

THEME CTM : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

DES METHODES CHIMIQUES POUR ANALYSER UN SYSTEME : LES TITRAGES

Un titrage permet de déterminer la quantité de matière ou concentration d'un soluté (= réactif titré), en le faisant réagir avec un réactif titrant.

I/ Ce que vous savez déjà ...

<http://acver.fr/intro-titrage>

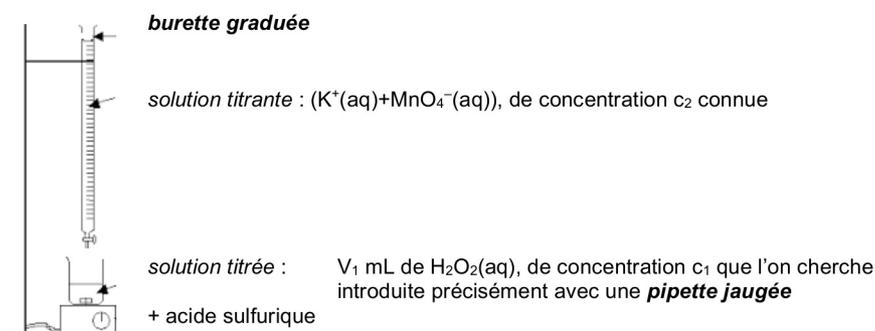


Vous avez vu l'année dernière les **titrages colorimétriques**.

Prenons l'exemple du titrage du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par les ions permanganate MnO_4^-

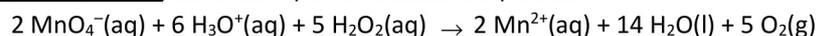
Comment faire ?

Versons progressivement une solution **mauve** de permanganate de potassium ($K^+(aq)+MnO_4^-(aq)$) dans un becher contenant un volume V_1 précis de peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$:



Qu'observe-t-on ?

Dans un premier temps, la coloration due aux ions permanganate disparaît instantanément et on observe un dégagement gazeux : une transformation chimique se produit, modélisée par la réaction d'équation :



Tant que les ions permanganate MnO_4^- sont introduits en défaut, ils disparaissent totalement et le mélange obtenu est incolore. Le dégagement gazeux est du dioxygène, produit par la transformation.

Pour un volume suffisant de permanganate de potassium versé, la teinte rose persiste : les ions permanganate MnO_4^- sont alors introduits en excès, et c'est H_2O_2 qui est le réactif limitant. Une fois ce réactif disparu du milieu, l'ajout des ions MnO_4^- ne provoque plus de transformation chimique, ils s'accumulent dans le milieu et la couleur devient de plus en plus prononcée.

Et ça sert à quoi ?

En repérant LA goutte qui permet d'obtenir la persistance de la teinte, on peut calculer la quantité nécessaire et suffisante d'ions MnO_4^- permettant la consommation totale du réactif titré H_2O_2 : pour ce volume de permanganate de potassium versé, appelé **volume équivalent**, noté V_E , les réactifs sont introduits en **proportion stoechiométrique**.

Un tableau d'avancement, dressé pour $V_{versé} = V_E$, permet d'établir une relation entre les quantités de matière des deux réactifs :

Pour $V = V_E$		$2 MnO_4^-(aq) + 5 H_2O_2(aq) + 6 H_3O^+(aq) \rightarrow 2 Mn^{2+}(aq) + 14 H_2O(l) + 5 O_2(g)$					
état	avancement	Quantités de matière (mol)					
Initial	0	$n(MnO_4^-)_E = c_2 V_E$	$n(H_2O_2)_i = c_1 V_1$	excès	0	solvant	0
final	x_E	$n(MnO_4^-)_E - 2 x_E$	$n(H_2O_2)_i - 5 x_E$		x_E		$5 x_E$

La transformation étant totale, les deux réactifs ont totalement disparu dans l'état final, ce qui conduit à :

$$n(H_2O_2)_i - 5 x_E = 0 \quad \text{et} \quad n(MnO_4^-)_E - 2 x_E = 0 \quad \text{d'où} \quad x_E = \frac{n(H_2O_2)_i}{5} = \frac{n(MnO_4^-)_E}{2}$$

On pourra écrire directement, sans passer par le tableau d'avancement :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initialement introduit}}}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)_{\text{versé à l'équivalence}}}{2} \quad \text{ce qui conduit à} \quad \frac{c_1 \times V_1}{5} = \frac{c_2 \times V_E}{2}$$

Connaissant V_1 , c_2 et V_E , on peut calculer c_1

=> on peut, par cette méthode, déterminer une concentration inconnue après avoir déterminé le volume équivalent à verser.

Retenir

Un dosage par titrage met en jeu une **transformation chimique**. Cette transformation doit être **totale, rapide et modélisée par une réaction unique**.

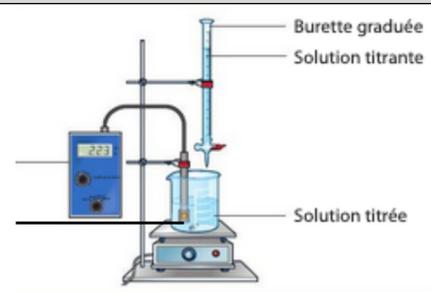
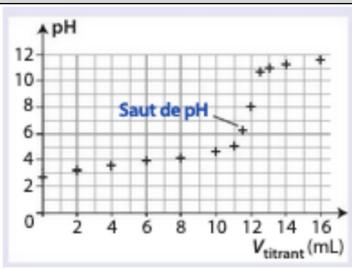
L'**équivalence** d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un **mélange stoechiométrique** du réactif titrant et du réactif titré. La lecture du volume équivalent permet de déterminer ensuite la concentration du réactif titré.

On peut suivre un titrage de différentes manières ; par exemple :

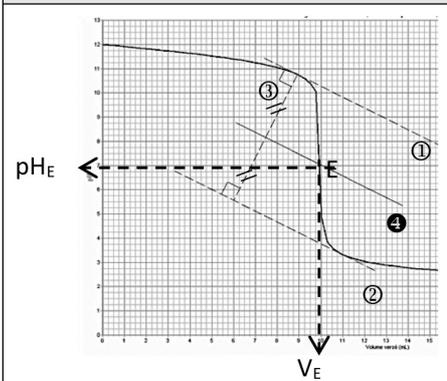
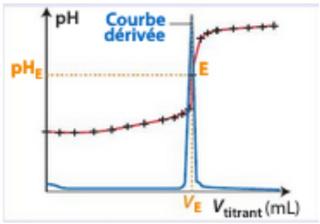
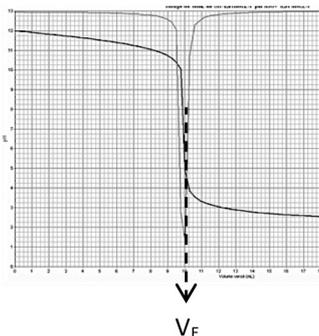
- * par colorimétrie (si un des réactifs est coloré)
- * par pH-métrie (si la réaction de titrage est une réaction acido-basique) => utiliser un pH-mètre
- * par conductimétrie (si la réaction de titrage met en jeu des ions) => utiliser un conductimètre

Le changement de réactif limitant implique une variation brusque d'au moins une grandeur du milieu (absorbance, pH, σ ...)

II/ Les titrages pH-métriques (réactions de titrage mettant en jeu un acide et une base)

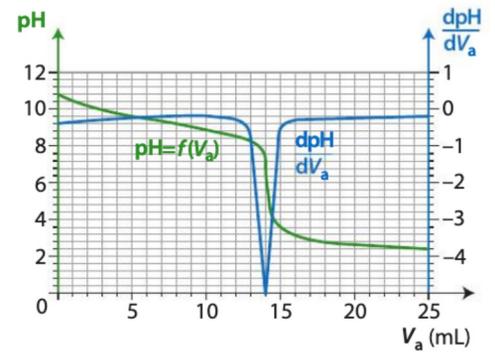
Montage	Allure de la courbe de titrage
	 <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p>le pH varie brusquement à l'équivalence (saut de pH) => il faut resserrer les ajouts pour ne pas manquer ce saut de pH</p> </div>

Deux méthodes pour déterminer l'équivalence :

Méthode des tangentes parallèles	Méthode de la courbe dérivée
 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p>http://acver.fr/tangentes-paralleles</p> </div> <p>- tracez le trait ③ loin du saut de pH, car c'est l'intersection de ④ (et non ③) avec la courbe qui donne le point équivalent</p> <p>- faites apparaître un formalisme clair sur votre construction : angle droit et //</p>	<p>On superpose, à la courbe de titrage, la courbe dérivée :</p> $\frac{d \text{pH}}{d V_{\text{titrant}}} = f(V_{\text{titrant}})$ <p>L'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée correspond à V_E L'extremum peut être un maximum ou un minimum</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;">   </div>

A vous de jouer :

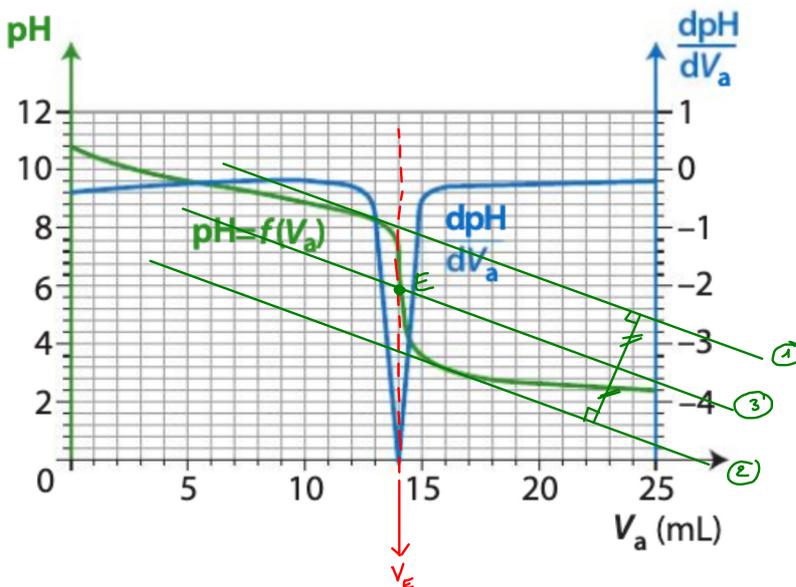
Le titrage d'un volume $V_B=20,0$ mL d'une solution S d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ par une solution de concentration $C_A = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$), est suivi par pH-métrie et permet de tracer les deux graphes ci-contre :



? Écrire l'équation de la réaction support du titrage.



? Déterminer le volume équivalent en utilisant les 2 méthodes



⚠ Méthode des tangentes parallèles :
On trace ① et ② qui sont des tangentes à la courbe, mais c'est bien la droite ③ qui permet d'obtenir le point équivalent E.

? Déterminer la concentration en ammoniac C_B de la solution S.

A l'équivalence, les réactifs sont intro. dans les proportions stoechiométriques :

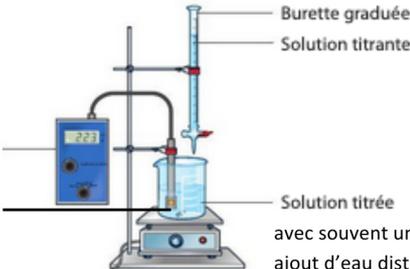
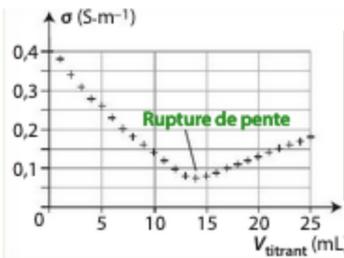
$$\frac{n(\text{NH}_3)_i}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)E}{1}$$

$$\Rightarrow C_B V_B = C_A V_E$$

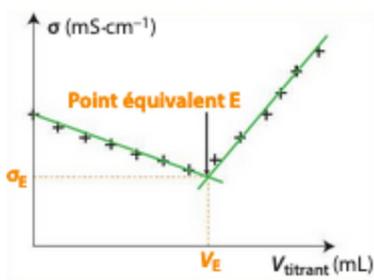
$$\Rightarrow C_B = \frac{C_A V_E}{V_B}$$

AN: $C_B = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \cdot 14,0}{20,0} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

III/ Les titrages conductimétriques (réactions de titrage mettant en jeu des ions)

Montage	Allure de la courbe de titrage
 <p>Burette graduée Solution titrante</p> <p>conductimètre</p> <p>cellule de conductimétrie</p> <p>Solution titrée avec souvent un grand ajout d'eau distillée pour négliger la dilution au cours du titrage</p>	 <p>rupture de pente à l'équivalence ⇒ des ajouts de mL en mL sont suffisants</p> <p>si la dilution au cours du titrage est négligeable, les nuages de points sont modélisables par des droites</p>

Pour déterminer l'équivalence :

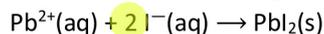


Il faut tracer les deux droites qui modélisent les 2 nuages de points ; leur intersection donne le point équivalent

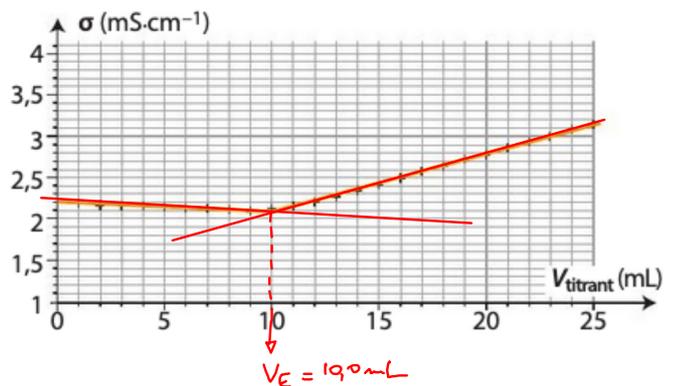
A vous de jouer :

On titre une solution contenant des ions iodure $I^-(aq)$ par une solution de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions plomb (II) $Pb^{2+}(aq)$.

L'équation de la réaction support du titrage est :



On obtient la courbe de titrage conductimétrique ci-contre :



? Déterminer le volume équivalent

? Déterminer la quantité de matière d'ions iodure titrée.

A l'équivalence, les réactifs sont entre eux dans les proportions stoechiométriques :

$$\frac{(n_{I^-})_i}{2} = \frac{(n_{Pb^{2+}})_E}{1}$$



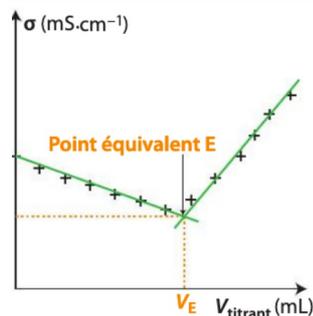
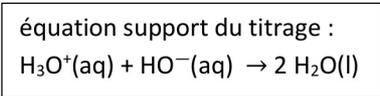
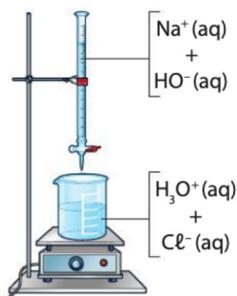
$$\Rightarrow (n_{I^-})_i = 2 \times (n_{Pb^{2+}})_E = 2 \times C_1 \times V_E$$

Au : $(n_{I^-})_i = 2 \times 5,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

♥ **Prévoir l'allure de la courbe de titrage :**

La conductivité dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans la solution. L'ajout initial d'un grand volume d'eau permet de considérer que le volume total du mélange reste quasiment constant : on raisonnera donc sur les **quantités de matière des ions**.

Prenons l'exemple du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude :



Données : Conductivités molaires ioniques λ^0 (en $mS.m^2.mol^{-1}$)

Na⁺ : 5,0 HO⁻ : 19,9 H₃O⁺ : 35 Cl⁻ : 7,6



Expliquer l'allure de la courbe de titrage en complétant le tableau suivant :

indiquer l'évolution de n_{ion} (\uparrow ou \downarrow ou $=$ ou 0) et de σ

Évolution de la quantité de matière des ions présents dans le mélange	H ₃ O ⁺ réactif du becher	HO ⁻ réactif de la burette	Na ⁺ ion spectateur (ajouté en continu)	Cl ⁻ ion spectateur (du becher)	Évolution de la conductivité σ
Avant l'équivalence $V < V_E$	Réactif en excès ↓ (consommé peu à peu)	Réactif limitant ○	↑	=	Quand 1 ion H ₃ O ⁺ est consommé, 1 ion Na ⁺ a été introduit (avec 1 ion HO ⁻). On compare les λ^0 : $\lambda^0(Na^+) < \lambda^0(H_3O^+)$ donc $\sigma \downarrow$
Après l'équivalence $V > V_E$	Réactif limitant ○	réactif versé en excès croissant ↑	↑	=	[ions] ↑ ⇒ $\sigma \uparrow$