < \frac{n_B \text{ ajoutés après l'équivalence}}{b}$

- C'est donc la relation à l'équivalence qui permet de déterminer n_A . Le repérage de l'équivalence est donc le point crucial de tout titrage.

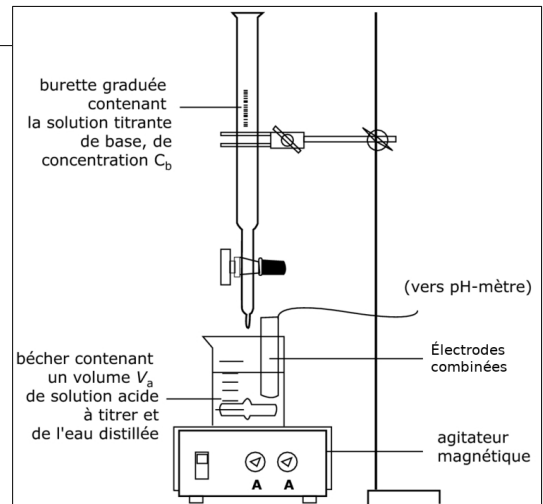
↳ Dans le cas d'un dosage colorimétrique, un changement de couleur permet de repérer l'équivalence.

↳ Un titrage suivi par pH-métrie ou par conductimétrie s'accompagne du tracé d'une grandeur caractéristique en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

2. Dosage par titrage suivi par pH-métrie

- La réaction support du titrage est une réaction acido-basique.
- Le montage classique du titrage colorimétrique est complété par une électrode combinée de pH placée dans le bécher contenant la solution titrée.
- À l'issue de la manipulation, on analyse la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_B)$ (pH en ordonnées ; V_B en abscisses)

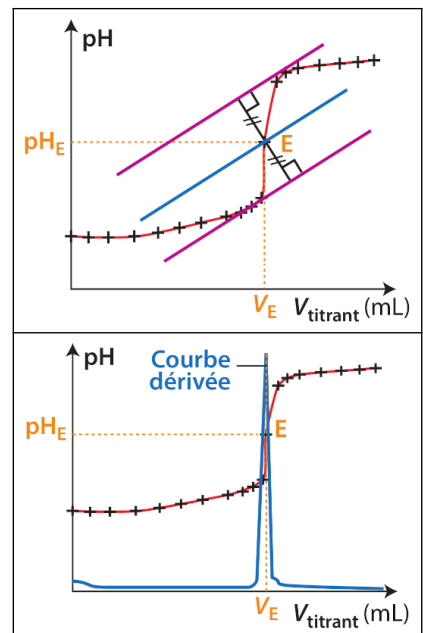
Cette courbe présente au moins un « saut de pH »



- On peut déterminer les coordonnées du point équivalent E (V_E , pH_E) par la méthode des tangentes :

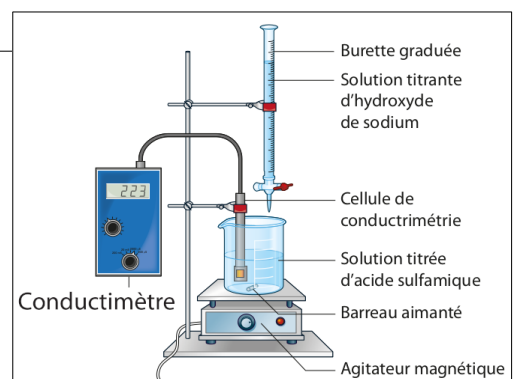
- ↳ Une première tangente à la courbe avant le saut de pH est tracée.
- ↳ On trace une seconde tangente à la courbe, parallèle à la précédente.
- ↳ La droite parallèle aux deux tangentes et équidistante de ces dernières intercepte la courbe au point E dont l'abscisse est le volume équivalent V_E .

- Si les valeurs des variations du pH lors du titrage ont été saisies dans une application de traitement numérique, on peut tracer la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV_B}$. L'abscisse du maximum de la courbe dérivée est le volume équivalent V_E .



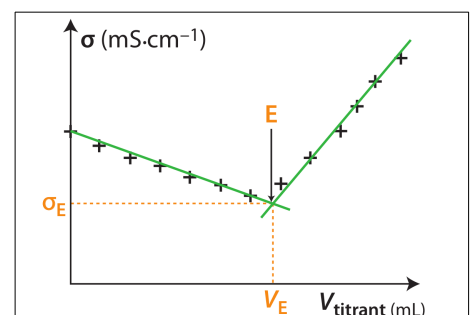
3.1. Dosage par titrage suivi par conductimétrie

- La réaction support du titrage est une réaction qui met en jeu des espèces ioniques.
- Le montage classique du titrage colorimétrique est complété par une cellule conductimétrique placée dans le bécher contenant la solution titrée.
- À l'issue de la manipulation, on analyse la courbe de titrage $\sigma = f(V_B)$ (σ en ordonnées ; V_B en abscisses)



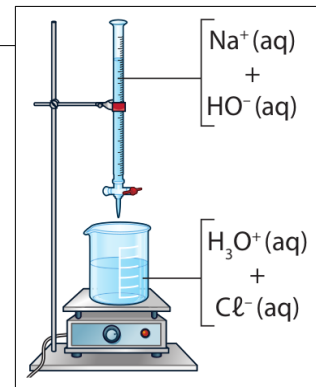
Cette courbe présente au moins une « rupture de pente » entre des portions linéaires.

- Ces deux portions du graphique peuvent être modélisées par deux droites dont le point d'intersection est le point équivalent E. La valeur du volume équivalent V_E est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.



3.2. Interprétation qualitative des pentes des portions linéaires

- Pour interpréter la variation de la pente de $\sigma = f(V_B)$ il faut établir la liste de toutes les espèces ioniques présentes en solution et préciser leur évolution.
- Ainsi, dans le cas du dosage acido-basique d'une solution d'acide chlorhydrique ($H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) par une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) l'équation support du dosage est : $H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ mais il ne faut pas oublier les ions chlorures $Cl^-_{(aq)}$ et les ions sodium $Na^+_{(aq)}$ qui assistent à la réaction.



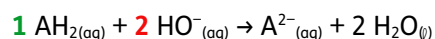
	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$H^+_{(aq)}$	La quantité d'ions $H^+_{(aq)}$ dans le bécher diminue. Ils sont consommés par les ions $HO^-_{(aq)}$. (Excès)	Il n'y a plus d'ions $H^+_{(aq)}$ dans le bécher. Ils ont été entièrement consommés. (Défaut)
$Cl^-_{(aq)}$	La quantité d'ions $Cl^-_{(aq)}$ dans le bécher reste la même durant tout le dosage : ils sont spectateurs de la réaction de titrage.	
$HO^-_{(aq)}$	Les ions $HO^-_{(aq)}$ ajoutés sont entièrement consommés par les $H^+_{(aq)}$ titrés. Ils sont absents du bécher. (Défaut)	La quantité d'ions $HO^-_{(aq)}$ dans le bécher augmente. Ils ne sont plus consommés par les ions $H^+_{(aq)}$. (Excès)
$Na^+_{(aq)}$	La quantité d'ions $Na^+_{(aq)}$ dans le bécher augmente durant tout le dosage : on les ajoute avec le réactif titrant et ils sont spectateurs de la réaction de titrage.	
Remarque	Tout se passe comme si les ions $Na^+_{(aq)}$ remplaçaient les ions $H^+_{(aq)}$. Comme $\lambda_{Na^+} < \lambda_{H^+}$, la conductivité de la solution diminue.	La conductivité ne peut qu'augmenter puisque les quantités d'ions $Na^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ dans le bécher augmentent alors que les autres restent inchangées.

4. Exploitation d'un dosage par titrage acido-basique

On réalise le titrage suivi par pH métrie d'un diacide faible noté $AH_{2(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

Espèce titrée : Acide faible $AH_{2(aq)}$	Espèce titrante : Base forte $HO^-_{(aq)}$
Prise d'essais : $V_A = 20 \text{ mL}$	À l'équivalence : V_E en mL
Concentration inconnue : c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.	Concentration : $c_B = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- La réaction support du titrage est :



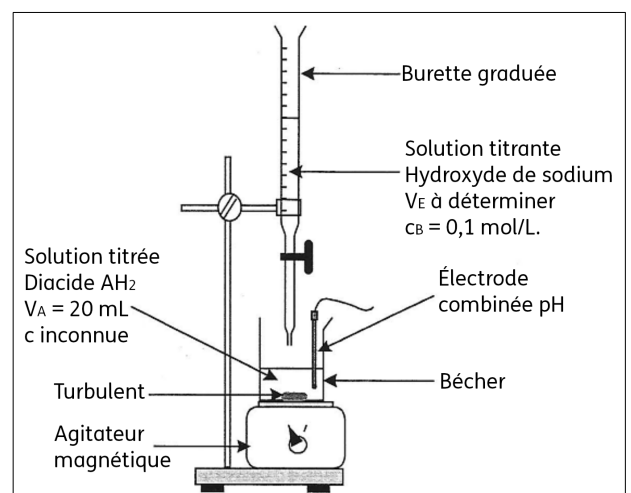
- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{n(OH^-)}{2}$.

- Avec les notations adoptées, la quantité d'ions hydroxyde introduits à l'équivalence est : $n(OH^-) = C_B \times V_E$.

D'après la relation à l'équivalence, il vient : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{c_B \times V_E}{2}$.

La quantité d'acide dans l'échantillon est : $n(AH_2) = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$

↳ Si par ailleurs, on note pour le diacide : $n(AH_2) = c \times V_A$, il vient : $c \times V_A = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$.



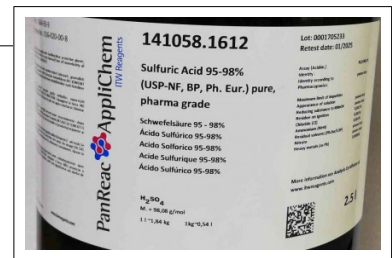
La concentration en acide AH₂ de l'acide dans la solution vaut donc : $c = \frac{1}{2} \times c_B \times \frac{V_E}{V_A}$.

AN : Avec V_E = 9,6 mL, on trouve : $c = \frac{1}{2} \times 0,1 \times \frac{9,6}{20} = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Préparer une solution

• L'étiquette commerciale ci-contre montre les deux grandeurs physiques indiquées lors de l'achat d'une solution :

- ↳ La densité de la solution
- ↳ Le titre massique en soluté de la solution



• La densité de la solution d_{solution} est le rapport de la masse volumique de la solution à la masse volumique

de l'eau : $d_{\text{solution}} = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$ avec $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les masses volumiques sont exprimées dans la même unité, afin d'obtenir une densité sans dimension.

• Le titre massique w_{soluté} (parfois noté t ou P) en soluté est le rapport de la masse de soluté présent en

solution à la masse de la solution : $w_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$. Le titre massique peut s'exprimer en %.

• Formulaire, rappels et définitions

