

Dosages et titrages

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer sa **quantité de matière** dans l'échantillon considéré. Les **concentrations** des espèces chimiques peuvent ensuite être déduites.

Cette opération est primordiale, par exemple dans le domaine des contrôles de qualité des produits alimentaires ou pour les analyses de sang.

Principe de la technique

Différentes catégories de dosages

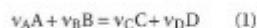
Il existe deux grandes catégories de dosage :

1. les **dosages par étalonnage (méthodes non destructives)** : ils s'appuient sur la mesure d'une grandeur physique de la solution (absorbance, pouvoir rotatoire, conductance, indice de réfraction...) dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce chimique à doser. Une **courbe d'étalonnage** est préalablement tracée en mesurant cette grandeur physique pour des solutions de concentrations connues.
2. les **dosages par titrage (méthodes destructives)** : ils font intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

Dans cette fiche, on s'intéresse uniquement aux **titrages volumétriques** : la détermination d'un **volume** permet de remonter à la concentration inconnue du réactif titré. Des exemples de dosages par étalonnage seront développés dans les fiches 11 et 22.

Titrages directs et indirects

Notons A le réactif dont on veut déterminer la concentration. Supposons que A est consommé par B selon la réaction (1) qui doit être **quantitative et unique** :



1. Si la réaction (1) est **rapide** et si on peut **facilement** repérer le point où A et B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, on réalise un **titrage direct**. La réaction (1) est appelée **réaction de titrage**, A le **réactif titré** et B le **réactif titrant**.
2. Sinon, on réalise un **titrage indirect**. Il en existe deux types :
 - Un excès de B est introduit et la quantité de matière du **produit C (ou D) formé** est déterminée par une autre réaction quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage). Le produit C est alors le réactif titré par un autre réactif titrant de sorte à remonter à la quantité de A.
 - Un excès **précisément connu** de B est introduit et réagit avec A. La **quantité de B restante** est déterminée par une **autre réaction** quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage). On parle dans ce cas de **titrage en retour**.

UN PEU D'HISTOIRE
Wilhelm Ostwald (1853-1932), prix Nobel de chimie en 1909, écrit dans son ouvrage Les principes scientifiques de la chimie analytique : « la quantité des corps contenus dans un mélange est donnée par leur dosage ».

On parle souvent plus simplement de **titrage**.

Selon les réactions impliquées, on parle de titrage acido-basique, d'oxydoréduction, complexométrique ou par précipitation.

v_i représente le nombre stœchiométrique associé au composé i.

Équivalence et fin de titrage

L'**équivalence** d'un titrage volumétrique est le **point théorique** où les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

Dans le cas d'un titrage volumétrique direct, la relation entre les quantités de matière du réactif titré A et du réactif titrant B à l'équivalence est :

$$\frac{n_{0,A}}{v_A} = \frac{n_{\text{éq},B}}{v_B}$$

avec $n_{0,A}$ la quantité de matière initiale de A à déterminer et $n_{\text{éq},B}$ la quantité de matière de B versée à l'équivalence. Cette relation revient à :

$$\frac{c_{0,A} V_0}{v_A} = \frac{c_B V_{\text{éq},B}}{v_B}$$

avec $c_{0,A}$ la concentration de A à déterminer, V_0 le volume de solution à titrer, c_B la concentration de la solution titrante et $V_{\text{éq},B}$ le volume de solution titrante versée à l'équivalence généralement appelé **volume équivalent**.

La difficulté lors des titrages volumétriques est de repérer **expérimentalement** l'équivalence avec précision. Dans la pratique, le volume de réactif titrant versé à l'équivalence est **évalué** par l'expérimentateur en observant la **modification d'une propriété physico-chimique de la solution** :

- par une **méthode colorimétrique** : un des réactifs ou produits est coloré ou bien un **indicateur coloré** ou un **indicateur de fin de réaction** est ajouté à la solution ;
- par le **suivi d'une grandeur physique** qui varie au cours du titrage et qui est **fortement modifiée à l'équivalence** : pH, potentiel, conductance, absorbance, etc.

Le volume mesuré expérimentalement est appelé **volume de fin de titrage**.

Un titrage est d'autant plus précis que la méthode utilisée pour mettre en évidence l'équivalence permet d'évaluer un volume de fin de titrage aussi proche que possible du volume équivalent. L'**erreur de titrage** $\Delta V_{\text{titrage}}$ est la différence entre le volume équivalent (théorique) et le volume de fin de titrage (expérimental).

Très généralement, le volume de fin de titrage est appelé, par abus de langage, **volume équivalent** et noté simplement $V_{\text{éq}}$.

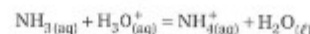
La relation permettant de déterminer la concentration inconnue s'écrit finalement :

$$c_{0,A} = c_B \frac{v_A}{v_B} \frac{V_{\text{éq}}}{V_0}$$

Exemples de titrages

Titrage direct

La concentration c_{0,NH_3} d'une solution ammoniacale de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage acido-basique direct** par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$. La réaction de titrage s'écrit :



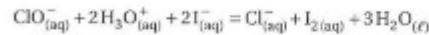
Le volume équivalent V_{eq} peut être estimé en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur coloré et la relation à l'équivalence permet de déterminer la concentration en ammoniac c_0, NH_3 :

$$c_0, \text{NH}_3 = c_0, \text{H}_3\text{O}^+ \frac{V_{\text{eq}}}{V_0}$$

Titration indirecte

La concentration en ions hypochlorite c_0, ClO^- d'une solution d'eau de Javel de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage d'oxydoréduction indirecte**.

Les ions hypochlorite réagissent avec des ions iodure selon la réaction suivante :



Cette réaction est quantitative et rapide mais on ne peut pas repérer le point de fin de titrage car la solution se teinte en marron, couleur d'une solution aqueuse du diiode, dès la première goutte de solution d'ions iodure versée. On ajoute donc un **excès** d'ions iodure.

Le diiode ainsi formé ($n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = n_{0, \text{ClO}^-}$) est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, selon la réaction de titrage suivante :



Le point de fin de titrage est repéré par la disparition de la coloration bleue du diiode en présence d'empois d'amidon (indicateur de fin de réaction) et la relation à l'équivalence s'écrit :

$$\frac{n_{\text{I}_2}^{\text{formé}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{versé}}}{2}$$

Il vient donc que :

$$c_0, \text{ClO}^- V_0 = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{V_{\text{eq}}}{2} \Rightarrow c_0, \text{ClO}^- = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{V_{\text{eq}}}{2V_0}$$

où V_{eq} est le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

Titration indirecte en retour

La concentration en éthanol $c_0, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ d'une solution aqueuse de volume V_0 peut être déterminée grâce à un **titrage d'oxydoréduction en retour**.

L'éthanol réagit avec une solution de permanganate de potassium de concentration $c_{\text{MnO}_4^-}$ selon la réaction suivante :

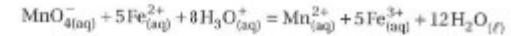


Cette réaction est quantitative mais **très lente** pour servir de réaction de titrage. On ajoute donc un **excès connu précisément** d'ions permanganate noté $V_{\text{excès}}$. La quantité en excès est donnée par la relation :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{excès}} = n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} - n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{consommé}} = n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{versé}} - \frac{4}{5} n_0, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

En fait, la coloration marron est due au complexe I_2^{aq} formé par réaction entre I_2 et $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

L'excès de permanganate est ensuite titré par une solution d'ions fer (II), selon la réaction de titrage suivante :



L'équivalence est estimée par l'observation de la décoloration de la solution due à la disparition des ions $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ et la relation à l'équivalence s'écrit :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{excès}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{versé}}}{5}$$

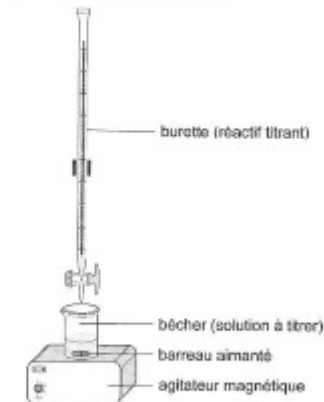
Il vient donc que :

$$c_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{excès}} - \frac{4}{5} c_0, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} V_0 = c_{\text{Fe}^{2+}} \frac{V_{\text{eq}}}{5}$$

Mise en œuvre pratique

Conditionnement de la burette

1. Mettre en place la burette graduée sur son support, robinet fermé. Placer un bécher « poubelle » sous la burette.



Dispositif expérimental d'un titrage volumétrique. ■ : Fixation ferme ou pince à burette.

2. Verser dans la burette graduée un peu de solution titrante de concentration connue afin de la **rincer**, robinet fermé. Vider la burette dans le bécher « poubelle ».
3. La remplir avec la solution titrante, en ayant pris soin de fermer préalablement le robinet.
4. Éliminer toute bulle d'air présente dans la burette, en particulier à proximité du robinet. Pour cela, ouvrir et fermer brusquement le robinet.
5. Ajuster le volume de solution titrante au zéro de la graduation, l'excès de solution est récupéré dans le bécher « poubelle ».

La concentration de la solution titrante est connue précisément.

Si au cours du titrage le volume d'une bulle évolue, la précision du titrage sera mauvaise.

Déroulement du titrage

1. Verser dans le bécher qui va servir au titrage, un **volume précis** de solution à titrer avec une **pipette jaugée préalablement rincée avec la solution**. Ajouter un barreau aimanté plat dans le bécher et placer ce dernier sous la burette. Agiter sans éclabousser les parois.
2. Selon le mode de détection du point de fin de titrage choisi, ajouter un indicateur coloré ou de fin de réaction ou mettre en place un appareil de mesure. Ne pas oublier d'observer et/ou de mesurer les propriétés de la solution dans le bécher **avant de débiter le titrage**.
3. Verser un peu de solution titrante. S'il reste une goutte au bout de la burette, appuyer doucement la paroi du bécher sur la pointe de la burette afin que la goutte délivrée soit effectivement contenue dans le bécher. Agiter pour homogénéiser.
4. Lire le volume versé. Observer et/ou mesurer les propriétés de la solution dans le bécher pour ce volume.
5. Répéter les opérations 3 et 4 **en adaptant les volumes versés** à la technique expérimentale de détection du point de fin de titrage choisi jusqu'au volume équivalent.
6. Dépasser ensuite la volume équivalent estimé de sorte à confirmer que le volume équivalent a bien été atteint.

Prévoir un bécher assez grand si le suivi du titrage se fait au moyen d'électrodes.

À la fin du titrage, la burette graduée est vidée et rincée avec de l'eau distillée.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Titration d'une solution ammoniacale

Un volume $V_0 = 20$ mL de solution ammoniacale de concentration c_0 prélevée avec une pipette jaugée de classe A ayant une incertitude de 0,02 mL est titrée, en présence d'indicateur coloré, par une solution d'acide chlorhydrique commerciale de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ placée dans une burette de classe B de 25 mL ayant une incertitude de 0,05 mL et graduée tous les 0,1 mL.

Détermination de c_0

La réaction de titrage est :



L'équivalence est déterminée expérimentalement par le changement de couleur de la solution dû à l'ajout d'un indicateur coloré (fiche 7). Le rouge de méthyle est choisi (zone de virage 4,2-6,2). On trouve $V_{\text{eq}} = 20,1$ mL et donc c_0 via la relation à l'équivalence :

$$c_0 = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_0} = 1,0 \cdot 10^{-1} \frac{20,1}{20} = 1,005 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$