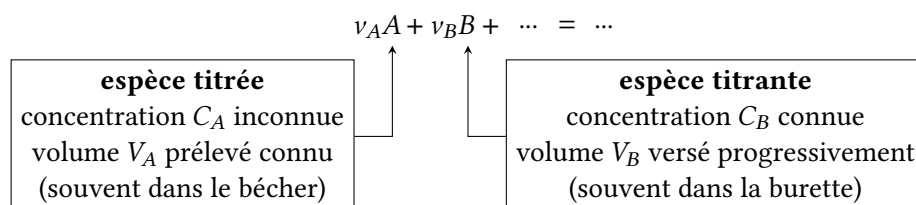


Titrages

- **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.

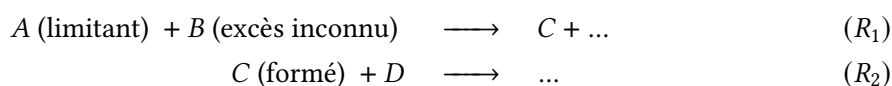
- **Repérage de l'équivalence** :
 - colorimétrique, utilisation éventuelle d'un indicateur coloré;
 - début de précipitation (mais pas la fin);
 - pH-métrie : saut de pH ($\leadsto$ méthode des tangentes ou de la dérivée + nécessité de resserrer les points de mesure au voisinage de l'équivalence);
 - 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.

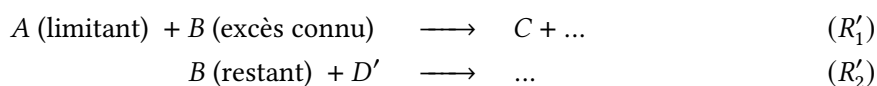
$\leadsto$ première étape inadaptée à un titrage (p.ex. lente), suivie d'une deuxième étape de titrage de l'état final de la première.

- **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 .

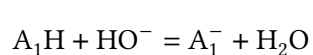
- **Titration en retour ou par excès** : titrage de l'excès de réactif B restant à l'issue de la première étape.



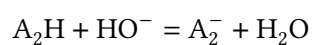
Équivalence de (R'_2) puis bilan de matière de (R'_1) permettent d'en déduire C_A .

III - Titrages compétitifs

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



$$K_1 = \frac{K_{a1}}{K_e} > 10^4$$



$$K_2 = \frac{K_{a2}}{K_e} > 10^4$$

- **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, pour un même nombre stœchiométrique du réactif commun.

- **Titrages successifs** :

- ▷ premier titrage terminé avant que le deuxième ne commence :

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

- ▷ deux sauts de pH bien distincts, donc deux équivalences à exploiter pour trouver les deux concentrations ;
 - ▷ nécessite $K_1/K_2 > 10^4$ (même nombre stœchio pour le réactif commun), soit $\Delta pK_a > 4$ en acide-base.

- **Titrages simultanés** :

- ▷ les deux titrages ont lieu en même temps, un unique saut de pH ;
 - ▷ les deux espèces ont été totalement consommées au saut de pH ;
 - ▷ titrage simultané des deux acidités d'un diacide AH_2 : s'exploite en raisonnant sur une réaction apparente

