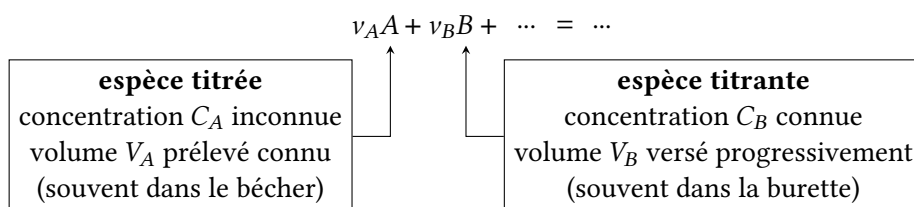


# Titrages

- **Dosage** = méthode de mesure de quantité de matière ou de concentration.
  - par étalonnage : mesure d'une grandeur physique et comparaison à des valeurs connues
  - par titrage : réaction(s) chimique(s) qui consomment l'espèce dosée.

## I - Titrage simple

- **Réaction de titrage** : rapide, quantitative (= quasi-totale) + spécifique et repérage aisé de l'équivalence.



- **Équivalence** : espèces  $A$  et  $B$  apportées en proportions stœchiométriques.

$$\frac{C_A V_A}{v_A} = \frac{C_B V_{B,E}}{v_B} \quad \leadsto \quad C_A = \dots$$

Équivalence = fin de titrage  $\leadsto$  plus de réaction après l'équivalence.

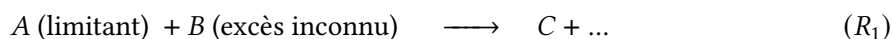
- **Repérage de l'équivalence** :
  - colorimétrique, utilisation éventuelle d'un indicateur coloré;
  - début de précipitation (mais pas la fin);
  - pH-métrie : saut de pH ( $\leadsto$  méthode des tangentes ou de la dérivée + nécessité de resserrer les points de mesure au voisinage de l'équivalence);
  - potentiométrie : saut de potentiel redox (idem);
  - conductimétrie :  $\sigma = f(V_B)$  est affine par morceaux, l'équivalence correspond à la rupture de pente (nécessite un grand volume pour négliger la dilution au cours du titrage ou d'utiliser la conductivité corrigée).

## II - Titrages en deux étapes

- **Idee** : pas toujours facile d'identifier une réaction de titrage simple  $\leadsto$  problèmes de cinétique (redox) et/ou de spécificité et/ou de repérage de l'équivalence.

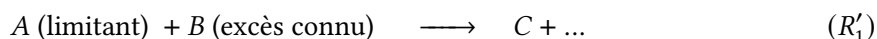
$\leadsto$  première étape inadaptée à un titrage (p.ex. lente), suivie d'une deuxième étape de titrage de l'état final de la première.

- **Titration indirecte ou par déplacement** : titrage du produit  $C$  formé au cours de la première étape.



Équivalence de  $(R_2)$  puis bilan de matière de  $(R_1)$  permettent d'en déduire  $C_A$ .

- **Titration en retour ou par excès** : titrage de l'excès de réactif  $B$  restant à l'issue de la première étape.



Équivalence de  $(R'_2)$  puis bilan de matière de  $(R'_1)$  permettent d'en déduire  $C_A$ .

### III - Titrages compétitifs

- **Idée** : deux réactions différentes de titrage dans la même solution titrée, p.ex. mélange d'acides  $A_1H$  et  $A_2H$



- **Ordre des réactions** : la réaction qui a lieu en premier (= la plus avancée quel que soit le volume versé) est celle de plus grande constante d'équilibre.

- **Titrages successifs** :

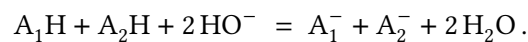
- premier titrage terminé avant que le deuxième ne commence :

$$\frac{[A_1^-]}{[A_1H]} > 100 \quad \text{et} \quad \frac{[A_2^-]}{[A_2H]} < \frac{1}{100}.$$

- nécessite  $K_1/K_2 > 10^4$  soit  $\Delta pK_a > 4$ ;
- deux sauts de pH bien distincts, donc deux équivalences à exploiter pour trouver les deux concentrations.

- **Titrages simultanés** :

- les deux titrages ont lieu en même temps ;
- un unique saut de pH qui peut s'exploiter en raisonnant sur la réaction apparente



- titrage simultané des deux acidités d'un diacide  $AH_2$  : la réaction apparente s'écrit

