

CONTROLE DE LA QUALITE PAR DOSAGE

LE DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT

I. LE DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT

1. Principe

Le dosage par titrage direct se base sur une réaction chimique entre l'espèce à doser et une autre espèce de concentration connue. La réaction mise en jeu est appelée " réaction support du titrage".

Ce type de dosage permet de déterminer la quantité de matière ou la concentration de l'espèce à doser. Il est considéré comme une méthode destructive du fait que l'espèce à doser est consommée lors de la réaction.

2. Réaction support du dosage

Quelle que soit la nature de la réaction chimique (acido-basique, oxydoréduction ou autres), la réaction support de dosage doit présenter les trois caractéristiques suivantes :

- **Totale** : L'espèce à doser doit être complètement consommée à la fin de la réaction.
- **Rapide** : La réaction doit se faire instantanément ou dans un temps très court

- **Unique** : L'espèce à doser ne doit pas être impliquée dans d'autres réactions (réactions secondaires ou parasites)

3. L'équivalence

L'équivalence d'un titrage est l'état d'un système chimique dont les réactifs ont été consommés en proportions stœchiométriques.

Pour pouvoir repérer l'équivalence lors d'un titrage, il suffit de suivre une grandeur physique par une technique appropriée.

Par exemple :

- Suivre la conductivité à l'aide d'un conductimètre lors du titrage des ions qui sont réactifs
- Suivre le pH à l'aide d'un pH-mètre lors du titrage d'un acide ou d'une base
- Suivre la variation de couleur en utilisant des indicateurs colorés lors des titrages acido-basiques

Dans ces trois exemples, l'équivalence est généralement repérée par un saut important du pH, une variation considérable de la conductivité ou un changement brutal de la couleur.

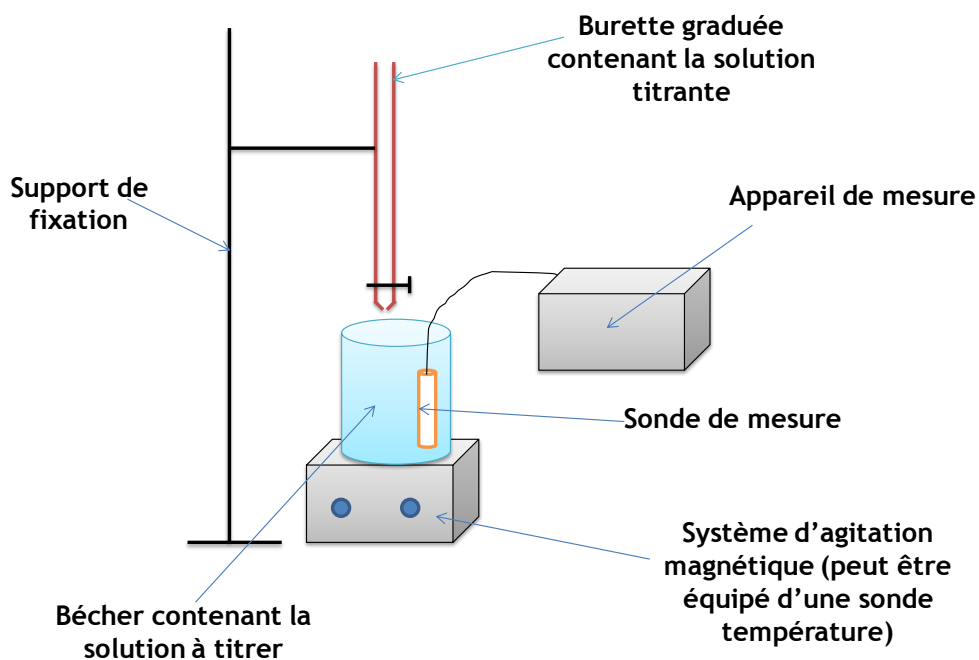
II. LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. Le montage

Le montage d'un dosage par titrage est constitué de plusieurs éléments (voir l'image) :

- **Un bécher** contenant la solution ou l'espèce à doser

- **Un système d'agitation magnétique** qui peut être équipé d'une sonde de température en cas de besoin d'un chauffage doux
- **Une burette graduée** contenant la solution titrante de concentration connue
- **Un appareil de mesure** muni d'une sonde de mesure comme par exemple un pH-mètre, un conductimètre...
- **Un support de fixation** ou potence pour bien fixer la burette au-dessus de la solution à doser



Dans le cas de titrage en présence d'un indicateur coloré, on n'utilise pas un appareil de mesure et l'équivalence est repérée grâce au changement de couleur de la solution à titrer.

2. Les précautions lors du titrage direct

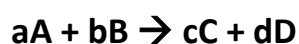
- Les matériels utilisés doivent être **propres et secs**.
- La solution ou l'espèce à doser doit être prélevée avec une **pipette jaugée**. Le choix de la pipette dépend du volume à prélever : Par exemple, pour prélever 10 mL, on choisit celle du 10 mL.
- La solution titrante doit être versée dans une **burette graduée**, propre et préalablement rincée avec cette même solution.
- **La lecture** du volume versé doit se faire correctement : vos yeux doivent être parfaitement placés au même niveau que la valeur à lire sur la burette. Attention on lit toujours la valeur sur la partie basse du ménisque.
- Généralement, on effectue **deux dosages** : Un premier rapide pour déterminer la zone de l'équivalence et un deuxième plus précis dont on va verser très doucement la solution titrante au voisinage de l'équivalence pour déterminer précisément le volume à l'équivalence.

3. Résultats et exploitation

Comme présenté précédemment, le dosage par titrage se base sur une réaction chimique. Donc, d'un côté il y aura les réactifs (solutions titrante et à titrer) et de l'autre côté il y aura les produits de la réaction. Les coefficients stœchiométriques des réactifs jouent un rôle très important dans le calcul à l'équivalence.

On prendra, dans la suite, le cas d'une réaction chimique générale mettent en jeu deux réactifs A et B. On considère A est le réactif à doser (de concentration C_A inconnue) et B le réactif titrant de concentration connue C_B .

L'équation de la réaction est la suivante :



Avec a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques de A, B, C et D.

Supposons un volume connu de A (V_A) est titré par B de concentration C_B connue. Le volume à l'équivalence est connu et noté V_E .

Pour déterminer la concentration inconnue de l'espèce A (C_A ??), deux méthodes sont généralement appliquées :

Méthode 1 :

A l'équivalence, les réactifs A et B sont consommés en proportion stœchiométriques. Donc, on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{n_A (\text{dosé})}{a} = \frac{n_B (\text{versé})}{b}$$

→

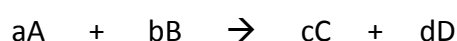
$$\frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_E}{b}$$

→

$$C_A = \frac{a}{b} \frac{C_B \cdot V_E}{V_A}$$

Méthode 2 :

La deuxième méthode se base sur un tableau d'avancement,



$$t = 0 \quad n_A \quad n_B \quad 0 \quad 0$$

t	$n_A - ax$	$n_B - bx$	Cx	dx
Final	$n_A - ax_{\text{final}}$	$n_B - bx_{\text{final}}$	Cx_{final}	dx_{final}

A l'équivalence (état final), les deux réactifs sont totalement consommés.

Donc, on peut écrire :

$$n_A - ax_{\text{final}} = 0 \text{ et } n_B - bx_{\text{final}} = 0$$

$$\rightarrow x_{\text{final}} = \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

$$\rightarrow \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_E}{b}$$

$$\rightarrow C_A = \frac{a}{b} \frac{C_B \cdot V_E}{V_A}$$

III. LE TITRAGE DIRECT PAR CONDUCTIMÉTRIE

1. Objectif

Le titrage conductimétrique peut être utilisé lors du titrage des ions en solution. Il permet donc, de déterminer la quantité de matière ou la concentration de l'espèce chimique à doser.

2. Principe

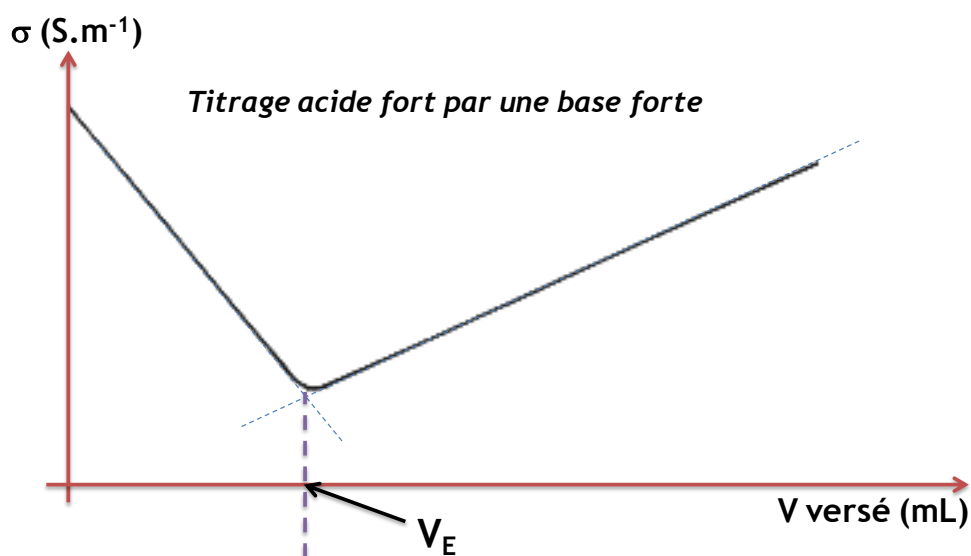
Le titrage par conductimétrie se base sur le suivi de la conductivité du milieu lors de la réaction de titrage. L'équivalence est généralement repérée par une variation importante de la conductivité et une inversion de l'évolution (notée par une inversion de la droite et une variation de sa pente).

3. Résultats et exploitation

Donc, généralement, le suivi de la réaction de titrage par conductimétrie est représenté sous la forme $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ et il se traduit par deux droites de pentes différentes, une avant l'équivalence et l'autre après l'équivalence.

Ainsi, l'équivalence est souvent obtenue à l'intersection entre ces deux droites.

Un exemple est présenté ci-dessous dans le cas de titrage d'un acide fort par une base forte.



Après le repérage du volume versé à l'équivalence, la concentration de l'espèce à titrer peut être déterminée en utilisant une de deux méthodes présentées précédemment, à savoir par la méthode de la stœchiométrie ou par la méthode du tableau d'avancement.

IV. LE TITRAGE DIRECT PAR PH-METRIE

1. Objectif

Titrer une solution acide ou basique en faisant intervenir une réaction acido-basique et en suivant l'évolution du pH au cours de cette réaction.

2. Principe

Le principe de ce dosage se base sur l'évolution du pH de la solution ou de l'espèce à doser au cours d'une réaction acido-basique. Dès qu'il y a un saut important du pH, l'équivalence est atteinte et la concentration de la solution à doser peut être ainsi déterminée.

Donc, si on souhaite doser une solution acide, on utilise une solution basique comme solution titrante et vice-versa.

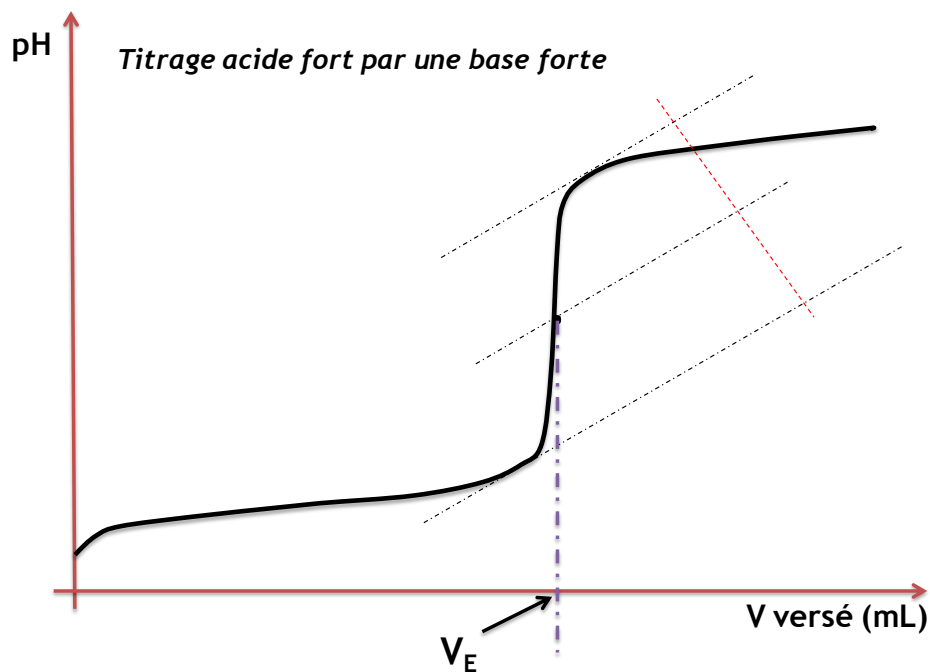
3. Résultats et exploitation

Généralement, le suivi de la réaction de titrage par pH-métrie est représenté sous la forme $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ et il se caractérise par un saut important du pH au voisinage de l'équivalence.

Ainsi, l'équivalence est obtenue au point d'inflexion de la courbe dans le saut de pH. Ce point peut être déterminé par deux méthodes.

Méthode 1 : Méthode des tangentes parallèles

Un exemple d'un titrage direct par pH-métrie est présenté ci-dessous (cas de titrage d'un acide fort par une base forte).



Une fois le titrage est obtenu, on dresse le graphique représentant $\text{pH} = f(V \text{ versé})$. Pour déterminer le volume à l'équivalence, il faut suivre les étapes suivantes :

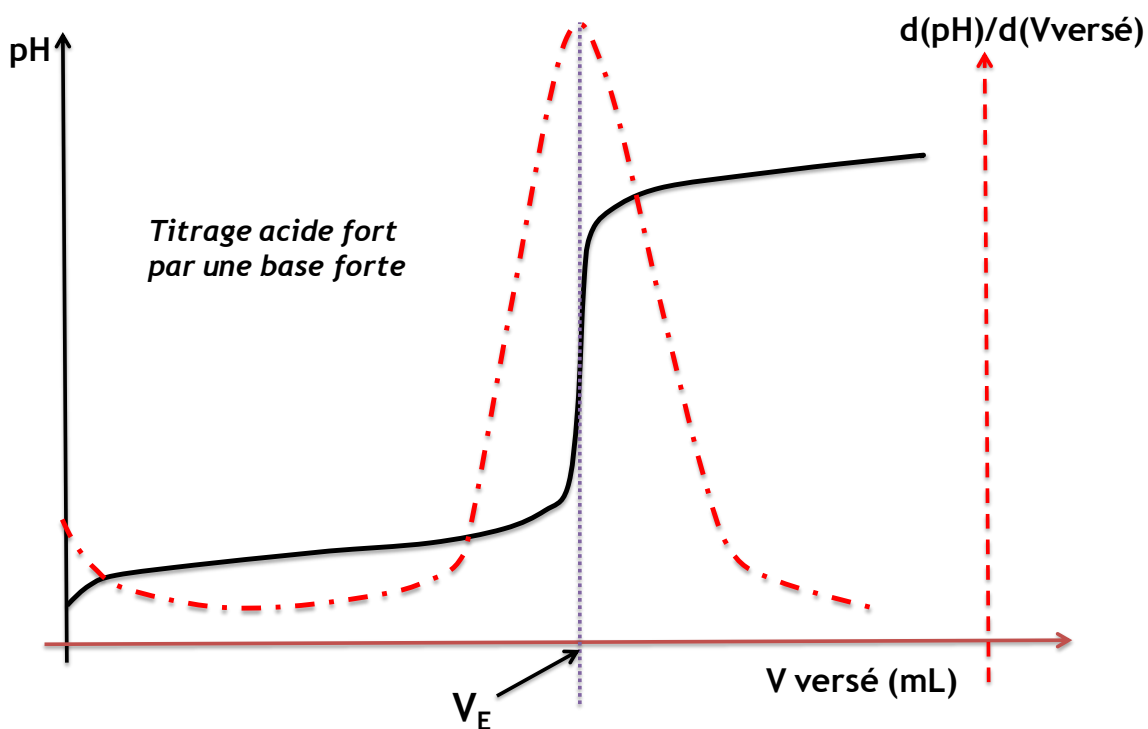
- On trace les deux tangentes en bas et en tête du saut de pH. Les deux tangentes doivent être parallèles.
- On trace une droite perpendiculaire sur les deux tangentes.
- On trace une droite parallèle au deux tangentes et passant par le milieu de la droite perpendiculaire. L'intersection de cette droite parallèle avec la courbe de titrage représente le point d'équivalence.
- Ainsi, par projection de ce point sur l'axe des abscisses, on obtient le volume versé à l'équivalence.

Dès que le volume versé à l'équivalence est repéré, la concentration de l'espèce à titrer peut être déterminée en utilisant une de deux méthodes présentées précédemment, à savoir par la méthode de la stœchiométrie ou par la méthode du tableau d'avancement.

Méthode 2 : Méthode de dérivé

La méthode consiste à effectuer, à l'aide d'un logiciel approprié (Excel, Origin ou autres), la dérivée du pH en fonction du volume versé. Ainsi, on trace cette dérivée par rapport au volume versé.

Le graphique obtenu représente donc, $d(\text{pH})/d(V_{\text{versé}}) = f(V_{\text{versé}})$. Par exemple, dans le cas de titrage direct d'un acide fort par une base forte, on obtient le graphique suivant :



Comme vous pouvez le constater sur ce graphique, la fonction dérivée présente un maximum. Ce maximum, correspond, mathématiquement, au point d'inflexion de la courbe. Donc, au point d'équivalence. Ainsi, la projection de ce point sur l'axe des abscisses permet d'obtenir le volume versé à l'équivalence.

Le repérage du volume versé à l'équivalence permet ainsi de déterminer la concentration de l'espèce à titrer, en utilisant une de deux méthodes présentées précédemment, à savoir par la méthode de la stœchiométrie ou par la méthode du tableau d'avancement.

V. LE TITRAGE DIRECT EN PRESENCE D'UN INDICATEUR COLORE

Ce type de titrage est généralement appliqué dans le cas où l'une des espèces titrées, titrantes ou formées, présente une couleur. Il est également employé lorsque toutes les espèces précédemment citées sont incolores.

Ce type de titrage peut être envisagé dans des réactions acido-basiques, oxydoréductions, précipitation...

Les indicateurs colorés sont des espèces chimiques acido-basiques qui présentent plusieurs teintes différentes, en fonction du pH du milieu. Donc, dès qu'il y a un saut important du pH, leur couleur change et l'équivalence est atteinte.

Par contre, ces espèces doivent être choisies soigneusement, en fonction de la réaction chimique mise en jeu.

En effet, le pH à l'équivalence doit être dans la zone de virage de couleur de l'indicateur coloré. Donc, chaque indicateur coloré est adapté à certains types de réactions chimiques, en fonction du pH du milieu. Ainsi, le pKa de l'indicateur coloré doit être compris dans le saut de pH.

Par exemple, lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH à l'équivalence est toujours égal à 7. Donc, pour ce type de dosage, il faudra choisir un indicateur coloré ayant une zone de virage autour de 7.

On peut choisir, le Bleu de Bromothymol qui a une zone de virage de 6 à 7,6.

Par contre, lors de dosage d'un acide par une base forte, le pH à l'équivalence est supérieur à 7. Donc, il faudra sélectionner un indicateur coloré avec une zone de virage supérieure à 7 et qui correspond à la zone de l'équivalence.

On peut choisir, par exemple, le phénophtaléine qui présente une zone de virage de 8,1 à 10.

A noter : L'indicateur coloré doit être introduit en très faible quantité pour ne pas perturber la réaction support du dosage. En effet, lors d'un dosage direct, quelques gouttes de l'indicateur coloré suffisent.