

Vu
en 1^{re}

Les titrages colorimétriques

Doser une espèce consiste à déterminer la quantité de cette espèce.

Dosage

• Lors d'un titrage, une **réaction totale et rapide** a lieu.
• Équation de la réaction de titrage de **A** par **B** d'équation :
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Réaction de titrage

DOSAGE PAR TITRAGE COLORIMÉTRIQUE

Équivalence

Montage

Mélange des réactifs titré **A** et titrant **B** en proportions stœchiométriques.

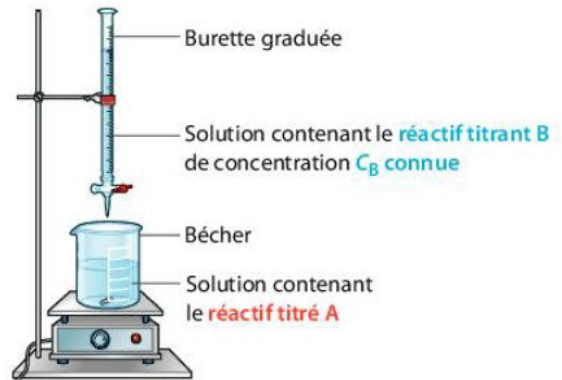
Repérage de l'équivalence

Changement de couleur du milieu réactionnel

Relation à l'équivalence

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

A et B réactifs limitants





1 L'analyse par une méthode chimique

a. Principe d'un titrage (rappel de 1^{re})

- Lors d'un titrage, le **réactif titré A**, dont on cherche à **déterminer** la quantité de matière n_A , la masse m_A ou la concentration C_A réagit avec le **réactif titrant B** de concentration C_B connue (doc. A).
- La réaction support du **titrage** doit être **totale** et **rapide** et son équation s'écrit : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

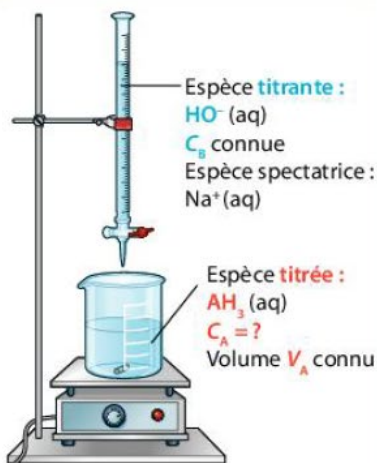
L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un **mélange stœchiométrique** des réactifs **titré** et **titrant**. La relation à l'équivalence permet de déterminer la quantité du réactif titré :

$$\text{Quantité de matière initiale de réactif titré A dans le bécher (mol)} \rightarrow \frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \leftarrow \text{Quantité de matière de réactif titrant B versé à l'équivalence (mol)}$$

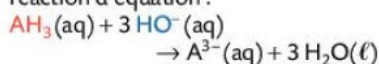
- Pour obtenir la masse m_A ou la concentration C_A de l'espèce titrée, il faut utiliser les expressions $n_A = C_A \times V_A$ ou $n_A = \frac{m_A}{M_A}$.

La relation s'écrit : $\frac{m_A}{M_A \times a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$ ou $\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$.

A Dispositif de titrage de l'acide citrique AH₃



> L'acide citrique AH_3 (aq) réagit avec les ions hydroxyde HO^- (aq) selon la réaction d'équation :



À l'équivalence : $\frac{n_0(\text{AH}_3)}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{3}$.

INFO

La masse volumique de l'eau est égale à $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Préparation de la solution titrante

- La solution titrante, de concentration connue C_B en réactif **titrant**, peut être préparée par dilution d'une solution commerciale dont la densité d et le titre massique en pourcent P_m en réactif titrant sont connus.

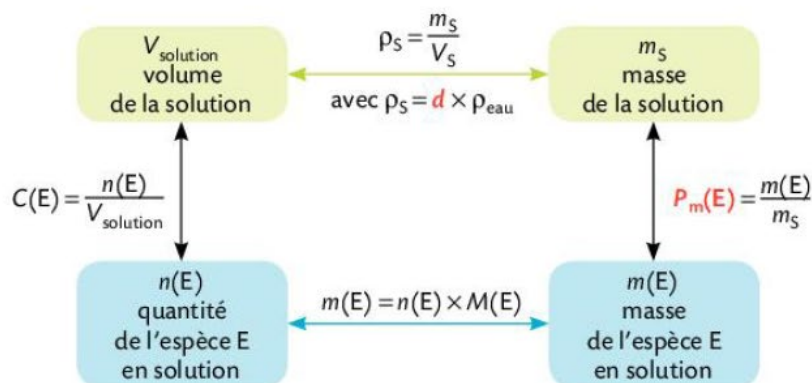
- La **densité** d d'un liquide, à une température donnée, est le rapport de la masse volumique du liquide ρ sur la masse volumique ρ_{eau} de l'eau :

$$\text{Densité } d \text{ sans unité} \rightarrow d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Masses volumiques} \\ \text{exprimées dans la} \\ \text{même unité} \end{array}$$

- Le **titre massique en pourcent** (ou pourcentage massique), noté $P_m(E)$ d'une espèce E dans un liquide est le quotient de la masse $m(E)$ de cette espèce par la masse totale m_{tot} du liquide :

$$\text{Titre massique sans unité} \rightarrow P_m(E) = \frac{m(E)}{m_{\text{tot}}} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Masses exprimées} \\ \text{dans la même unité} \end{array}$$

- La densité et le titre massique en pourcent permettent de déterminer la concentration en réactif titrant d'une solution commerciale.



ATTENTION!

Il ne faut pas confondre le **titre massique en pourcent** $P_m(E)$ sans unité et la **concentration en masse**, notée $t(E)$ (appelée aussi parfois **titre en masse**) :

$$t_E = \frac{m(E)}{V_{\text{solution}}}$$

2 Les méthodes de suivi d'un titrage

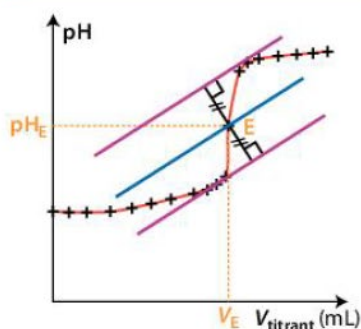
Un titrage peut être suivi par colorimétrie (photographies B), par pH-métrie ou par conductimétrie.

B Titrage suivi par colorimétrie



➤ Lors d'un titrage suivi par colorimétrie, l'équivalence est repérée par un changement de couleur.

C Méthode des tangentes



- 1 Tracer deux tangentes à la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ parallèles avant et après le saut de pH.
- 2 Tracer une troisième parallèle équidistante des deux autres.
- 3 L'intersection de la parallèle équidistante et de la courbe détermine le point équivalent E.

INFO

Le volume V_E versé à l'équivalence correspond à l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée

$$\frac{d\text{pH}}{dV_{\text{titrant}}}$$

Suivi par pH-métrie	Suivi par conductimétrie
Condition	
La réaction support du titrage est une réaction acide-base .	La réaction support du titrage fait intervenir des ions .
Montage	
Un pH-mètre associé à une sonde de pH affiche le pH.	Un conductimètre associé à une cellule de conductimétrie affiche la conductivité σ .
Courbe de titrage	
La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$ doit présenter un saut de pH .	<ul style="list-style-type: none"> • Une rupture de pente doit être visible. • La courbe est constituée de deux segments de droite.
Détermination de V_E	
Les coordonnées $(V_E; \text{pH}_E)$ du point équivalent E sont déterminées par : <ul style="list-style-type: none"> - la méthode des tangentes (doc. C) ; - la méthode de la courbe dérivée. 	Le point d'intersection des segments permet de repérer l'équivalence du titrage.
Mode opératoire	
<ul style="list-style-type: none"> • Pour déterminer précisément l'équivalence, il convient de resserrer les mesures à l'approche de l'équivalence. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le suivi peut se faire en versant la solution titrante mL par mL. • Un grand volume d'eau est versé initialement pour négliger les effets de la dilution.

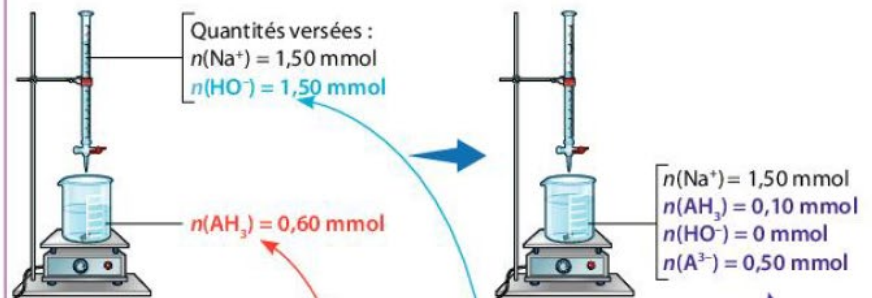


3 La composition d'un système

a. Composition d'un système lors d'un titrage

- Établir la composition du système, au cours du titrage, consiste à déterminer les quantités de matière des différentes espèces.

Exemple : Composition du système dans le bécher



Équation de la réaction		$\text{AH}_3(\text{aq}) + 3 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^{3-}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
État du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)			
		$n(\text{AH}_3)$	$n(\text{HO}^-)$	$n(\text{A}^{3-})$	$n(\text{H}_2\text{O})$
État initial	$x = 0$	0,60	1,5	0	excès
État intermédiaire	$0 < x < x_f$	$0,60 - x$	$1,5 - 3x$	$0 + x$	excès
État final	$x = x_f = 0,50$	0,10	0	0,50	excès

INFO

Conductivités molaires ioniques λ de quelques ions à 25 °C :

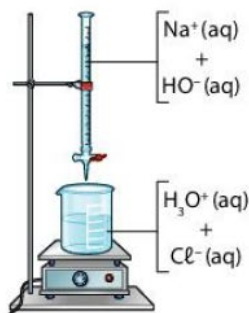
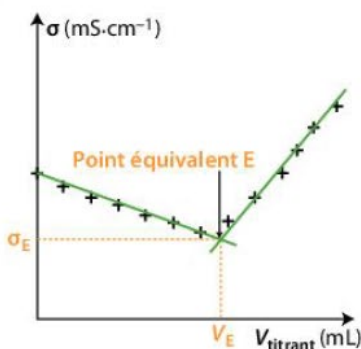
Ion	λ (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Na^+	5,0
HO^-	19,9
H_3O^+	35,0
Cl^-	7,6

b. Courbe d'un titrage suivi par conductimétrie

- Lors d'un suivi par conductimétrie, l'ajout d'un grand volume d'eau permet de négliger la dilution qui a lieu au cours du dosage.
- Au cours d'un titrage, si la quantité de matière d'une espèce ionique :
 - diminue, la contribution de l'espèce à la conductivité diminue ;
 - augmente, la contribution de l'espèce à la conductivité augmente ;
 - reste constante ou nulle, l'espèce n'intervient pas dans l'évolution de la conductivité.

Exemple : On verse une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique (doc. D).

D Un titrage suivi par conductimétrie



> L'équation support du titrage est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Ions	Évolution des quantités de matière	
	$V_{\text{versé}} < V_E$	$V_{\text{versé}} > V_E$
Na^+	Ion spectateur versé : $n(\text{Na}^+) \nearrow$ quand $V_{\text{versé}} \nearrow$	Ion spectateur versé : $n(\text{Na}^+) \nearrow$ quand $V_{\text{versé}} \nearrow$
HO^-	Espèce réagissante versée : limitante $n(\text{HO}^-) = 0$	Espèce en excès : $n(\text{HO}^-) \nearrow$ quand $V_{\text{versé}} \nearrow$
H_3O^+	Espèce réagissante contenue dans le bécher : $n(\text{H}_3\text{O}^+) \searrow$ quand $V_{\text{versé}} \nearrow$	Espèce entièrement consommée : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0$
Cl^-	Ion spectateur contenu dans le bécher : $n(\text{Cl}^-)$ constante.	Ion spectateur contenu dans le bécher : $n(\text{Cl}^-)$ constante.

- Avant l'équivalence, la courbe est une droite de pente négative car tout se passe comme si, dans le bécher, un ion H_3O^+ est remplacé par un ion Na^+ moins conducteur, la pente est proportionnelle à $+\lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ (doc. D et INFO).
- Après l'équivalence, la courbe est une droite de pente positive car les ions Na^+ et HO^- s'accroissent dans le bécher, la pente est proportionnelle à $+\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)$ (doc. D).

L'essentiel



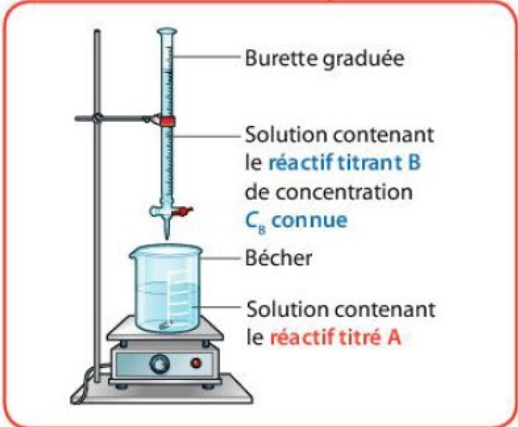
- VIDÉOS DE COURS
 - Titrage
 - Titrage conductimétrique
- QCM
- Version interactive

1 L'analyse par une méthode chimique

Dosage par titrage

Titration de A par B
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Relation à l'équivalence :
 $\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$



Solution **titrante** préparée par dilution d'une solution commerciale :

- de densité d connue :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$
Sans unité → Même unité
- de titre massique en pourcent en B $P_m(B)$ connu :

$$P_m(B) = \frac{m(B)}{m_{\text{tot}}}$$
Même unité

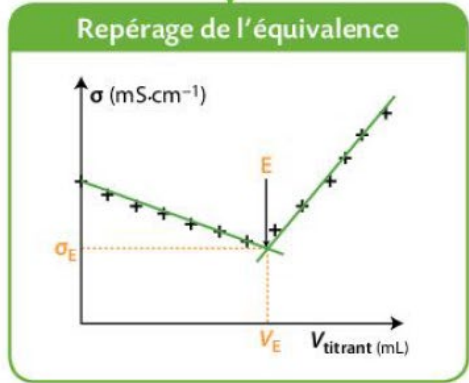
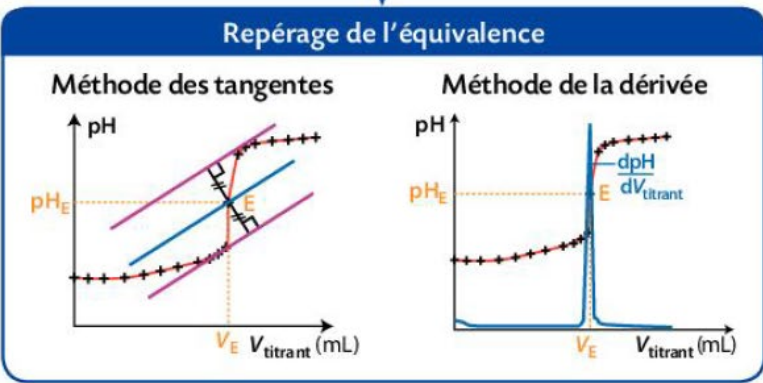
2 Les méthodes de suivi d'un titrage

Suivi par pH-métrie
 Si réaction acide-base

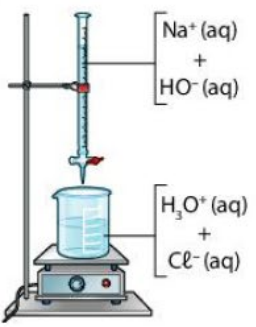
- pH-mètre
- sonde de pH-métrie

Suivi par conductimétrie
 Si variation de quantités d'espèces ioniques

- conductimètre
- cellule de conductimétrie



3 La composition d'un système



Ions	Évolution des quantités	
	$V < V_E$	$V > V_E$
Na^+	↗	↗
HO^-	0	↗
H_3O^+	↘	0
Cl^-	=	=

