

# Chapitre 9 : Les titrages

## Extrait Programme 1spé

<p>Titration avec suivi colorimétrique</p> <p>Réaction d'oxydo-réduction support de titrage ; changement de réactif limitant au cours du titrage.</p> <p>Définition et repérage de l'équivalence</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Relier qualitativement l'évolution des quantités de matière de réactifs et de produits à l'état final au volume de solution titrante ajoutée.</li><li>- Relier l'équivalence au changement de réactif limitant et à l'introduction des réactifs dans les proportions stœchiométriques.</li><li>- Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs introduites pour atteindre l'équivalence.</li><li>- Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence d'un titrage mettant en jeu une espèce colorée.</li><li>- <i>Réaliser un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon.</i></li></ul>
--	--

### Activité d'introduction – Version PROF :

- Le but d'un dosage est de déterminer la concentration d'une solution :
  - Dosage par étalonnage / Dosage par titrage
- Vocabulaire : titrant / titré et notations  $C_1$   $V_1$   $C_2$   $V_E$
- But de l'expérience du titrage : déterminer  $V_E$
- Définition de l'équivalence
- Schématisation avec les mégablocks (on met un certain nombre de rouge dans le cristalliseur. À chaque fois qu'on rajoute un bleu, ils s'assemblent.) Définition de l'équivalence
  - \* Réactifs en proportions stœchiométriques
  - \* Changement de réactif limitant
- Expérience prof pour visualiser ce changement :
  - \* 10 mL de  $Fe^{2+}$  de concentration inconnue ( $C_1 = 0,1$  mol/L)
  - \* Dans la burette  $MnO_4^-$  à 0,020 mol/L
  - \* Équation de réaction
  - \* Observer les couleurs et ses changements
  - \* Verser  $MnO_4^-$  ( $V_E$  attendu = 10 mL) et dépasser  $V_E$
  - \* Écrire la relation à l'équivalence
  - \* Trouver  $C_1$

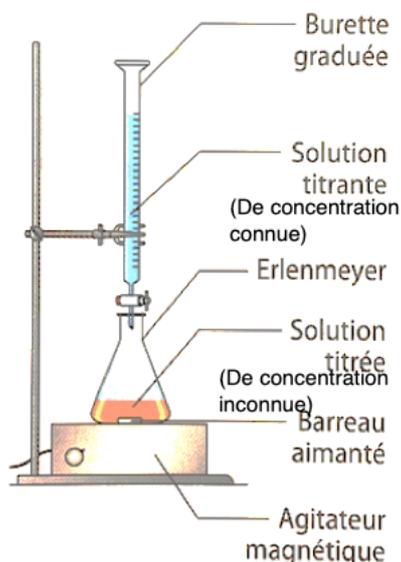
Un dosage est une technique qui a pour but de déterminer la concentration en quantité de matière ou en masse d'une solution.

On peut réaliser un dosage par étalonnage (Voir chap. 2 : spectrophotométrie) ou un dosage par titrage.

## I- Définitions et principe

Un dosage par titrage est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique. La réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire totale, rapide et unique.

- rapide : afin que la durée du titrage ne soit pas trop importante
- totale : afin de pouvoir repérer l'équivalence
- unique : afin que le réactif titrant ne soit consommé que par le réactif titré.



Un réactif titrant, de concentration connue réagit avec un réactif titré dont on cherche la concentration. Le réactif titré est généralement placé dans un bécher ou un erlenmeyer alors que le réactif titrant est placé dans la burette.

Cette méthode de dosage est destructive car la réaction chimique consomme l'espèce à doser.

## II- L'équivalence

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque l'on a introduit les réactifs titrant et titré dans les proportions stœchiométriques : les deux réactifs sont alors totalement consommés.

On dit aussi que l'équivalence correspond au changement de réactif limitant.

Lors d'un titrage colorimétrique, un changement de teinte du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence. Ce repérage peut être facilité par l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

Exemple : l'empois d'amidon permet de repérer l'équivalence d'un titrage faisant intervenir du diiode : il forme avec le diiode une espèce chimique bleue nuit caractéristique.

Application : n°45 p 79

Soit A le réactif initialement présent dans l'erlenmeyer – c'est le réactif titré – et B le réactif ajouté à la burette graduée – c'est le réactif titrant.

On étudie la transformation chimique suivante :  $a A + b B \rightarrow$  produit

Dressons le tableau d'avancement de cette transformation :

Équation de titrage		a A	+	b B	→ produit
État initial	$x = 0$	$n_0(A) = c_A \times V_A$		$n_E(B)$	0
Équivalence	$x = x_E$	$n_0(A) - a \times x_E = 0$		$n_E(B) - b \times x_E = 0$	

La quantité  $n_E(B)$  n'est pas apportée par un ajout unique mais progressivement grâce à la burette graduée. Cependant, on écrit  $n_E(B)$  dans le tableau d'avancement comme si cette quantité était apportée en un seul ajout.

Au cours du dosage, le volume  $V(B)$  versé dans le bécher augmente pour atteindre la valeur  $V_E$ , le volume de B versé à l'équivalence, appelé volume équivalent :

- Si  $V(B) < V_E$  : le réactif limitant est le réactif titrant.
- Si  $V(B) = V_E$  : les réactifs titrant et titré ont tous deux disparu, c'est l'équivalence.
- Si  $V(B) > V_E$  : le réactif limitant est le réactif titré.

À l'équivalence, les deux réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. On peut donc écrire :

$$n_0(A) - a \times x_E = 0 \quad \text{et} \quad n_E(B) - b \times x_E = 0$$

$$\text{On en déduit : } x_E = \frac{n_0(A)}{a} \quad \text{et} \quad x_E = \frac{n_E(B)}{b}$$

Finalement, on peut évaluer les deux relations précédentes, pour obtenir la relation à l'équivalence :

$$\text{À l'équivalence, on peut écrire : } \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

Remarques importantes :

- La phrase précédente est **obligatoire** à écrire dans tous les exercices.
- Cette équation est à écrire **directement** avec les valeurs des nombres stœchiométriques de la réaction étudiée, et les formules des réactifs !

$$\text{De plus : } n_0(A) = c_A \times V_A \quad \text{et} \quad n_E(B) = c_B \times V_E$$

$$\text{La relation à l'équivalence est donc aussi : } \frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_E}{b}$$

Avec  $c_A$  la concentration en quantité de matière de l'espèce titrée (en mol/L)

$V_A$  le volume de solution titrée

$c_B$  la concentration en quantité de matière de l'espèce titrante (en mol/L)

$V_E$  le volume de solution titrante versé à l'équivalence

L'évolution des quantités des réactifs et des produits dans l'erenmeyer en fonction du volume de solution titrante versé permet d'identifier le volume équivalent, mais aussi de retrouver les espèces titrante, titrée, et produites.

Avant l'équivalence (et le changement de couleur) : B réagit avec A dès qu'il est ajouté.

Ainsi :

- $n_B = 0$

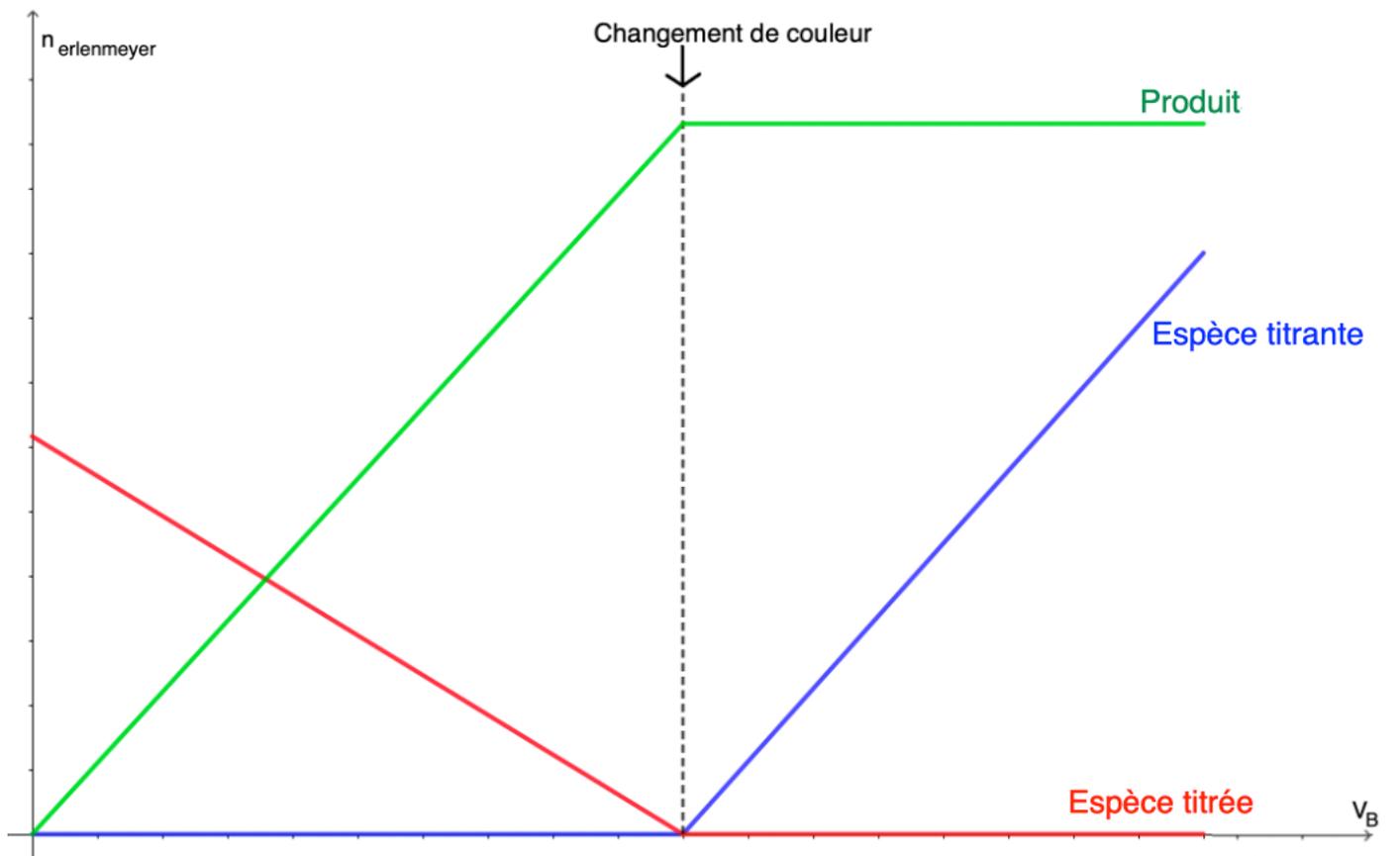
- $n_A$  diminue ( $\searrow$ )
- $n_{\text{produit}}$  augmente ( $\nearrow$ )

Après l'équivalence (et le changement de couleur) : il n'y a plus de A donc plus de transformation chimique.

Ainsi :

- $n_A = 0$
- $n_B$  augmente ( $\nearrow$ )
- $n_{\text{produit}} = \text{constante}$  ( $\rightarrow$ )

Remarque : Les pentes de chaque portion de droite dépend des coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction.



Applications : n°32, 34, 35 et 36 p 77 (Différentes parties d'un même exercice)

Application en autonomie : n°42 p 79 (à l'oral V/F)

Remarque : Si la solution titrée est trop concentrée par rapport à la solution titrante, le volume équivalent ne sera pas convenable (c'est-à-dire compris entre 5 et 25 mL). Dans ce cas-là, il faut penser à diluer la solution titrée afin que les solutions titrante et titrée aient une concentration du même ordre de grandeur.

Applications : n°48 p 79, n°1, 2 et 3 de la feuille d'exercices.

Résolution de problème : n°57 p 83

Applications en autonomie : n°25 p 75 (corrigé détaillé).