



# LES TITRAGES

# 1. DÉFINITIONS

## 1.1 TITRAGE ET ÉQUATION SUPPORT

Définition :

Un titrage est une méthode de détermination d'une quantité de matière ou d'une concentration inconnue qui met en jeu une réaction chimique, appelée réaction support du titrage.

La réaction support d'un titrage doit être **totale, rapide et unique**.

La solution titrée et celle dont la concentration est à déterminer et la solution titrante et celle de concentration connue que l'on met généralement dans la burette.

# ÉTABLIR LA RÉACTION SUPPORT

- Il faut écrire préalablement les réactions de mise en solution afin de déterminer les espèces régissantes si elles ne sont pas directement données.
- Les équations de mise en solution correspondant à des dissociations ioniques ont déjà été vues au chapitre précédent.
- D'autres équations de mise en solution, pouvant être totales ou limitées, seront vues ultérieurement.
- Il n'est pas nécessaire d'inclure les espèces spectatrices dans la réaction support.

## 1.2 L'ÉQUIVALENCE

Le point d'équivalence d'un titrage, est le point où l'espèce chimique à titrer et l'espèce titrante ont été mélangées dans des proportions stœchiométriques.

À l'équivalence du titrage, ces deux espèces sont complètement consommées et donc leur quantité de matière est nulle.

À l'équivalence, on a introduit les espèces chimiques en proportions stœchiométriques.

Le volume de solutions titrante qu'il faut ajouter à la solution titrée pour arriver à l'équivalence est appelé **volume équivalent**.

Le **volume équivalent** est généralement lu sur la burette.



## 1.3 STœCHIOMÉTRIE D'UN TITRAGE

La stœchiométrie de la réaction support d'un titrage est prise en compte pour calculer des quantités de matière ayant réagi à l'équivalence.

Pour une réaction quelconque on a :

Pour une réaction support de titrage quelconque  $aA + bB \rightarrow cC + dD$   
Où A et B sont les réactifs, C et D les produits et a,b,c,d les coefficients stœchiométriques.

$$\text{À l'équivalence on a : } \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

- On raisonne à partir des quantités de matières que l'on peut ensuite écrire en fonction des concentrations et des volumes à l'aide de la formule  $n = C.V$
- Les coefficients stœchiométriques a et b sont souvent égaux à 1 mais ils ne le sont pas toujours.

## 2. EXEMPLE DE TITRAGE

### 2.1 TITRAGE ACIDOBASIQUE

#### 2.1.1 PRINCIPE DU TITRAGE PH-MÉTRIQUE

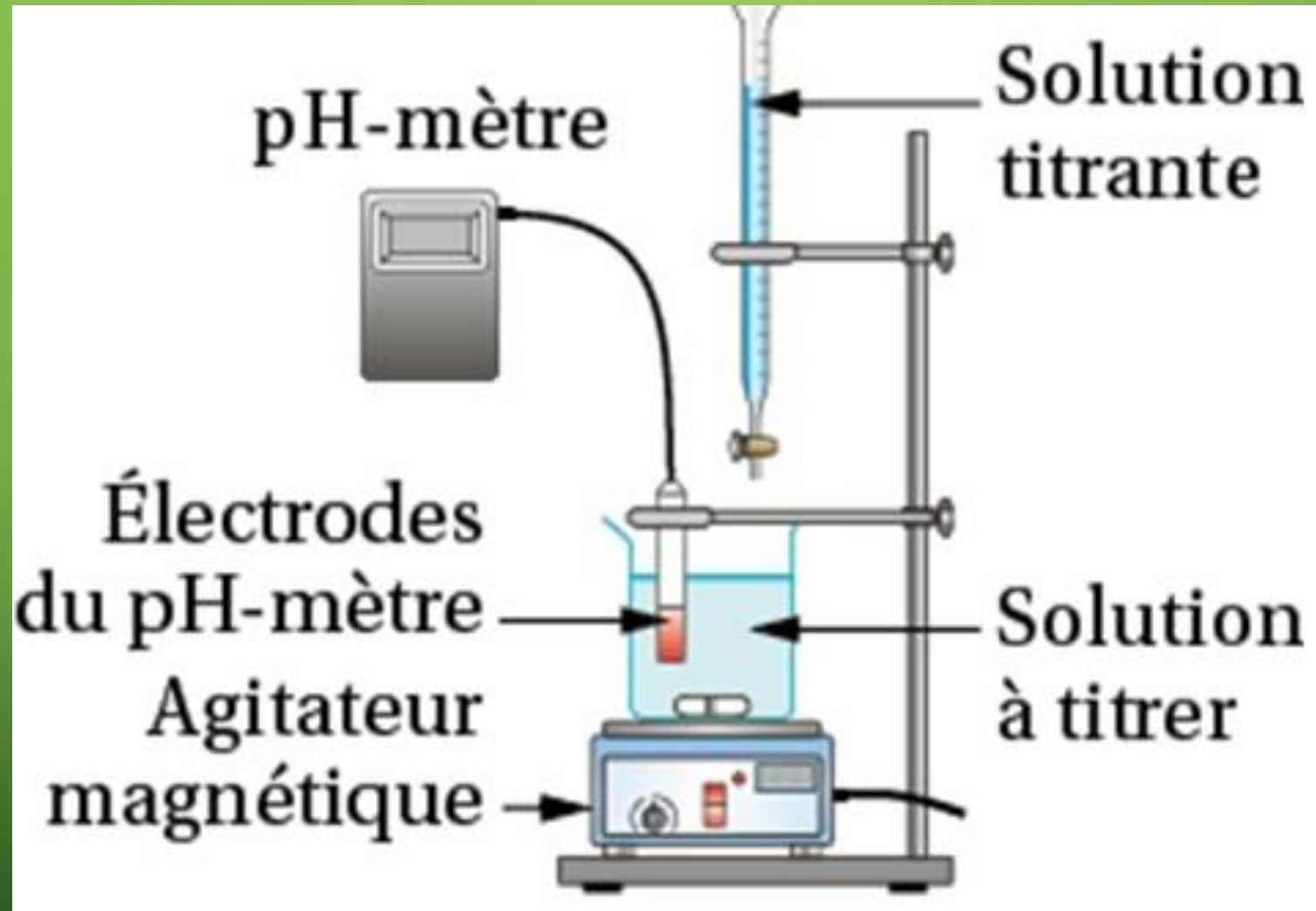
Un titrage pH-métrique utilise une réaction support de type acide-base.

On place la solution titrée dans un bécher en présence d'une électrode pH-métrique, et on ajoute un peu d'eau distillée afin de recouvrir l'électrode. On fait ensuite couler la solution titrante depuis la burette par incréments successives.

En relevant le pH à chaque incrémentation on obtient une courbe pH-métrique  $\text{pH} = f(V)$ .

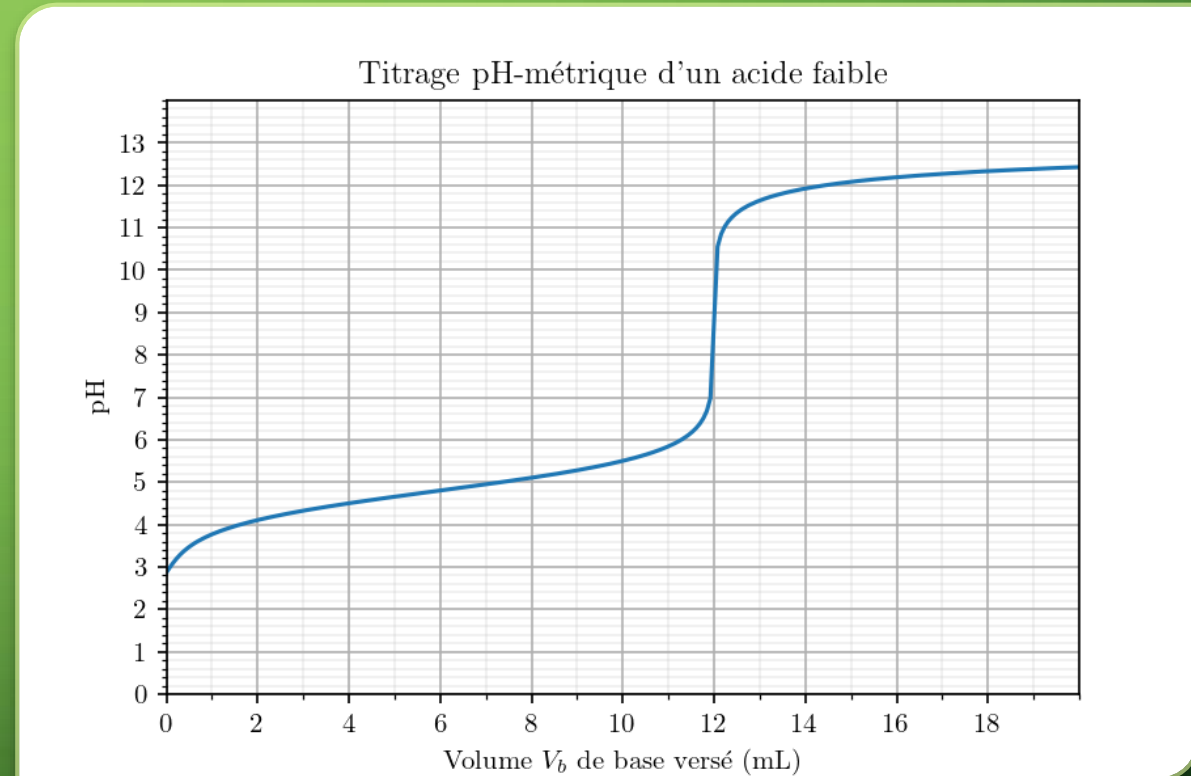
La dilution due à l'eau distillée n'intervient pas sur la quantité de matière initialement introduite dans le bécher, le volume équivalent ne s'en trouve donc pas modifié.

# SCHÉMA DU MONTAGE



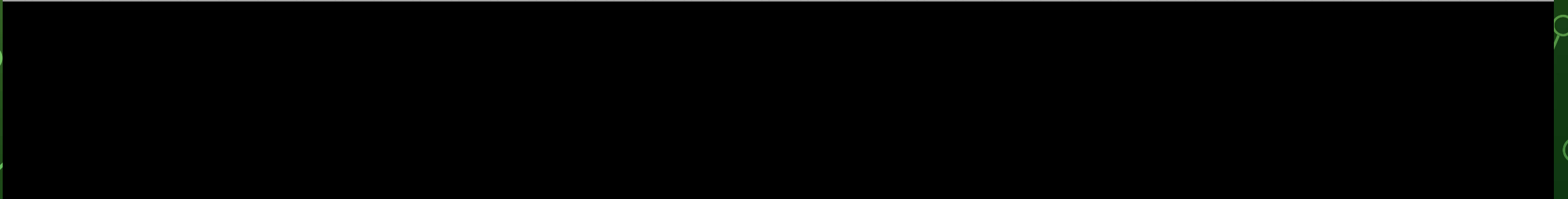
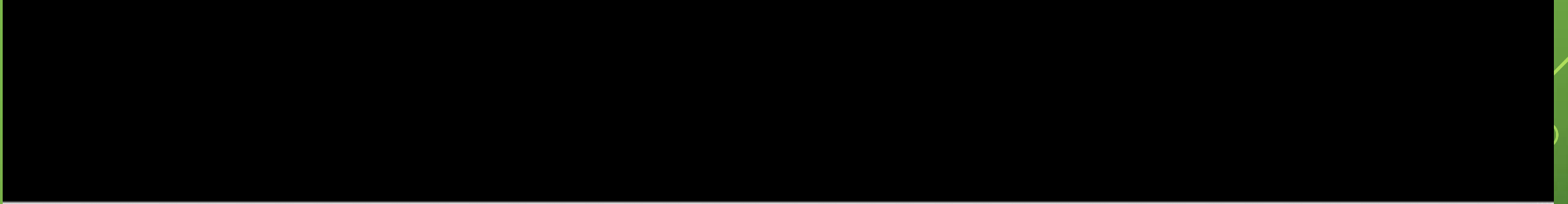
## 2.1.2 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION

- Afin de déterminer la concentration de la solution titrée, il faut se servir de la courbe de titrage et déterminer le volume équivalent.
- Cette courbe présente un saut (brusque changement) de pH au niveau de l'équivalence.
- Le volume équivalent peut être obtenu en traçant la dérivée, ou la dérivée seconde de la courbe obtenue ou en utilisant la méthode des tangentes.





# DÉTERMINATION DU VOLUME ÉQUIVALENT PAR LA MÉTHODE DES TANGENTES



# CALCULER LA CONCENTRATION RECHERCHÉE

Exemple :

On titre un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac ( $NH_3$ ) par une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume équivalent déterminé grâce à la méthode des tangentes est  $V_{eq} = 8,0 \text{ mL}$



À l'équivalence on a :  $\frac{n_{NH_3}}{1} = \frac{n_{H_3O^+}}{1}$

Avec  $n_{NH_3} = [NH_3] \cdot V_1$  et  $n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V_{eq}$

On en déduit que  $[NH_3] \cdot V_1 = [H_3O^+] \cdot V_{eq}$  soit  $[NH_3] = \frac{[H_3O^+] \cdot V_{eq}}{V_1}$

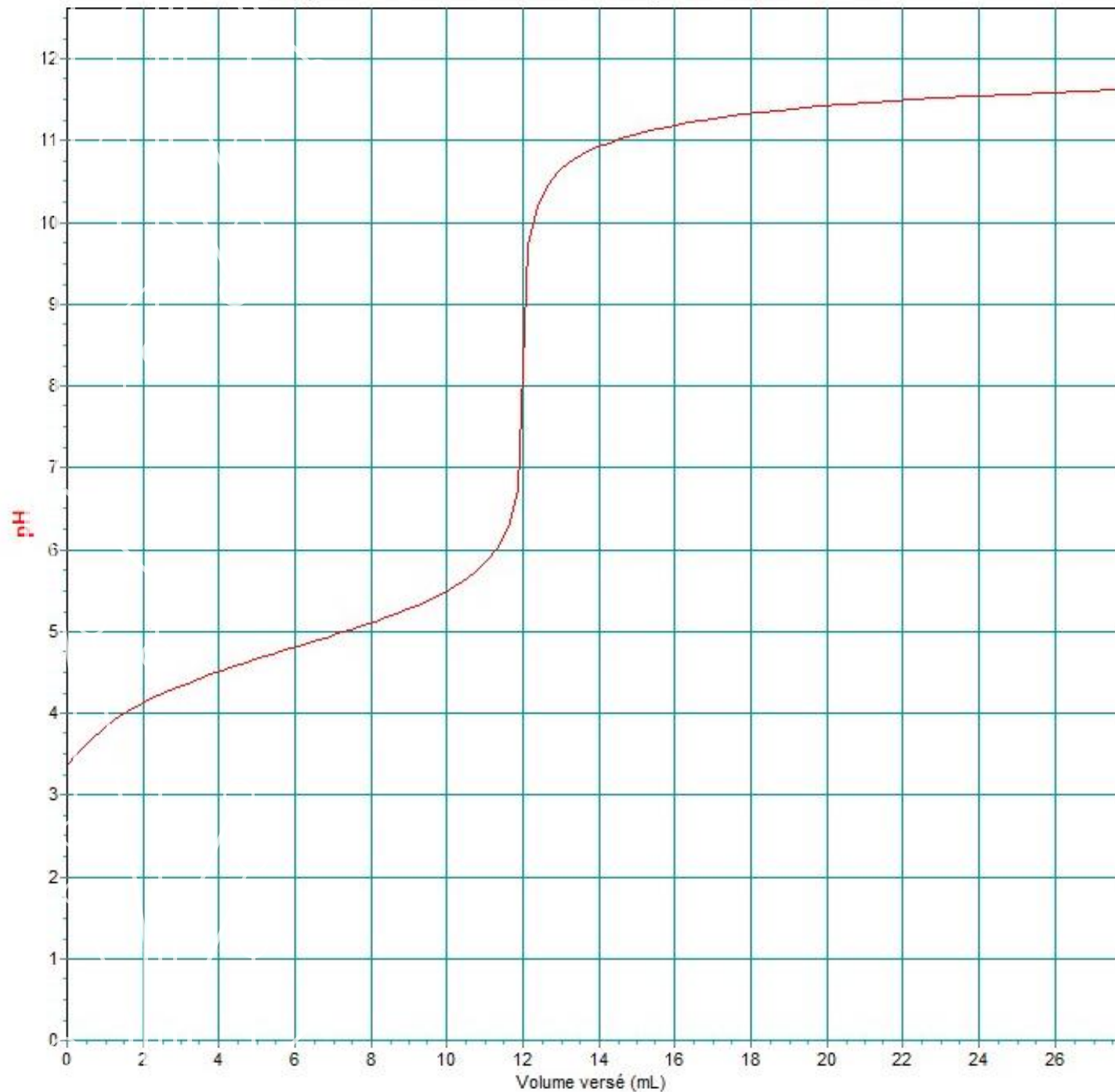
$[NH_3] = \frac{2,0 \cdot 10^{-1} \times 8,0}{10,0} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

## EXERCICE 1 :

On réalise le titrage de l'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) par la soude ( $\text{NaOH}$  à l'état solide).

On a introduit  $V_1 = 10 \text{ ml}$  d'acide éthanoïque dans un bécher et on le dose par apports successifs de soude dont la concentration est  $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Écrire les mises en solution des deux réactifs.
2. En déduire l'équation de réaction support du titrage.
3. À l'aide de la courbe déterminer le volume équivalent.
4. En vous servant de la relation à l'équivalence, établir l'expression de la concentration d'acide éthanoïque et la calculer.



COURBE DU TITRAGE DE  
L'ACIDE ÉTHANOÏQUE PAR  
LA SOUDE



## 2.1.3 TITRAGE AVEC UN INDICATEUR COLORÉ

- Le volume équivalent peut être obtenu grâce au changement de couleur d'une espèce chimique ajoutée en petite quantité dans la solution titrée.
- Cet aspect chimique est appelé indicateur de fin de réaction ou plus généralement indicateur coloré.

Pour qu'un indicateur coloré soit utilisable lors d'un titrage acide-base, il faut que sa zone de virage, donc son  $pK_a$  (ou  $pK_i$ ), soit comprise dans le saut de  $pH$ .

# INDICATEURS COLORÉS ACIDE-BASE

Indicateur	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique	pK <sub>i</sub>
Méthyl violet	Jaune	0 - 1,6	Bleu	
Cristal violet	Jaune	0 - 1,8	Bleu	
Bleu de thymol	Rouge	1,2 - 2,8	Jaune	1,7
Erythrosine	Orange	2,2 - 3,6	Rouge	
Jaune de méthyle	Rouge	2,9 - 4,0	Jaune	
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Orange	3,4
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 - 5,4	Bleu	4,7
Rouge de méthyle	Rouge	4,4 - 6,2	Jaune	
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 - 7,6	Bleu	7,1
Rouge de crésol	Jaune	7,4 - 9,0	Rouge	8,2
Phénolphtaléine	Blanc	8,2 - 9,8	Rouge	9,4
Bleu de thymol	Rouge	8,0 - 9,6	Bleu	
Jaune alizarine	Jaune	10,1 - 12	Rouge	11,2

## EXERCICE 2 :

On réalise le dosage de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par la potasse (KOH à l'état solide).

On a introduit  $V_1 = 10$  ml d'acide sulfurique dans un bécher et on le dose par apports successifs de soude dont la concentration est  $C_2 = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>.

La réaction support est :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

On a versé quelques gouttes d'Héliantine dans le bécher, elle passe du rouge au jaune pour un volume  $V_{\text{eq}} = 6,5$  mL

1. Écrire la mise en solution de la potasse.
2. En vous servant de la relation à l'équivalence, établir l'expression de la concentration d'acide éthanoïque et la calculer.
3. Faire un schéma du montage.

## 2.2 TITRAGE CONDUCTIMÉTRIQUE

Il est possible de mesurer la conductivité la conductance d'une solution, ces notions seront étudiées dans un chapitre ultérieur.

Un titrage conductimétrique est caractérisé par le suivi de la conductivité ( $\sigma$ ) ou de la conductance ( $G$ ) de la solution titrée pour chaque ajout de volume  $V$  de la solution titrante.

Si l'on a pris soin de travailler dans de bonnes conditions la courbe obtenue se présente sous forme de segments de droite sécantes.

**Le volume équivalent se lit à l'intersection des segments de droite qui apparaissent sur la courbe de titrage.**



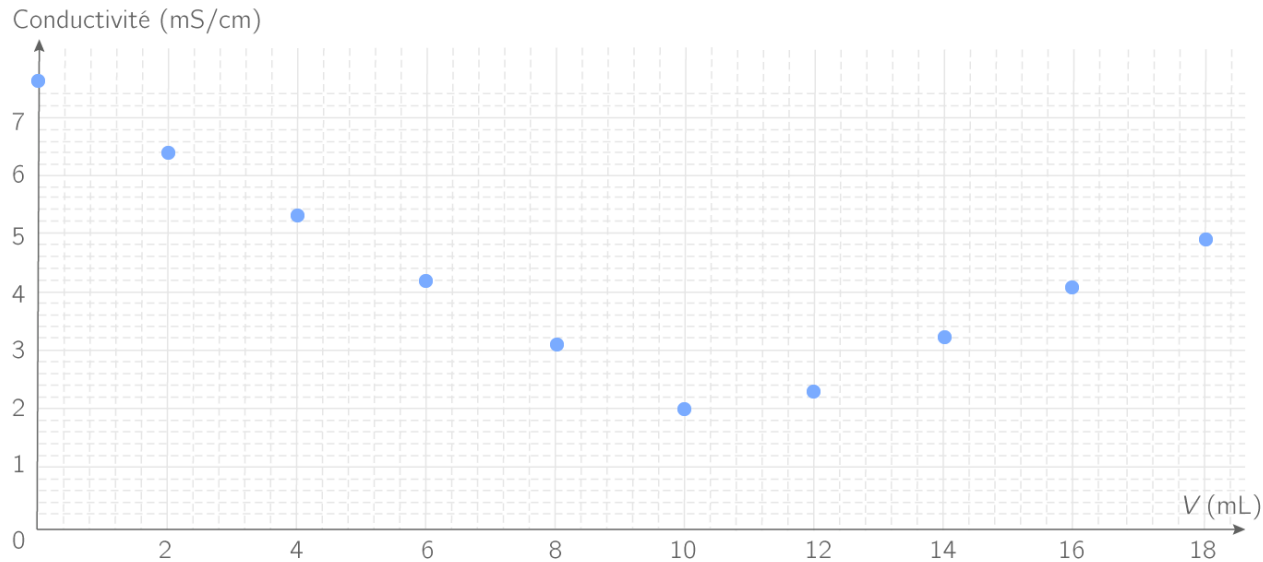
## EXERCICE 3

On dose du nitrate d'argent ( $V_1 = 10 \text{ mL}$ )  
par une solution de Chlorure de sodium

( $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Réaction support :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$

1. Écrire les mises en solution du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ).
2. Dédire de l'équation support qui sont les ions spectateurs.
3. En vous servant de la relation à l'équivalence, établir l'expression de la concentration de nitrate d'argent et la calculer.
4. Faire un schéma du montage.



## 2.3 TITRAGE D'OXYDO-RÉDUCTION

L'équation support d'un titrage peut-être celle d'une réaction d'oxydo-réduction.

Une telle réaction peut être suivi par potentiométrie, en déterminant le potentiel électrique d'une électrode plongée en solution. On obtient alors une courbe de titrage dont le volume équivalent peut être déterminé par la méthode des tangentes celle des dérivées.

Dans certains cas, on peut également employer un indicateur coloré afin de déterminer le volume équivalent.

On procède de la même manière que pour les autres titrages afin de déterminer la concentration recherchée.

Dans le cas des réactions redox, les coefficients stœchiométriques son très souvent différent de 1.

# 3 TITRAGES DIRECTS ET INDIRECTS

Titration direct :

Un titrage direct est un titrage pour lequel l'espèce dont on recherche la concentration est directement réactive et pour laquelle on peut appliquer la relation à l'équivalence.

C'est le cas des différents titrages qui ont été présentés en exemple dans ce cours.

Dans certains cas, il n'est pas possible de doser directement l'espèce dont on cherche à déterminer la concentration. Cela peut être le cas si la réaction support est trop lente, ou si elle n'est pas totale.

On peut procéder à un dosage indirect.

# TITRAGE INDIRECT

Un dosage indirect met en jeu de transformations successives.

Titration indirecte par déplacement :

On fait réagir l'espèce A à doser avec une espèce B introduite en **excès non connu** pour former un produit C :  $aA + bB \rightarrow cC + \dots$

**L'espèce C** est ensuite dosée par un titrage direct et par calcul on peut remonter à la concentration initiale de A.

Titration indirecte en retour :

On fait réagir l'espèce A à doser avec une espèce B introduite en **excès connu** pour former un produit C :  $aA + bB \rightarrow \dots$

**L'espèce B restante** (la quantité qui n'a pas réagi) est ensuite dosée par une autre espèce au cours d'un titrage direct. Par calcul on peut remonter à la concentration initiale de A.