

I. Notion de dosage ou de titrage d'une solution

1. Définition

Titrer ou doser une espèce chimique dans une solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans cette solution.

2. Les principales sortes de dosages

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la concentration molaire d'espèces chimiques en solution. Voici les principales :

- ▶ dosage colorimétrique
- ▶ dosage conductimétrique
- ▶ dosage pH-métrique
- ▶ dosage potentiométrique.

Les deux premières méthodes sont étudiées en classe de première, la troisième en classe de terminale et la dernière pendant les études post-bac.

II. Principe d'un dosage

1. Matériel utilisé

- * 1 burette graduée
- * 1 agitateur magnétique avec son barreau aimanté
- * 1 bêcher
- * un pot poubelle
- * une pipette jaugée et sa poire aspirante (pro-pipette).

Souvent, il faut diluer une solution pour pouvoir effectuer le dosage de celle-ci dans de bonnes conditions.

Il est donc vivement conseillé de lire la fiche  Réaliser une dilution à partir d'une solution.

2. Solution titrante - solution titrée

▶ La **solution titrante** est une solution dont on connaît la concentration molaire. On la verse dans la **burette graduée**.

▶ La **solution titrée** est une solution, diluée ou non, dont on ignore la concentration molaire. Son volume est mesuré avec la pipette jaugée : il est donc connu.

On verse ensuite la solution dans le bêcher.

3. Mode opératoire pour un dosage

Le mode opératoire explicité par la suite est à suivre scrupuleusement lors des **travaux pratiques** :

▶ Pour mesurer les volumes des solutions à titrer, on utilise des pipettes jaugées de 10 mL, 20 mL, ... et des poires aspirantes ou propipettes. Il existe des pipettes à **1 trait de jauge** (*schéma 1*) et des pipettes à **2 traits de jauge** (*schéma 2*).

On ne pipette jamais directement dans le flacon ; il faut d'abord verser la solution dans un bêcher. Rincer la pipette avec un peu de solution puis prélever un volume V de cette solution.

Tenir la pipette verticale pour que le niveau du liquide soit parallèle au trait de jauge (*schéma 3*) et aspirer la solution. Il faut ajuster le niveau de la solution au trait de jauge : placer les yeux à la

hauteur du trait pour une bonne visée (*schéma 4*) et maintenir la pipette verticale au contact du bécher penché afin d'atteindre la précision maximale de mesure. Ensuite, il faut verser la solution prélevée dans un autre bécher en faisant couler cette solution le long de la paroi du bécher (*schéma 5*).

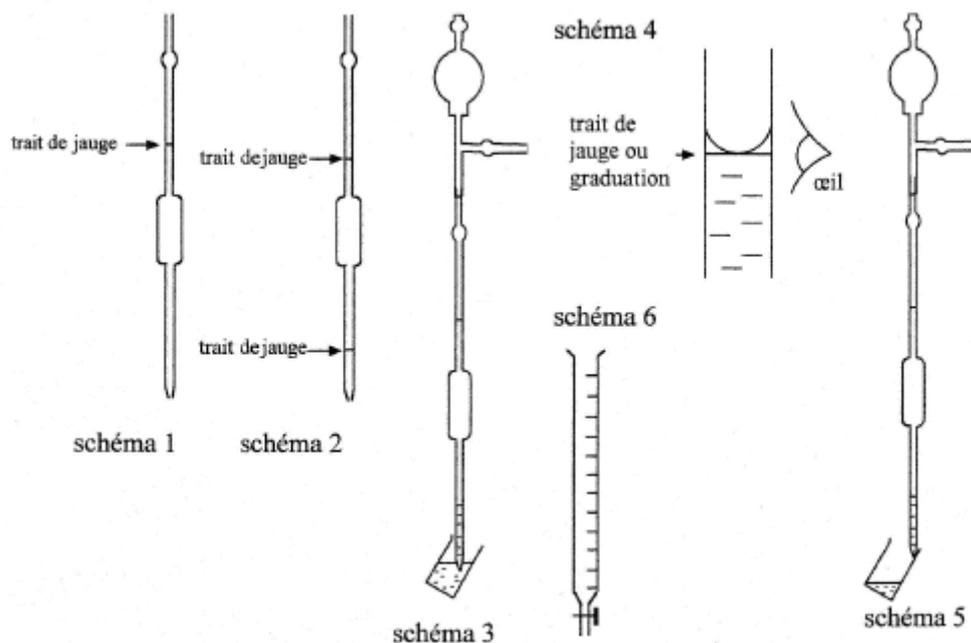
► Pour mesurer les volumes des solutions titrantes, on utilise des burettes graduées de 25 mL, 50 mL (*schéma 6*).

Il faut d'abord rincer la burette avec la solution titrante puis remplir la burette en n'oubliant pas de remplir son bec et effectuer la mise à niveau de la solution devant la graduation zéro en utilisant un pot poubelle.

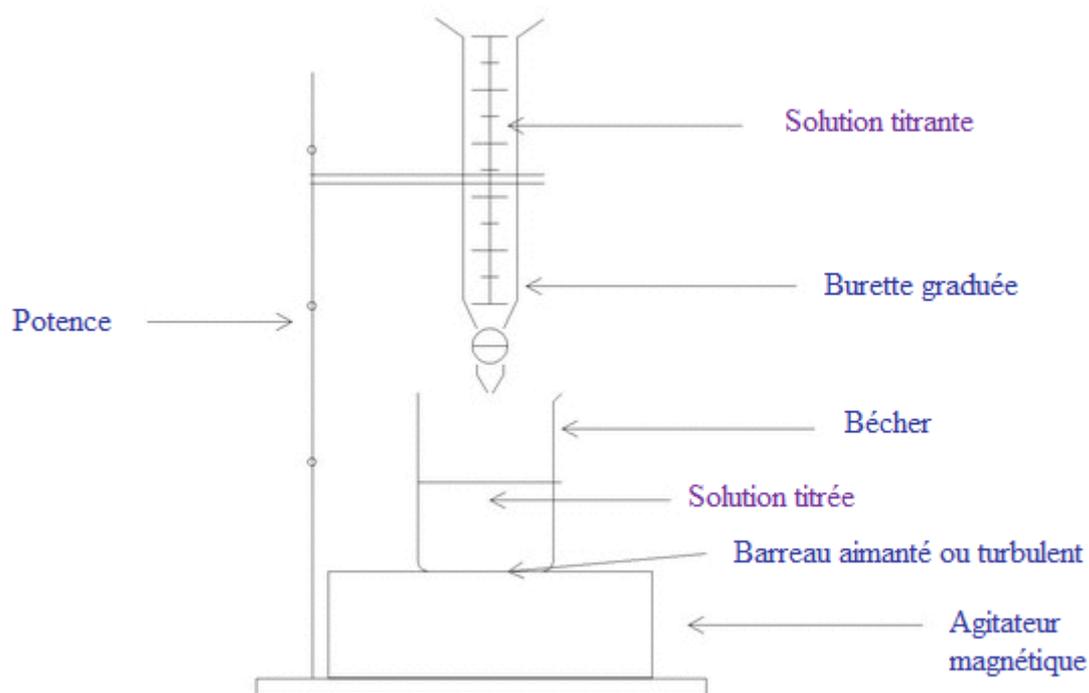
► Attention, lorsqu'on ajuste le niveau de la solution devant le trait de jauge ou le zéro de la burette, il faut éviter les erreurs de parallaxe et mettre l'oeil devant la surface libre de la solution (*schéma 4*).

► Il faut agiter la solution titrée pendant tout le dosage. On utilise un agitateur magnétique et son barreau aimanté ou turbulent que l'on place dans le bécher. Il faut régler la vitesse de rotation du barreau aimanté : il ne doit pas y avoir de **projections**.

► A la fin du dosage, toute la verrerie utilisée (béchers, pipettes, burettes, ...) ainsi que le barreau aimanté doivent être rincés avec de l'eau distillée.



4. Schéma du dosage



III. Détermination de la concentration molaire d'une solution titrée

1. Équivalence

* Au début du dosage, à chaque ajout de solution titrante, le réactif de la solution titrante est consommé et la quantité de réactif titré dans le bécher diminue peu à peu. Le réactif titrant est donc le réactif limitant.

* Pour un certain volume versé V_E de solution titrante, les deux réactifs sont tous deux entièrement consommés.

* Si on continue de verser de la solution titrante, il n'y a plus de réaction : le réactif titrant versé ne réagit plus avec le réactif titré. Le réactif titré devient donc le réactif limitant.

Ce changement de réactif limitant définit l'**équivalence du dosage**. Le volume V_E de la solution titrante versé à l'équivalence est appelé **volume équivalent**.

Définition :

L'équivalence est atteinte quand les réactifs de la réaction du dosage ont été introduits dans des proportions stoechiométriques.

Cette définition sera mieux comprise une fois l'exemple de la partie V. traité.

2. Propriété du dosage

Une réaction de dosage doit être

- ▶ **rapide**
- ▶ **quantitative** : la réaction doit être quasi-totale
- ▶ **spécifique à l'espèce dosée** : le réactif titré contenu dans le bécher ne doit réagir qu'avec le

réactif titrant versé dans la burette.

IV. Les différentes sortes de dosages

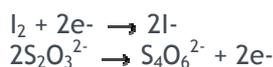
1. Dosage colorimétrique

Un dosage colorimétrique est possible lorsque l'une des espèces chimiques intervenant dans la réaction du dosage possède une couleur caractéristique, les autres étant incolores.

Exemple : dosage du diiode (I_2) dans un désinfectant par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$).

► Les couples en jeu sont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

► L'équation de la réaction du dosage est



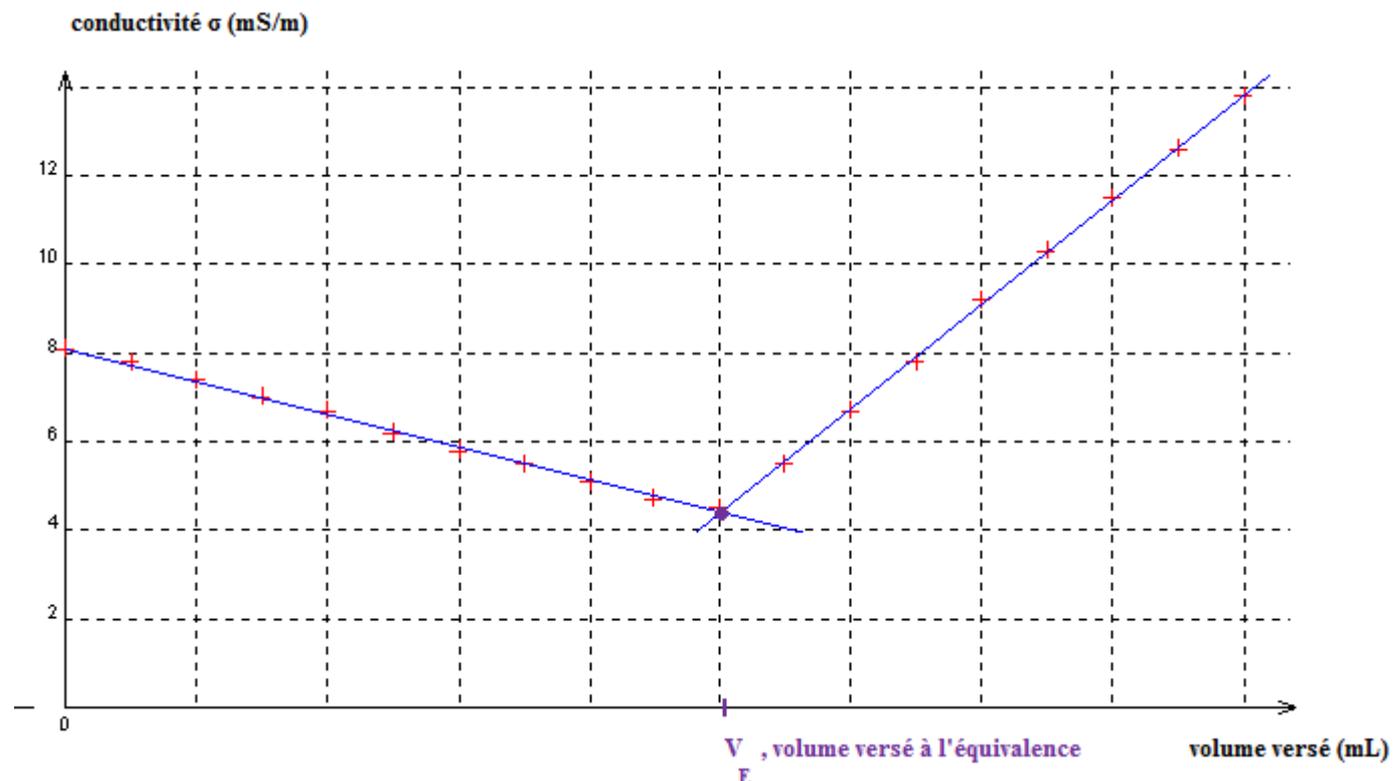
Seul le diiode est une espèce colorée (de couleur marron-jaune suivant la dilution), donc à l'équivalence tout le I_2 contenu dans le bécher a réagi avec le $S_2O_3^{2-}$ versé : la solution devient subitement incolore.

On peut alors déterminer le volume équivalent V_E par lecture de la burette graduée (quantité de thiosulfate de sodium versée).

Remarque : en terminale, il sera possible d'utiliser des **indicateurs colorés** pour repérer l'équivalence. Voir la fiche **Réactions acido-basiques**.

2. Dosage conductimétrique

La mesure de la conductivité σ de la solution titrée dans le bécher permet - grâce à un conductimètre et un ordinateur - de **tracer la courbe** $\sigma = f(V_{\text{versé}})$:



Le volume pour lequel la conductivité est minimale correspond au **point équivalent** : ce point, intersection des deux droites tracées a pour abscisse le volume équivalent V_E .

Remarque : il est possible de déterminer les pentes de chaque droite par le calcul.

Exemple : dosage de l'ion Cl^- par l'ion Ag^+ .

3. Dosage pH-métrique

Cette étude sera faite en classe de **terminale**.

Voir la fiche  Réactions acido-basiques.

4. Dosage potentiométrique (hors-programme)

Cette étude sera faite pendant les **études supérieures**.

V. Exemple

*Une solution commerciale d'eau oxygénée est diluée **au centième**.*

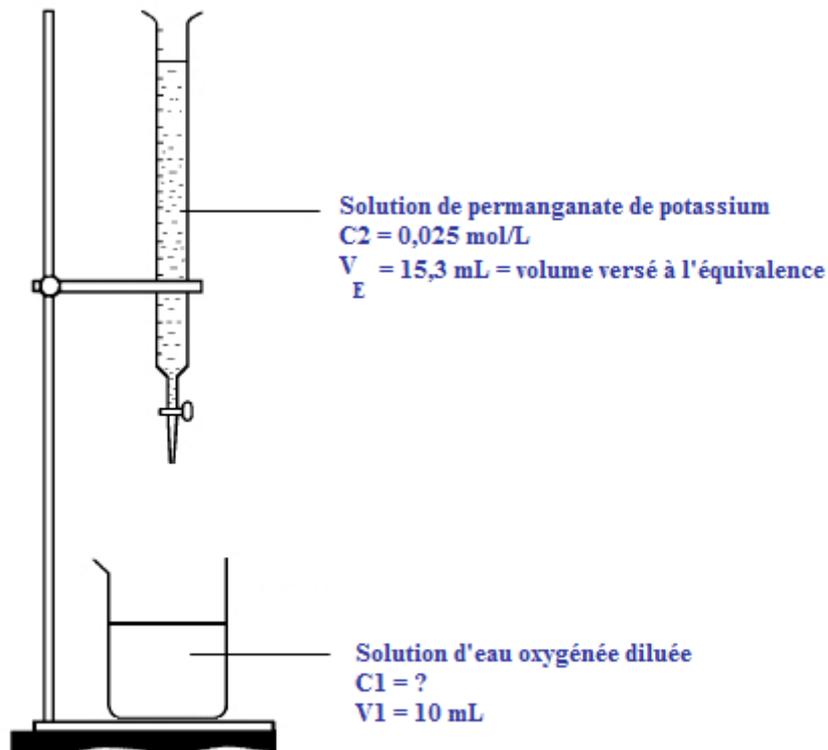
On réalise le dosage de 10 mL de la solution diluée par une solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,025 mol/L.

Il faut alors verser 15,3 mL de la solution de permanganate de potassium pour que la coloration violette persiste.

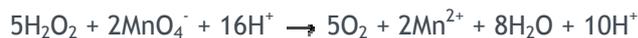
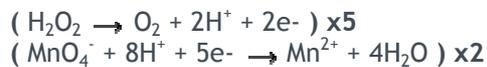
1. Faire le schéma annoté du dosage.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
3. Comment repère-t-on expérimentalement l'équivalence ?
4. Pourquoi la réaction doit-elle se faire en milieu acide ?
5. Déterminer la concentration de la solution diluée.
6. En déduire la concentration de la solution commerciale.

Réponses :

1. Schéma annoté du dosage :



2. Les couples en jeu sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
 MnO_4^- réagit avec H_2O_2 donc l'équation-bilan s'écrit :



L'équation de la réaction du dosage est donc, une fois simplifiée, $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

3. Avant l'équivalence, si on ajoute du permanganate de potassium dans le bécher, celui-ci réagit avec l'eau oxygénée pour donner l'ion manganèse (II) avec de l'eau. La solution contenue dans le bécher reste incolore puisque seul MnO_4^- a une couleur caractéristique (le violet) et qu'il réagit.
 A l'équivalence, tout le H_2O_2 a réagi avec le MnO_4^- versé : la solution est encore incolore. Mais l'ajout d'une goutte supplémentaire de permanganate de potassium engendrera la **persistance de la coloration violette**, ce dernier se trouvant alors en excès.
 C'est ainsi qu'on repère expérimentalement l'équivalence.

4. Il suffit de regarder l'équation de la réaction du dosage pour voir que cette réaction se fait en présence d'ions H^+ , donc en milieu acide.

5. Il existe deux méthodes pour déterminer la concentration C_1 de la solution diluée.

1ère méthode : utilisation de l'équation de la réaction du dosage : $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

L'équivalence est atteinte quand les réactifs de la réaction du dosage ont été introduits dans des proportions stoechiométriques.

Donc à l'équivalence,

$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ dans } V_1}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-) \text{ versée dans } V_E}{2}$ (on divise par le coefficient stoechiométrique de chaque réactif)

$$\Leftrightarrow \frac{C_1 \cdot V_1}{5} = \frac{C_2 \cdot V_E}{2}$$

$$\Leftrightarrow C_1 = \frac{5}{2} \cdot \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1}$$

2ème méthode : utilisation d'un tableau d'avancement

État	Avancement (mol)	n(H ₂ O ₂)	n(MnO ₄ ⁻)	n(Mn ²⁺)	n(O ₂)	n(H ₂ O)
initial	0	C ₁ · V ₁	C ₂ · V _E	0	0	Solvant
final	x _f	C ₁ · V ₁ - 5 · x _f	C ₂ · V _E - 2 · x _f	2 · x _f	5 · x _f	/

A l'équivalence, l'avancement de la réaction est x_E et tous les réactifs ont réagi :

$$C_1 \cdot V_1 - 5 \cdot x_E = 0 \Leftrightarrow x_E = \frac{C_1 \cdot V_1}{5}$$

$$C_2 \cdot V_E - 2 \cdot x_E = 0 \Leftrightarrow x_E = \frac{C_2 \cdot V_E}{2}$$

On retrouve finalement la relation $\frac{C_1 \cdot V_1}{5} = \frac{C_2 \cdot V_E}{2}$

Donc, la concentration de la solution diluée vaut $C_1 = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,025 \cdot 15,3}{10} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

6. L'énoncé nous dit que "la solution commerciale d'eau oxygénée est diluée au centième".

Si on note C₀ cette concentration, alors on a $C_1 = \frac{C_0}{100} \Leftrightarrow C_0 = 100 \cdot C_1$

La concentration de la solution commerciale vaut C₀ = 9,6 mol/L.

Remarque : le protocole de dilution est rappelé dans la fiche  Réaliser une dilution à partir d'une solution.

TITRAGE

Définition de l'équivalence [\[modifier\]](#)

Avant l'équivalence, la solution titrante, immédiatement consommée, est limitante. Il y a diminution de la concentration en ions titrés, et augmentation de la concentration en ions témoins de la solution titrante, ce qui entraîne une diminution ou une augmentation (si les ions témoins sont plus conducteurs que les ions titrés) de la conductivité de la solution.

A l'équivalence, la solution titrante et la solution titrée ont réagi dans les proportions stoechiométriques. Les deux réactifs sont limitants et entièrement consommés (à l'exception des ions témoins).

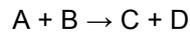
Après l'équivalence, la solution titrée, totalement consommée, devient limitante. La concentration en ions de la solution titrante augmente, ainsi que la conductance de la solution.

Définition

L'équivalence est donc le changement de réactif limitant.

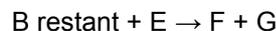
Titrages directs et titrages indirects [\[modifier\]](#)

- **Titrages directs** : l'analyte A réagit directement avec le réactif titrant B :

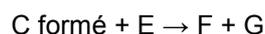


- **Titrages indirects** : l'analyte A réagit dans une première réaction chimique et l'équivalence est déterminée avec une autre réaction chimique :

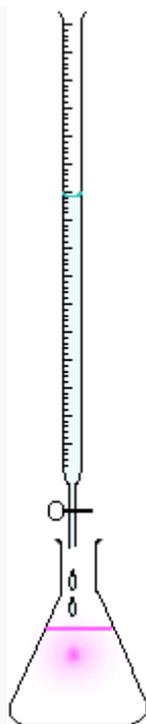
- Titrages en retour : l'analyte A réagit en premier lieu avec B en excès connu, on titre ensuite l'excès restant de B par un nouveau réactif E.



- Titrages par déplacement : l'analyte A réagit en premier lieu avec B en excès inconnu, ensuite le produit C formé par cette réaction est titré par un nouveau réactif E.



Matériel nécessaire [\[modifier\]](#)



Montage pour faire un titrage. La burette contient une solution titrante, et l'eren la solution à titrer

On utilise en général une burette graduée quand le titrage est manuel ou un titrimètre automatique quand on souhaite améliorer la répétabilité et la traçabilité. Le volume de l'échantillon est prélevé au moyen d'une pipette de volume déterminé et est placé dans un [Erlenmeyer](#). La [burette](#) contient toujours la solution de réactif titrant dont on connaît la [concentration](#). La burette donne le volume versé de solution titrante et donc nous donnera le point à l'équivalence. La solution à doser sera toujours dans un bécher ou autre récipient propre, elle sera en [volume](#) exactement connu.

Titration en solution aqueuse [\[modifier\]](#)

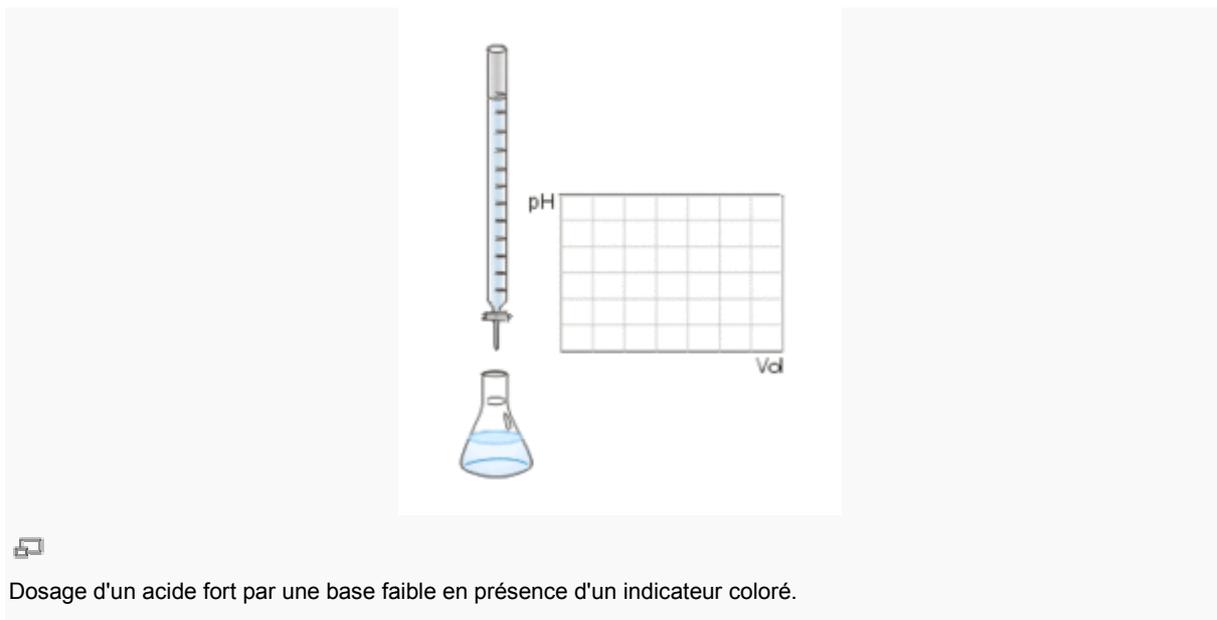
Pour réaliser un titrage, on réalise une réaction chimique où l'espèce en solution réagit avec une autre substance. L'espèce à doser est appelée *réactif titré* et la substance ajoutée est appelée *réactif titrant*

Selon la méthode utilisée pour la détection du point de neutralisation, il est possible de réaliser un [titrage colorimétrique](#), un [titrage conductimétrique](#), un [titrage potentiométrique](#) ([[pH-métrie](#) dans le cas d'un titrage acide-base), ...

Les titrages colorimétriques [\[modifier\]](#)

Article détaillé : [titrage par indicateurs colorés](#).

Les titrages pH-métriques [\[modifier\]](#)

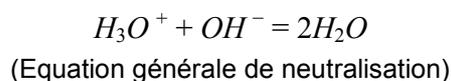


Ce type de titrage est réalisable uniquement avec des acides et des bases, faibles ou forts, et sous présence d'un [pH-mètre](#).

Titrage d'un acide fort par une base forte [\[modifier\]](#)

En solution, les [acides](#) forts comme l'acide chlorhydrique sont totalement dissociés et donnent des ions H_3O^+ . De même, les [bases](#) fortes se dissocient totalement pour libérer des ions OH^- .

Les ions H_3O^+ et OH^- réagissent de la façon suivante:



Au volume à l'équivalence tous les ions H_3O^+ et OH^- ont réagi, la seule réaction qui se produit est celle de [l'autoprotolyse de l'eau](#). Le pH est alors égal à 7. L'équivalence est indiquée soit par un indicateur de pH, soit indirectement par une courbe représentant le pH en fonction du volume de base versé. Vous devez pour cela relever les valeurs du PH-mètre pour chaque mL de solution versée. Quand le pH commence à augmenter de façon significative, versez alors 0,2 ml de solution entre chaque mesure de pH. Une fois que le pH sera redevenu relativement stable reprenez une mesure de pH tous les ml. En traçant la courbe du pH en fonction du volume de base versée, on obtient la courbe représentée comme sur le dessin ci-contre. Pour retrouver le volume à l'équivalence, vous devez tracer les [tangentes](#) aux deux points d'inflexion (là où la courbe change de direction). **Les tangentes doivent être parallèles**. Tracer une [perpendiculaire](#) à ces deux droites, puis grâce à un compas, tracer la [médiatrice](#) de la perpendiculaire. **La médiatrice doit être parallèle aux tangentes**. Le volume à l'équivalence est l'endroit où la médiatrice et la courbe se rencontrent, pour un pH de 7.

Les titrages conductimétriques [\[modifier\]](#)

Un titrage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, on mesure alors la [conductance](#) de la solution grâce à une électrode. Comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductance varie pendant le dosage. Cette notion est directement liée avec la [concentration](#) des ions présents. **Par exemple** : L'ion H_3O^+ conduit mieux le courant que l'ion OH^- . Si vous faites réagir les ions H_3O^+ , la conductance de la solution va baisser car ces ions disparaissent (la concentration des ions H_3O^+ diminue). Puis si vous continuez le titrage au-delà du point à l'équivalence, la conductance va monter, car les ions OH^- seront de plus en plus nombreux, (la concentration des ions OH^- augmente). En relevant les valeurs indiquées par le

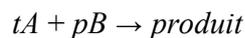
conductimètre, on peut tracer la droite de la conductance en fonction du volume versé. Il se dessine alors deux droites adjacentes, en forme de V. Le point adjacent indique le volume à l'équivalence.

Calculs [\[modifier\]](#)

Le but d'un titrage est de trouver la [concentration](#) en un élément donné. Il existe pour cela deux moyens possibles : par le calcul et par un tableau d'[avancement](#). Dans les deux cas il faut connaître l'équation bilan de la réaction.

Méthode mathématique [\[modifier\]](#)

- À l'équivalence, on a :



- Donc :

$$p \times n_A = t \times n_B$$

- D'où :

$$p(C_A \times V_A) = t(C_B \times V_B)$$

- Donc :

$$C_A = \frac{t(C_B \times V_B)}{pV_A}$$

Avec :

- C_A : concentration de la solution inconnue en mol.L⁻¹
- V_A : volume d'échantillon utilisé en litres (L)
- C_B : concentration de la solution connue en mol.L⁻¹
- V_B : volume de titrant coulé en litres (L)
- t et p : coefficients stoechiométriques

Cette formule est générale quels que soient les coefficients (ou nombres) stoechiométriques.

En raisonnant avec les concentrations, les coefficients stoechiométriques interviennent.

Tableau d'avancement [\[modifier\]](#)

Le bilan de la réaction s'écrit comme ceci :

	H_3O^+	OH^-	\longrightarrow	$2H_2O$
État initial	nH_3O^+	nOH^-		0
État intermédiaire	$nH_3O^+ - x$	$nOH^- - x$		$2x$
État final	0	0		$2x_{max}$

Au début du titrage, (quand vous n'avez encore rien versé), vous n'avez que des réactifs et aucun produit de réaction. Au fur et à mesure que votre réaction se déroule, une quantité x de réactif disparaît, alors qu'en même temps une quantité x de produit apparaît. C'est l'application de la loi de

Lavoisier. À la fin du titrage, c'est-à-dire quand un de vos réactifs a totalement disparu (celui se trouvant dans votre erlenmeyer) vous avez atteint l'avancement maximal, votre réaction ne peut pas aller plus loin.

À ce moment-là :

- $nH_3O^+ - x = 0$
- $nOH^- - x = 0$
- donc : $nH_3O^+ = nOH^-$
- $$C_{H_3O^+} = \frac{C_{OH^-} \times V_{OH^-}}{V_{H_3O^+}}$$

Ce tableau permet de comprendre ce qui se passe pendant la réaction et de ne pas se tromper avec les coefficients. En effet, vous avez juste à les reporter devant le X. Normalement quand vous avez de l'eau dans votre réaction vous devez écrire « en excès » (vous avez toujours plus d'eau qu'il n'en faut pour que la réaction se déroule)

Calcul d'un excès [\[modifier\]](#)

Au départ la solution titrée est en excès. Après l'équivalence, c'est la solution titrante qui est en excès. Pour une réaction acido-basique, l'acide est limitant au début et pour une oxydo-réduction, c'est l'oxydant qui est limitant avant l'équivalence.

Un excès est une partie des réactifs qui ne réagit pas pendant une réaction chimique et qui se retrouve donc dans les produits de la réaction. On peut doser l'excès de réactif avec une deuxième réaction chimique : c'est un dosage en retour.

Rappels [\[modifier\]](#)

- Le nombre de [mole](#) n correspond à la quantité de matière d'une espèce chimique.
- La [masse molaire](#) M d'un élément est la quantité de matière qu'il faut pour avoir une mole de cet élément.

Exemple : $M_C = 12g$, il faut 12 grammes de carbone pour avoir 1 mole.

- La masse m est la quantité de matière pesée.

$$m = M \times n$$

- La [concentration](#) C est la quantité de matière contenue dans un litre de solution. Elle est exprimée en mol/L ou en g/L.

$$C = \frac{n}{V}$$

ou :

$$C = \frac{m}{V}$$

Exemple de calcul [\[modifier\]](#)

On fait réagir du chlorure de sodium $NaCl$ avec du nitrate d'argent $AgNO_3$.

On verse 10 ml de $NaCl$ à 0.2 mol/L dans un bécher contenant 20 ml de $AgNO_3$ à 0.2 mol/L.

- $M_{Ag} = 47 \text{ g/mol}$
- $M_N = 14 \text{ g/mol}$
- $M_O = 16 \text{ g/mol}$

Déterminer la masse de l'excès d' $AgNO_3$.

	Cl^-	+	Ag^+	=	$AgCl$
État initial	$nCl^- = C_{NaCl} \times V_{NaCl}$		$nAg^+ = C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}$		0
État intermédiaire	$nCl^- = C_{NaCl} \times V_{NaCl} - x$		$nAg^+ = C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} - x$		x
État final	0		$n'Ag^+ = C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} - x_{max}$		x_{max}

- $nCl^- - x_{max} = 0$
- $x_{max} = nCl^-$
- $nAg^+ - x_{max} = n'Ag^+$
- $nAg^+ - nCl^- = n'Ag^+$

- $n'Ag^+ = C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} - C_{NaCl} \times V_{NaCl}$
- $m_{AgNO_3} = (C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} - C_{NaCl} \times V_{NaCl}) \times M_{AgNO_3}$