

1. Détermination d'une concentration par dosage

La spectrophotométrie et la conductimétrie permettent la détermination d'une concentration au moyen d'une courbe d'étalonnage (voir doc. 1). Ces dosages par étalonnage se révèlent précis mais nécessitent l'utilisation d'un appareillage sophistiqué.

Les dosages par titrage font intervenir l'entité dont on cherche à déterminer la concentration à l'aide d'une réaction chimique.

Quel que soit le titrage, il faut faire réagir un volume, ajouté progressivement à la burette, d'une solution titrante de concentration connue avec un volume précis de solution de concentration inconnue. On visualise la fin du titrage en utilisant un indicateur de fin de réaction (changement de couleur) ou en exploitant l'allure de la courbe en cas de détermination d'un pH.

**A l'équivalence, les réactifs introduits sont dans les proportions stoechiométriques.
L'équation du titrage, le volume à l'équivalence et les conditions initiales permettent de déterminer la concentration ou la quantité de matière inconnue.**

2. Titration directe et titration indirecte

a) Titration directe :

Lors d'un titrage direct la réaction chimique utilisée met en jeu, au moment de l'équivalence, l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration et le réactif titrant.

La réaction servant de support à un titrage direct doit obéir aux critères suivants :

- être quasi totale,
- être rapide,
- ne pas être en compétition avec une autre réaction,
- permettre la détermination de l'équivalence.

Exemple :

La réaction entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ obéit à ces critères. On peut montrer, pour chaque cas concret, son caractère quasi total, grâce à sa constante d'équilibre ($K = 5 \cdot 10^{15}$). Elle est rapide : chaque goutte de réactif titrant ajoutée réagit au moment même du mélange. Il n'y a pas de réaction concurrente. L'équivalence correspond à l'apparition d'une couleur bleue en présence de Thiodène®.

b) Titration indirecte :

Lors d'un titrage indirect, l'espèce chimique dont on cherche à déterminer la concentration n'intervient pas lors de l'équivalence.

Exemple :

On ne peut pas titrer des ions hypochlorite ClO^- avec les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ car plusieurs réactions sont en compétition : production de $S_4O_6^{2-}$, de SO_4^{2-} ...

On ne peut pas non plus utiliser la réaction des ions hypochlorite ClO^- avec les ions iodure I^- car la détermination de l'équivalence est impossible de par l'absence de changement de couleur.

Le titrage des ions hypochlorite ClO^- va donc mettre en jeu, dans une première étape, la réaction entre les ions ClO^- et un excès d'ions I^- .

Le diiode formé est ensuite titré par les ions $S_2O_3^{2-}$, réaction connue pour posséder toutes les qualités requises pour un titrage. Le titrage des ions ClO^- est de ce fait indirect puisque, au moment de l'équivalence (réaction entre I_2 et $S_2O_3^{2-}$), les ions ClO^- n'interviennent pas.

La détermination de la quantité de matière d'ions ClO^- est facilitée par une représentation schématique (voir doc. 2).

3. Réaction de complexation

Un complexe est une entité polyatomique composée d'un ion métallique central lié à un ou plusieurs ions (ou molécules) appelés ligands.

La réaction de formation d'un complexe est toujours réversible.

Exemple :

Un ion solvaté est un complexe, par exemple l'ion cuivre $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

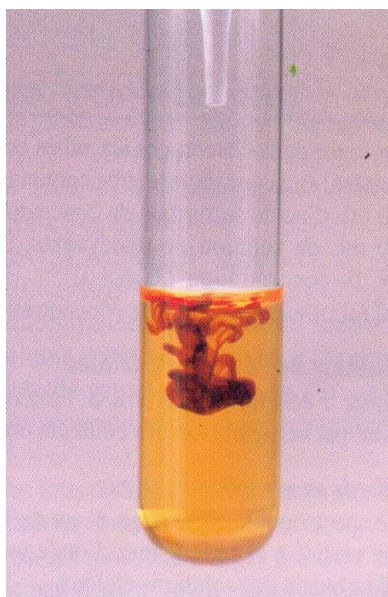
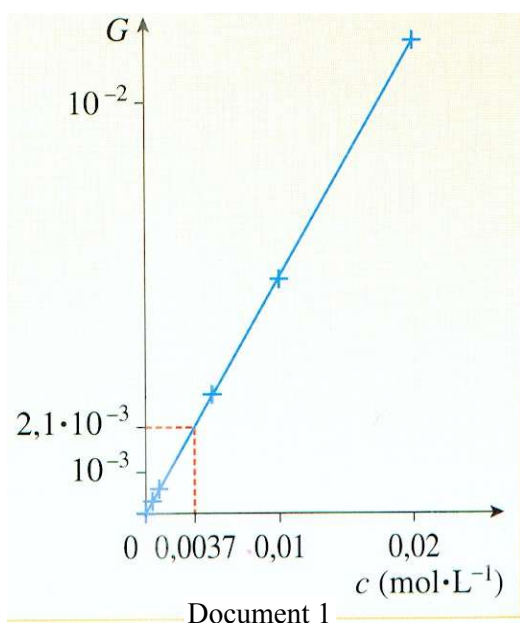
La réaction d'une solution de sulfate de cuivre avec une solution d'ammoniaque conduit à la formation d'une coloration bleu céleste, caractéristique du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

On met, par exemple, en évidence la présence d'ions Fe^{3+} en solution en ajoutant des ions SCN^- (voir document 3). La formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, de couleur rouge sang, est caractéristique de la présence des ions Fe^{3+} .

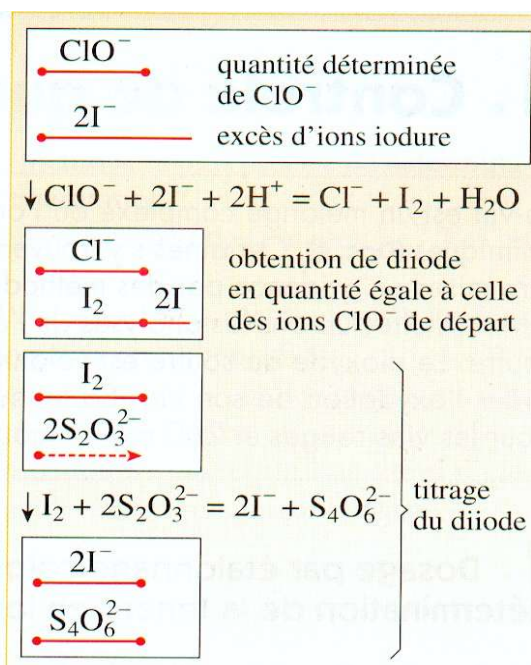
Remarque :

Il faut distinguer *précipité* et *complexe*.

- Un précipité est insoluble et électriquement neutre.
- Un complexe peut être chargé ou non, en solution ou au sein d'un solide.
- Précipité et complexe peuvent être, ou non, colorés.
- Il faut distinguer *précipité* et *complexe*.



Document 3



Doc. 2. Schématisation du titrage indirect des ions hypochlorite.

Chaque segment représente une quantité de matière :

- les segments bien délimités indiquent des quantités de matière précises ;
- la demi-droite, une quantité de matière en excès dont il n'est pas nécessaire de connaître la précision ;
- la flèche pointillée, la quantité versée progressivement à la burette.

Document 2