

TITRAGES : direct-indirect-en retour

Le but d'un titrage est toujours de déterminer une concentration inconnue d'une espèce appelée espèce titrée que l'on nommera A par la suite.

Il existe plusieurs types de titrage en fonction des caractéristiques de la réaction que l'on met en place.

Titration directe

La réaction mise en jeu est totale et directe. La seconde espèce B placée dans la burette s'appelle l'espèce titrante.

Cette réaction, entre A et B, doit être totale et rapide pour qu'on puisse **mettre en relation à chaque instant, la quantité de matière en espèce titrante de B versée et la quantité stœchiométrique en espèce titrée de A.**

Il faut donc chercher à mettre en évidence l'instant de **l'équivalence, quand les deux réactifs A et B ont été placés dans les proportions stœchiométriques** soit l'instant où ils disparaissent tous les deux du milieu pour la même valeur d'avancement. On s'aide pour cela des caractéristiques du milieu à cet instant : variation brutale d'une grandeur physique, changement de couleur...

Par un tableau d'avancement établi entre l'état initial, un instant t avant l'équivalence, puis à l'équivalence, on établit la relation à l'équivalence entre la quantité de matière en espèce titrante versée B et la quantité de matière en espèce titrée A placée au départ.

Titration indirecte

On dispose bien d'une **réaction totale** mettant en jeu l'espèce titrée A **MAIS elle n'est pas rapide.** On l'appellera « réaction principale N°1 ».

Si la seconde espèce B était placée directement dans la burette, alors, à chaque instant, la quantité de matière versée de B ne serait pas égale à la quantité de matière ayant réagi.

Donc, le titrage direct est impossible : on ne peut plus établir de relation entre les quantités de matière de ces deux espèces, titrante et titrée, A et B.

Pour pouvoir doser cette espèce chimique, **on va mettre le second réactif B en excès et laisser le temps à la réaction N°1 de se faire totalement.** Il y a toujours un temps d'attente dans un titrage indirect.

Il existe alors deux cas de figure :

Cas N°1 : le titrage indirect par excès

la réaction N°1 a créé **un produit P que l'on sait titrer** par une réaction totale et rapide N°2. C'est le cas classique du **titrage indirect par excès.**

On doit donc faire les deux tableaux d'avancement :

- **Celui de la réaction principale 1** entre A et B qui produit P : il met en relation la quantité

de matière en espèce titrée A et celle en produit formé P.

- **Celui de la réaction N°2** qui met en relation la quantité de matière de produit P avec l'espèce titrante de cette seconde réaction.
- On couple les deux relations pour déterminer la concentration inconnue.

Cas N°2 : Le titrage indirect en retour

Le second réactif B a été placé dans **un excès précis**. **A est donc réactif limitant**.

On dispose d'une réaction totale et rapide qui permet de titrer B ou plus exactement l'excès de B qui n'a pas réagi. On la nomme réaction N°3. C'est un **titrage indirect en retour**.

On doit faire là-aussi les deux tableaux d'avancement :

- Celui de la réaction principale 1 en établissant la relation qui lie l'excès de B avec la quantité de matière de A que l'on cherche.
- Celui de la réaction N°3 qui permet de relier l'excès de B avec la quantité de matière de l'espèce titrante de la réaction 3.
- On couple alors ces deux relations pour déterminer la concentration inconnue de l'espèce A.

TD EXERCICES DE TITRAGES

Pour chaque exercice, vous préciserez s'il s'agit d'un titrage direct, indirect par excès ou indirect en retour. Vous équilibrerez les réactions redox mises en jeu à partir des deux demi équations redox. Vous devez être capable d'identifier l'oxydant et le réducteur dans chaque couple.

Vous baserez votre raisonnement sur le ou les tableaux d'avancement des réactions mises en jeu. Vous choisirez des notations claires et synthétiques.

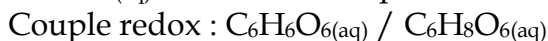
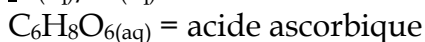
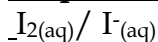
1. Dosage de la vitamine C d'un jus d'orange

La vitamine C s'appelle aussi l'acide ascorbique.

Protocole du titrage :

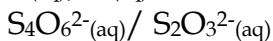
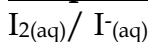
A 10,0 mL de jus d'orange, on ajoute 10,0 mL d'une solution de diiode à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'acide phosphorique à 1 mol.L^{-1} ; l'excès de diiode est dosé par 6,4 mL de solution de thiosulfate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la concentration du jus d'orange en vitamine C et la masse de vitamine C contenue dans une orange fournissant 55 mL de jus.

Equation lente de réaction de l'acide ascorbique avec I_2 couples redox mis en jeu :



Equation totale et rapide de titrage de I_2 par le thiosulfate :

Couples redox mis en jeu :



2. Titrage d'ions cuivre dans un produit pour jardin

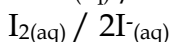
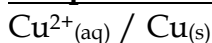
Protocole du titrage :

L'étiquette d'un produit pour jardin contenant du sulfate de cuivre indique : 25% d'élément cuivre.

On dissout 1,3 g de ce produit commercial dans une fiole jaugée de 50,0 mL et on dose, en présence d'un excès d'iodure de potassium, 10,0 mL de cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est de 9,9 mL. En déduire la concentration de la solution préparée, la masse d'ions Cu^{2+} dans 1,3 g et donc le pourcentage massique d'élément cuivre dans ce produit.

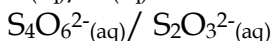
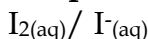
Equation totale et lente de réaction des ions Cu(II) avec les ions iodures :

Couples redox mis en jeu :



Equation totale et rapide de titrage de I_2 par le thiosulfate :

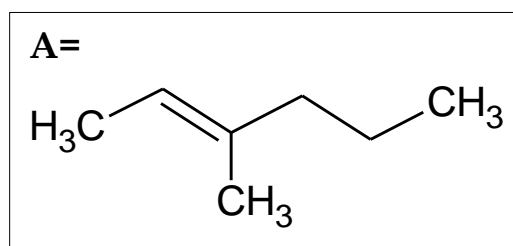
Couples redox mis en jeu :



3. Titration d'un produit anti chlorose à base fer(II)

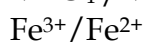
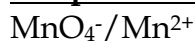
d'ions

Protocole du titrage



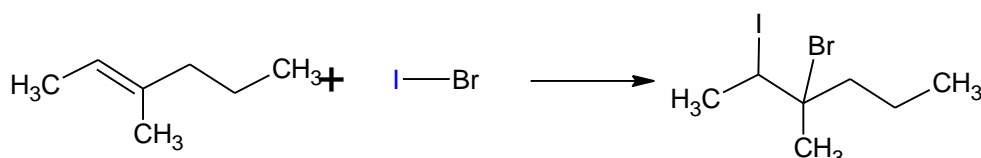
10,0 mL de la solution obtenue en dissolvant 10,0 g de produit commercial sont dosés par 7,0 mL de solution de permanganate de potassium à 0,02 mol.L⁻¹. En déduire le pourcentage massique en Fer(II) dans ce produit.

Couples redox mis en jeu : (toutes les espèces sont en solution)



4. **Dosage d'un alcène :

- Cet alcène est noté A. Le nommer (si vous pouvez).
- On fait réagir le bromure d'iode I-Br sur A en solution dans l'acide éthanoïque anhydre et dans l'obscurité selon la réaction :



Cette réaction est totale mais lente.

- On prépare deux erlenmeyers contenant chacun **exactement V₁ = 10.0 ml** de bromure d'iode dans l'acide éthanoïque anhydre.

- On ajoute dans le premier de l'iodure de potassium **en excès**. La réaction suivante se produit immédiatement : $\text{IBr} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{Br}^-_{(\text{aq})}$

Le diiode formé est dosé par du thiosulfate S₂O₃²⁻ de concentration C_E = 0.050 mol/L selon une réaction redox totale et rapide mettant en jeu les couples redox I₂/I⁻ et S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻.

Le volume équivalent noté V_{eq1} est de 36.0 ml.

- Dans le second erlenmeyer, on verse V₀ = 5.0 ml d'une solution de A de concentration C₀ dans l'acide éthanoïque. Le bromure d'iode est toujours en excès.

Puis on répète les mêmes opérations que précédemment : ajout de KI et dosage par le thiosulfate de sodium.

Le volume de thiosulfate versé à l'équivalence V_{EQ2} est de 23.6 ml.

1. Quelle est la **nature de ce dosage de l'alcène A** : direct, indirect, par excès ou en retour ?
2. **Déterminer la concentration C₀ de la solution d'alcène A**. En donner au préalable une expression littérale complète.

Rem : Vous pourrez donner aussi une expression littérale et une application numérique à la concentration de la solution de bromure d'iode utilisée.