

LES TITRAGES

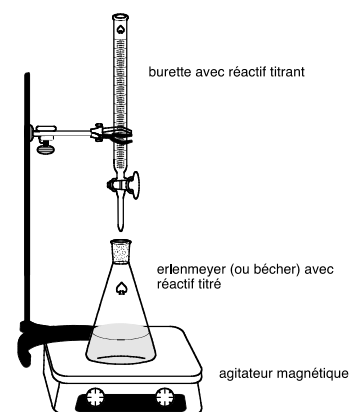
ELEMENTS DE THEORIE

1. Principes généraux

1. Définitions

Doser consiste à déterminer la concentration d'une espèce donnée dans une solution. La méthode peut être ou non destructive. La mesure d'une grandeur physique (conductivité, absorbance...) et comparaison avec une droite d'étalonnage, ne détruit pas la solution dosée.

Titre consiste à ajouter une espèce (réactif titrant) qui réagira avec l'espèce à doser (réactif titré). La quantité de réactif titrant nécessaire à la disparition complète du réactif titré permet d'en déterminer la quantité dans la solution.



2. Conditions à remplir pour une réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être :

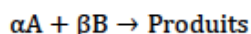
- **unique** (spécifique du réactif à titrer) ;
- **totale** ;
- **rapide** ;
- avec une **équivalence facilement détectable**.

Exemples :

- Réaction acido-basique (le plus souvent rapide) :
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K^\circ \sim 10^9 \gg 1$; réaction instantanée
- Réaction rédox (attention ! les réactions rédox peuvent être lentes) :
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; $K^\circ \sim 10^{24} \gg 1$; réaction instantanée
- Réaction de complexation :
 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; $K^\circ \sim 10^7 \gg 1$; réaction instantanée
- Réaction de précipitation :
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$; $K^\circ \sim 10^{13} \gg 1$; réaction instantanée

3. Relation à l'équivalence

Considérons le titrage d'un volume V_A d'une solution d'espèce A (espèce titrée) de concentration inconnue c_A par une solution d'espèce B (espèce titrante) de concentration connue c_B telle que la réaction de titrage soit la suivante :



L'**équivalence** est obtenue lorsque les réactifs titrants et titrés ont été introduits dans les **proportions stoechiométriques**. On a alors en notant V_E le volume équivalent (volume versé à l'équivalence) :

$$\frac{n_{\text{initiale}}(\text{espèce titrée A})}{\alpha} = \frac{n_{\text{versée}}(\text{espèce titrante B})}{\beta} \Rightarrow \frac{c_A V_A}{\alpha} = \frac{c_B V_E}{\beta}$$

Remarques :

- V_A est le volume de solution à titrer initialement placé dans le béc)er). Le volume d'eau éventuellement ajouté ne doit pas être pris en compte car il ne modifie pas la quantité de matière introduite de l'espèce à titrer A.
- Avant l'équivalence, le réactif titré a été introduit en excès. Après l'équivalence, le réactif titrant a été introduit en excès.

Attention :

Compte-tenu du fait que le volume du système change, il faut écrire la condition sur les quantités de matière introduites à l'équivalence.

- Exemple avec le titrage de I_2 (c_o , v_o) par $S_2O_3^{2-}$ (c , v_{eq}) : $n_{I_2 \text{ introduit}} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}}}{2}$

Ou encore : $c_o v_o = \frac{c v_{eq}}{2} \Rightarrow c_o = \frac{c v_{eq}}{2 v_o}$

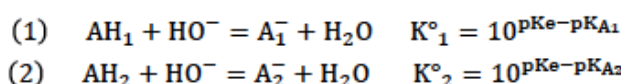
division par le coefficient stoechiométrique du réactif

Une erreur classique consiste à écrire l'égalité des quantités de matière avec le volume total ($v_o + v_{eq}$) pour l'espèce titrée. Cela correspond à sa concentration dans le mélange à l'équivalence, alors que l'on recherche sa concentration dans la solution à titrer !

4. S'il y a plusieurs réactions

Il est possible que plusieurs réactions se produisent. Selon leurs constantes, elles seront soit **simultanées** (constantes proches) soit **successives** (constantes séparées d'un rapport d'au moins 10^4).

Supposons que l'on réalise un titrage d'un volume V_A d'une solution constituée de deux acides AH_1 (concentration c_1) et AH_2 (concentration c_2) par l'hydroxyde de sodium Na^+ , HO^- de concentration c_B , AH_1 étant un acide plus fort que AH_2 ($pK_{A1} < pK_{A2}$). Les réactions de titrages sont :

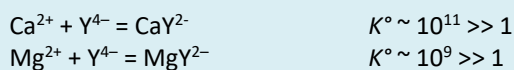


Les réactions se produisent par ordre décroissant des constantes d'équilibre.

Ici, la réaction (1) commence donc avant la réaction (2). 2 cas peuvent alors se produire : la réaction (2) ne démarre que lorsque la réaction (1) est terminée (réactions de titrages **successives**) ou la réaction (2) démarre alors que la réaction (2) n'est pas encore terminée (réactions de titrages **simultanées**).

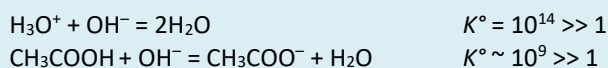
Lors du titrage d'un mélange d'acides ou de bases, les réactions seront nettement successives si $\frac{K^\circ_1}{K^\circ_2} > 10^4$. On observe alors deux équivalences (deux sauts de pH en pH-métrie ou deux ruptures de pente en conductimétrie).

☐ Réactions simultanées :



Les réactions ont lieu en même temps, alors à l'équivalence : $n_{Y^{4-} \text{ introduit}} = n_{Ca^{2+}} + n_{Mg^{2+}}$

☐ Réactions successives :



Les réactions ont lieu successivement ;

à la première équivalence : $n_{OH^- \text{ introduit}} = n_{H_3O^+}$

à la deuxième équivalence : $n_{OH^- \text{ introduit}} = n_{H_3O^+} + n_{CH_3COOH}$

2. Aspect expérimental : repérage de l'équivalence

1. Colorimétrie

Le plus simple et le plus rapide est de déterminer un changement de couleur qui se produise à l'équivalence. Plusieurs cas sont possibles :

- Le réactif titré est coloré : la couleur du mélange réactionnel disparaît à l'équivalence.

$$\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$
 : I_2 coloré (couleur renforcée par l'amidon), les autres sont incolores
 - Le réactif titrant est coloré : le mélange réactionnel est incolore, la couleur persiste à l'équivalence.

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
 : MnO_4^- (réactif titrant) est violet
 - Un produit est coloré : la couleur apparaît dès le début. Il est difficile d'apprécier l'équivalence. Un réactif sera donc introduit en excès. Le produit sera dosé et l'équivalence repérée lorsque la couleur aura disparu. C'est le principe d'un titrage indirect.

$$\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 : I^- est introduit en excès, I_2 formé (coloré) est titré ensuite par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
 - Un réactif est coloré mais la réaction est un peu lente. On introduit un excès du réactif et on titre l'excès par une réaction rapide. C'est le principe d'un titrage EN RETOUR.

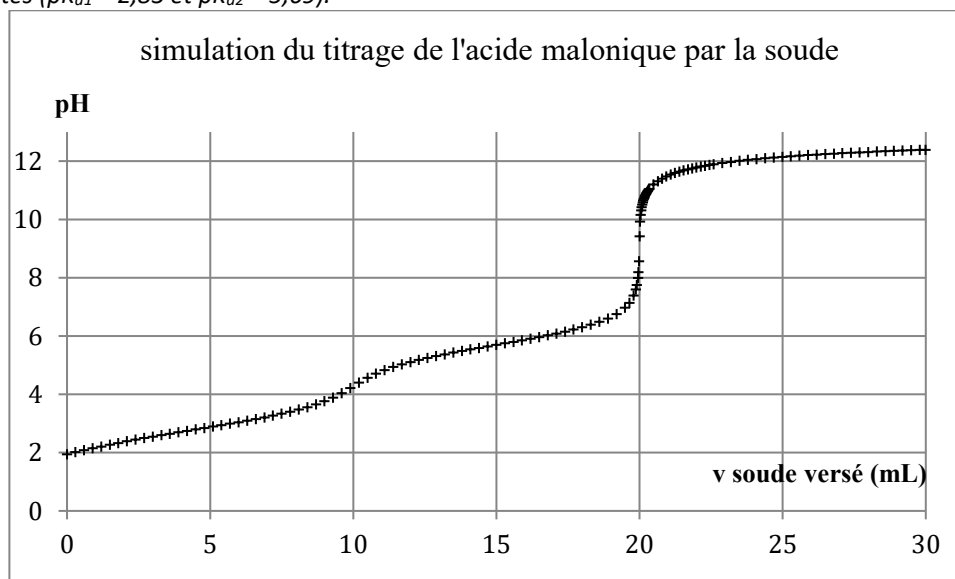
$$3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}^+ = 3\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O}$$

 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès est titré par Fe^{2+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vert, Cr^{3+} orange)
 - Indicateur coloré : on introduit une petite quantité de réactif qui change de couleur selon le milieu ou la présence/absence d'une espèce et colore le mélange réactionnel.
- Exemples :
- hélianthine, indicateur coloré de pH, rouge si $\text{pH} < 3,1$, jaune si $\text{pH} > 4,4$
 - orthophénanthroline ferreuse (ou ferroïne) : rouge si $E < 1,1\text{ V}$, bleu pâle si $E > 1,1\text{ V}$
 - NET : rouge en présence de Ca^{2+} et bleu en son absence (à pH légèrement basique)
 -

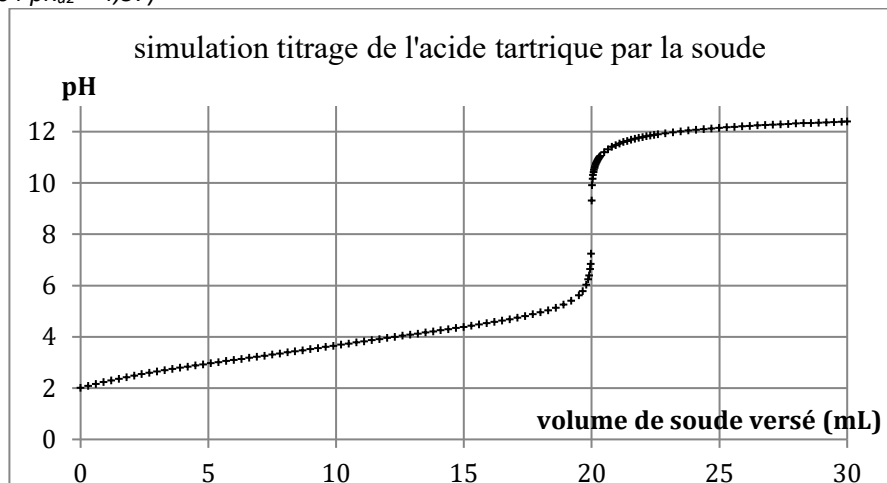
2. pH-métrie

Le pH varie brusquement lors de l'équivalence : c'est un moyen de la repérer. On peut relever l'évolution du pH au cours du titrage et ensuite, travailler sur la courbe (dérivée ou méthode des tangentes...).

□ Exemple de courbe : diacide (d'acide malonique, 10 mL à 0,1 mol.L⁻¹) par la soude à 0,1 mol.L⁻¹, titrages successifs des deux acidités ($\text{pK}_{a1} = 2,83$ et $\text{pK}_{a2} = 5,69$).



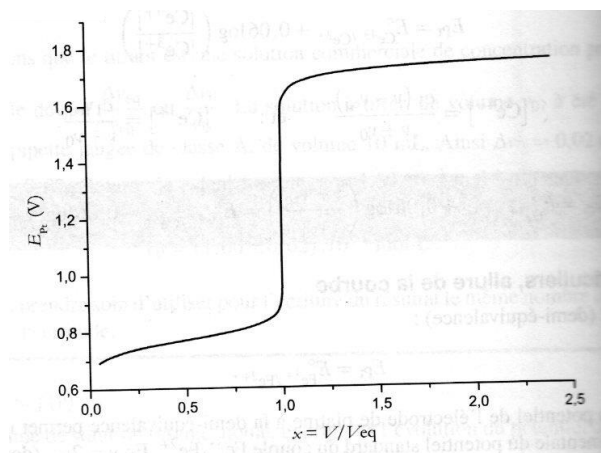
□ Exemple de courbe : diacide (acide tartrique, 10 mL, 0,1 mol.L⁻¹) par soude (0,1 mol.L⁻¹), titrages simultanés des deux acidités ($pK_{a1} = 3,04$ $pK_{a2} = 4,37$)



3. Potentiométrie

Même chose avec le potentiel.

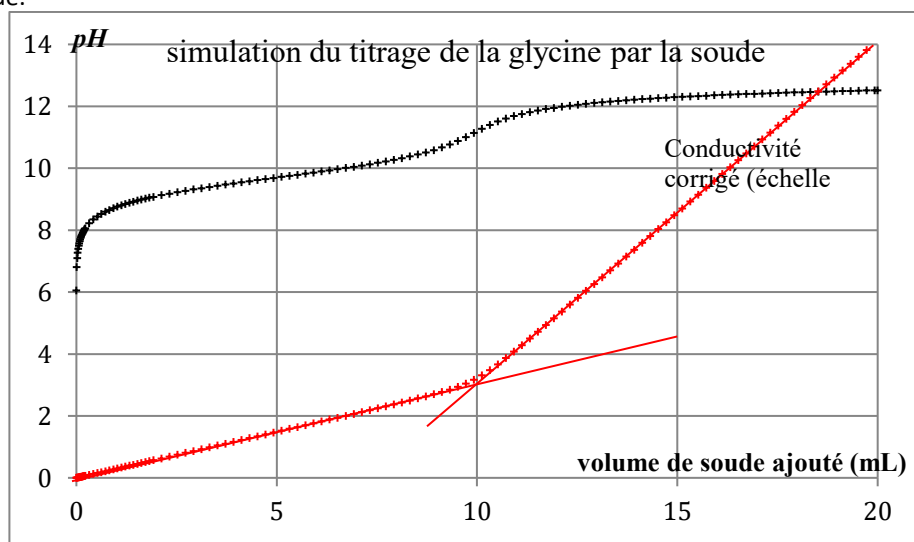
Exemple courbe titrage d'une solution de Fe²⁺ par des ions Ce⁴⁺ (tiré « chimie tout-en-un PCSI », collection « j'intègre », Dunod)



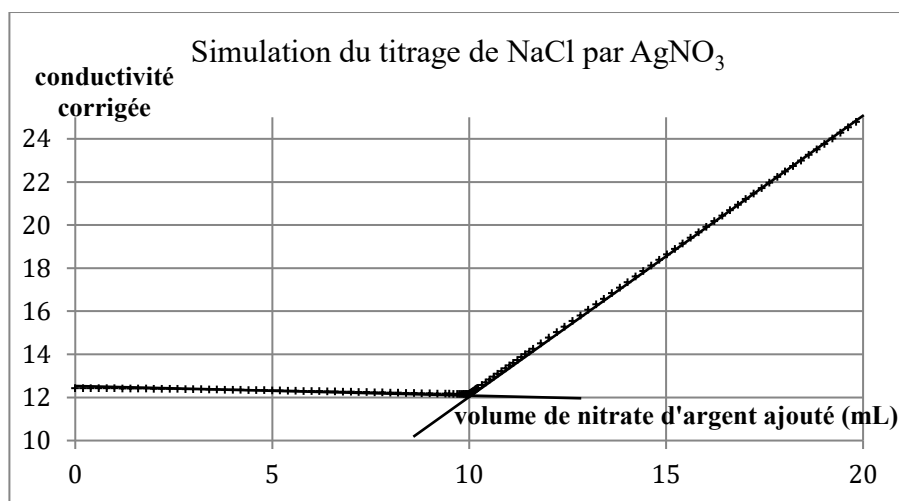
4. Conductimétrie

Dans certains cas, lorsque la quantité d'ions change à l'équivalence, la conductivité du mélange peut présenter un changement de pente à l'équivalence, la détection est souvent plus précise que par relevé du pH.

Exemple : titrage de la glycine (10 mL à 0,1 mol.L⁻¹) par la soude (à 0,1 mol.L⁻¹), relevé pH-métrique et conductimétrique.



Exemple de titrage conductimétrique d'une solution de chlorure de sodium (10 mL, à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par le nitrate d'argent (à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) :

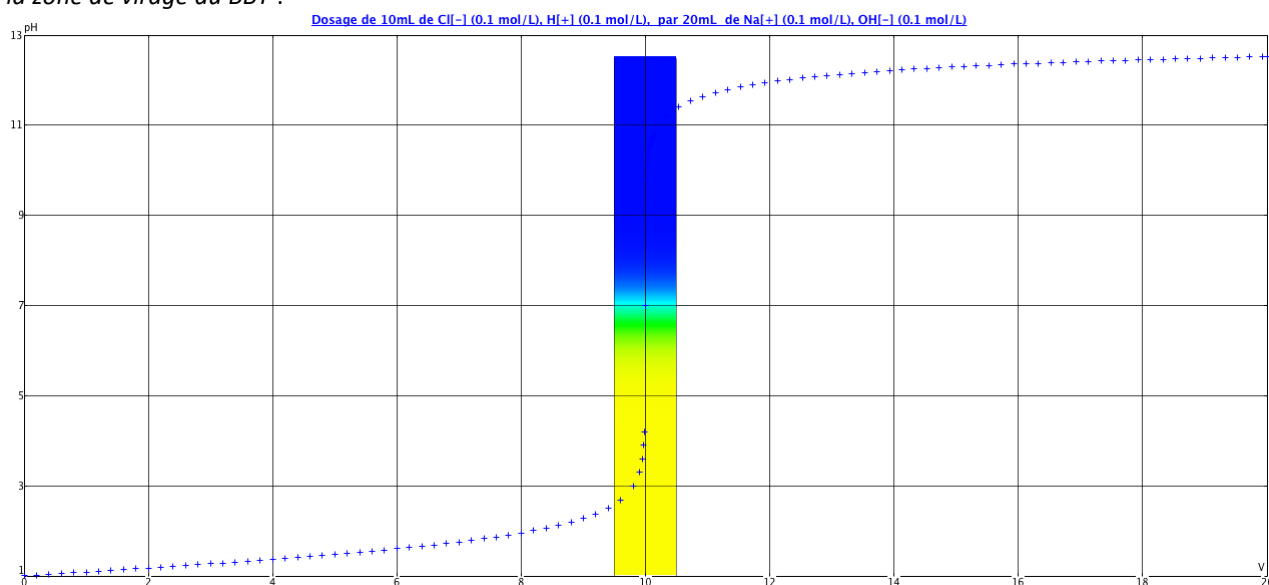


3. Étude théorique

1. Choix d'un indicateur coloré

Pour que l'indicateur coloré soit adapté au titrage, il faut que sa zone de virage corresponde bien à la brusque variation du pH ou du potentiel, lors de l'équivalence.

Exemple du titrage d'un acide fort (HCl , 10 mL à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par une base forte (NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), représentation de la zone de virage du BBT :



2. Détermination d'une grandeur thermodynamique

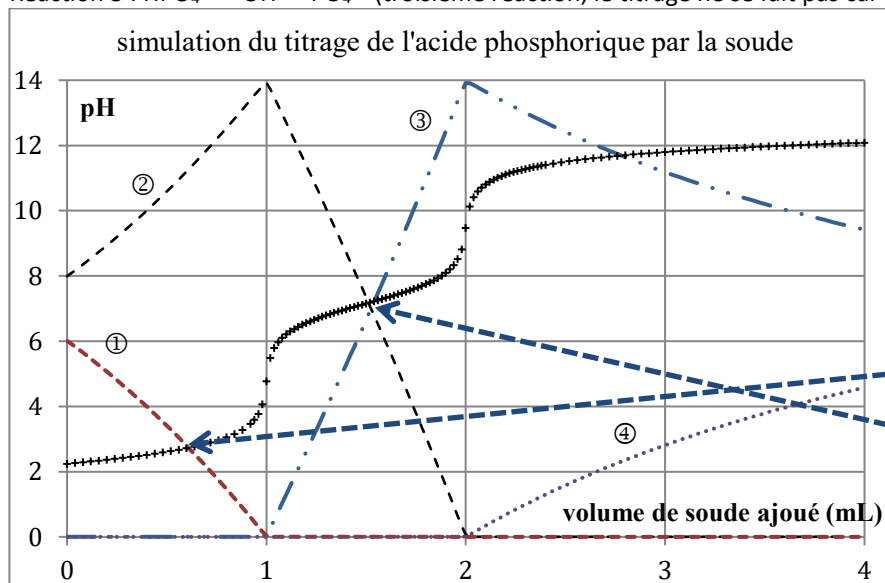
- **pK_a et demi-équivalence** : lorsque $v = v_e/2$, dans le cas général (acide ni trop fort, ni trop faible, ni en trop faible concentration), $pH = pK_a$. Les courbes simulées permettent de savoir si c'est le cas. En particulier lorsque les courbes de répartition se croisent, $[HA] = [A^-]$ et $pH = pK_a$. Voir ci-dessous pour $v = 1,5$ mL.

Exemple du titrage de l'acide phosphorique ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 mL par soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Réaction 1 : $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (premier titrage, $v < 1$ mL)

Réaction 2 : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-}$ (deuxième titrage, $1 \text{ mL} < v < 2 \text{ mL}$)

Réaction 3 : $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- = \text{PO}_4^{3-}$ (troisième réaction, le titrage ne se fait pas car K° trop faible)



Courbes de répartition :

① : % de phosphore sous forme de H_3PO_4

② : % de phosphore sous forme de H_2PO_4^-

③ : % de phosphore sous forme de HPO_4^{2-}

④ : % de phosphore sous forme de PO_4^{3-}

On voit que pour la première demi-équivalence (0,5 mL), $pH \neq pK_{a1}$ alors que pour la deuxième demi-équivalence (1,5 mL), $pH = pK_{a2}$.

- **potentiels standard, demi et double équivalences** : Lorsque $v = v_e/2$, dans le cas général $E = E^\circ_{\text{couple titré}}$, lorsque $v = 2v_e$, $E = E^\circ_{\text{couple titrant}}$.

Exemple du titrage du fer II par le permanganate MnO_4^- .

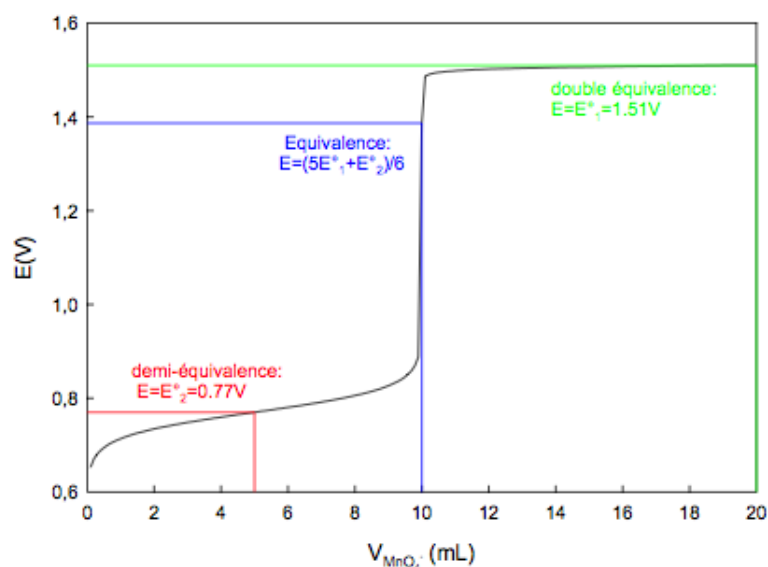
(<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/05/video/redox.pdf>)

Simulation du titrage de 10 mL d'une solution contenant Fe^{2+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution contenant MnO_4^- à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution à $pH = 0$.

À la demi-équivalence, la moitié des ions Fe^{2+} a été transformée en ions Fe^{3+} , leurs concentrations sont donc égales et le potentiel vaut 0,77 V soit le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

À la double équivalence, la moitié du MnO_4^- versé est transformé en Mn^{2+} , leurs concentrations sont donc égales et le potentiel vaut 1,51 V soit le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

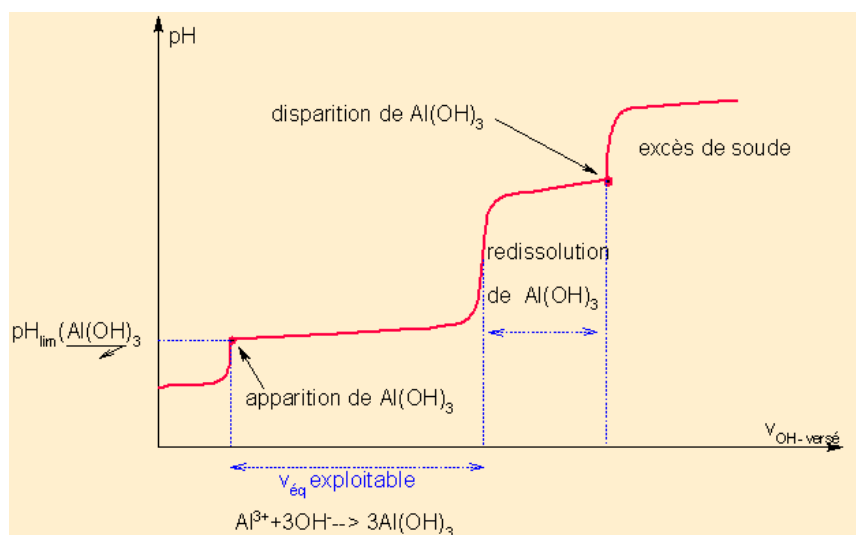
Remarque : pour les titrages rédox, la cinétique vient souvent perturber les mesures, ainsi que l'intervention d'autres couples rédox formés (ici par exemple, présence de MnO_2). La détermination des potentiels standard est délicate.



- formation de précipités et points anguleux** : l'apparition ou la disparition d'un précipité est souvent caractérisée par un point anguleux dans le relevé du pH .

Exemple du titrage de Al^{3+} par la soude : l'apparition de $Al(OH)_3(s)$ se traduit par un point anguleux.

(<http://www.annecurkpucheu.fr/QCours/DosageCationsMetalliques.html>)



Sur la partie « plane » de la courbe, lors de la suite de la précipitation de $Al(OH)_3(s)$, en plusieurs points, on connaît le pH (mesuré) et la concentration en Al^{3+} dans le bécher (concentration calculée à partir du volume de soude versé et d'un bilan de matière de la réaction). Ainsi il est possible de déterminer la valeur du $K_s = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ en plusieurs points.