

# Chapitre 4 : Les titrages

Titration with pH monitoring

Titration with conductimetric monitoring

- Établir la composition d'un système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.
- Dans le cas d'un titrage avec suivi conductimétrique, justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe à l'aide des données sur les conductivités molaires ioniques.
- *Mettre en œuvre le titrage pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.*
- *Mettre en œuvre le suivi conductimétrique d'un titrage.*
- *PYTHON : Représenter, à l'aide d'un langage de programmation l'évolution des quantités de matière des espèces en fonction du volume de solution titrante versé.*

Video flipped classroom on colorimetric titrations in 1<sup>ère</sup> spé.

## I- Les titrages : généralités (Rappels 1<sup>ère</sup>)

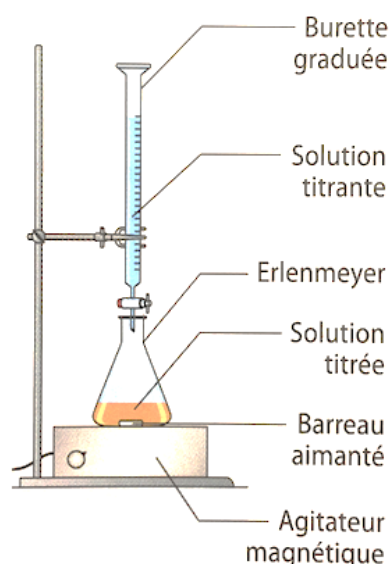
Experience prof : titrage colorimétrique

### 1- Définitions et montage expérimental

A titration dosage is a technique of dosage involving a chemical reaction. The titration reaction must be quantitative, that is to say :

- 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.

Schéma d'un montage de titrage (à connaître par cœur) :



Le réactif titrant est une solution de concentration connue, il est placé dans la burette graduée. Le réactif titré est la solution dont on cherche la concentration, il est placé dans le bécher (ou l'ermenmeyer).

[Application](#) : n°31 p 104

[Applications en autonomie](#) : n°11 p 87, n°30 p 104 (identification titrant/titré + équation)

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.

## 2- Relation à l'équivalence

Soit A le réactif initialement présent dans l'ermenmeyer (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 :  $a A + b B \rightarrow d D$

Équation de titrage		a A	+	b B	→	d D
État initial	$x = 0$	$n_0(A) = c_A \times V_A$		$n_E(B)$		0
Équivalence	$x = x_E$	$n_0(A) - a \times x_E = 0$		$n_E(B) - b \times x_E = 0$		$n_E(D) = n_{max}(D) = d \times x_E$

$n_E(B)$  est la quantité de matière de B qui a été versée dans l'ermenmeyer au moment de l'équivalence.

Les deux réactifs ont alors été introduits dans les proportions stœchiométriques. On peut donc écrire :

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

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

À l'équivalence, on peut écrire :

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

**Attention !** Lors de l'utilisation de cette formule :

- il ne faut pas écrire A et B, mais les formules des réactifs titrant et titré.
- il ne faut pas écrire a et b, mais indiquer directement les coefficients stœchiométriques de l'équation étudiée.

On cherche la concentration de la solution titrée :

On appelle  $c_A$  la concentration recherchée de l'espèce titrée. Le volume de la solution est  $V_A$ .

La concentration de l'espèce titrante est connue, elle est notée  $c_B$ .

Au moment de l'équivalence, on a versé un volume  $V_E$  de réactif titrant B : on appelle  $V_E$  le volume équivalent.

On peut écrire :

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

La relation à l'équivalence est aussi :

$$\frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_E}{b}$$

Les concentration  $c_A$  et  $c_B$  sont en mol/L et les volumes  $V_A$  et  $V_E$  sont en L.

Remarque : on peut laisser  $V_A$  en mL si  $V_E$  est aussi en mL

**Attention !** 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.

[Application](#) : n°34 p 105

[Applications en autonomie](#) : n°24 p 101 (corrigé détaillé), n°37 p 105

### 3- Composition d'un système pour un volume titrant quelconque

Au cours du dosage, le volume  $V(B)$  versé dans le bécher augmente pour atteindre la valeur du volume équivalent  $V_E$  :

- Si  $V(B) < V_E$  : le réactif limitant est le réactif titrant B
- 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 A

On cherche à trouver les quantités de A, B et D présents dans l'erlenmeyer en fonction du volume  $V(B)$ .

*Voir Programme Python dans TP2*

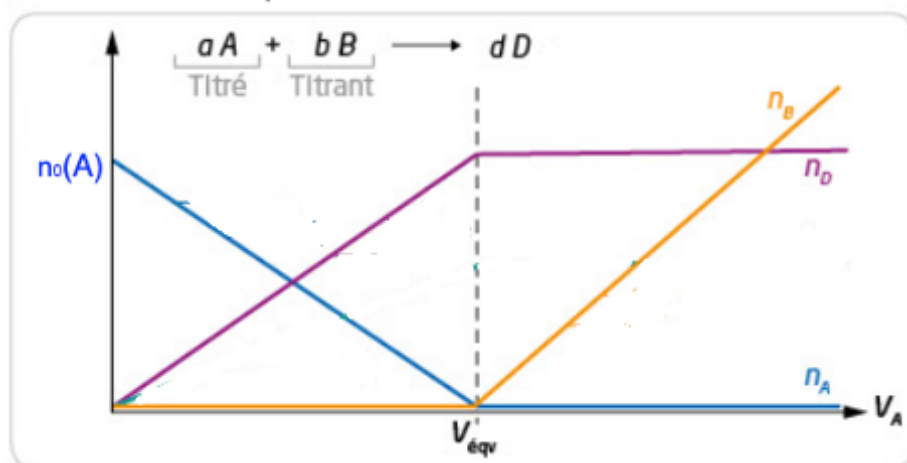
#### a. Avant l'équivalence $V(B) < V_E$

Espèces chimiques	A (titré)	B (titrant)	D (produit)
Évolution des quantités de matière par ajout de B	$n(A) \searrow$ A est consommé à chaque ajout de B	$n(B) = 0$ Tout le réactif B, présent dans la burette est consommé car c'est le réactif limitant.	$n(D) \nearrow$ D est formé par la réaction entre A et B et n'est pas présent à l'état initial.
Représentation graphique	Droite décroissante d'ordonnée à l'origine $n_0(A)$	Droite horizontale $n(B) = 0$	Droite croissante passant par 0

#### b. Après l'équivalence $V(B) > V_E$

Remarque : Après l'équivalence, l'avancement  $x$  de la transformation n'évolue plus car il n'y a plus de réactif titré.

Espèces chimiques	A (titré)	B (titrant)	D (produit)
Évolution des quantités de matière par ajout de B	$n(A) = 0$ Tout le réactif A, présent initialement dans l'erenmeyer est consommé car c'est le réactif limitant	$n(B) \nearrow$ En continuant à verser B, sa quantité dans l'erenmeyer augmente.	$n(D) \rightsquigarrow$ D ne se forme plus, sa quantité reste constante
Représentation graphique	Droite horizontale $n(A) = 0$	Droite croissante	Droite horizontale



[Application](#) : n°45 p 107(Python)

[Applications en autonomie](#) : n°42 p 107, n°44 p 107

## II- Les titrages pH-métriques

*Voir TP n°1 : Titrage pH-métrique du Destop*

Un titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique : elle entraîne une variation de pH.

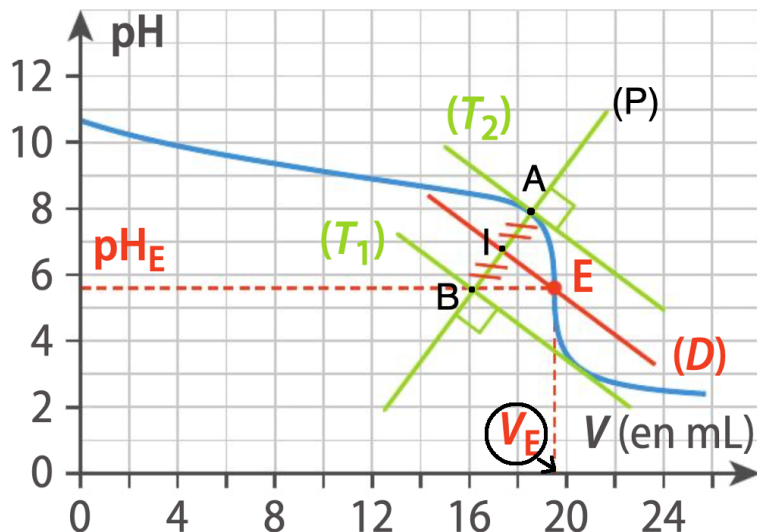
On réalise un suivi pH-métrique en traçant une courbe de titrage :  $\text{pH} = f(V_{\text{réactif titrant}})$ .

On peut repérer l'équivalence en analysant la courbe : au moment de l'équivalence, la courbe montre une brusque variation de pH qui est appelée « saut de pH ».

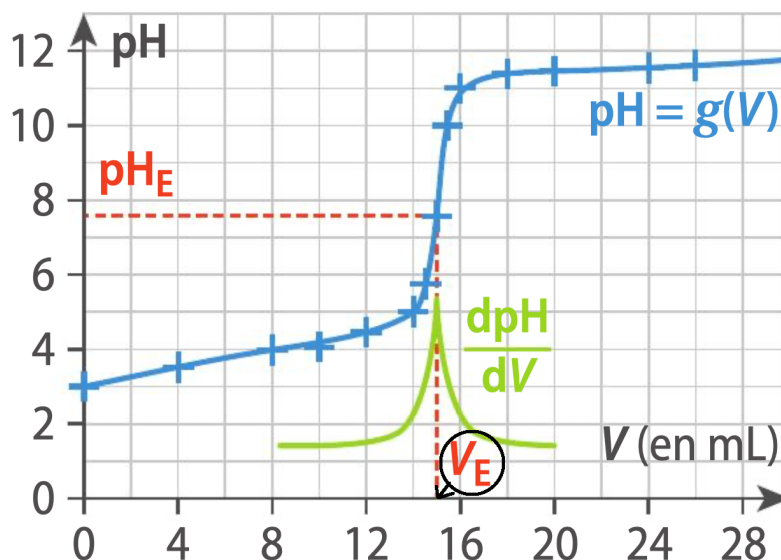
Il existe deux méthodes afin de déterminer le volume équivalent :

### MÉTHODE 1 : LA MÉTHODE DES TANGENTES

- tracer la tangente à la courbe juste avant le saut de pH :  $T_2$
- tracer la tangente à la courbe parallèle à  $T_2$  juste après le saut de pH :  $T_1$
- tracer la perpendiculaire commune à  $T_1$  et  $T_2$  : (P) et repérer le milieu du segment AB, noté I.
- tracer la parallèle à  $T_1$  et  $T_2$  passant par I : c'est (D) et elle coupe la courbe au niveau du volume équivalent en E.
- reporter alors la valeur de l'abscisse : c'est le volume équivalent.



## MÉTHODE 2 : LA MÉTHODE DE LA DÉRIVÉE



On peut tracer la courbe  $\frac{dpH}{dV} = f(V)$  sur LatisPro. Une forte variation de pH entraîne une augmentation de la dérivée du pH par rapport au volume. Le pic de la courbe se situe donc au niveau du volume équivalent.

[Applications](#) : n°33 p 104, n°41 p 106

[Application en autonomie](#) : n°25 p 102 (corrigé détaillé)

## III- Les titrages conductimétriques

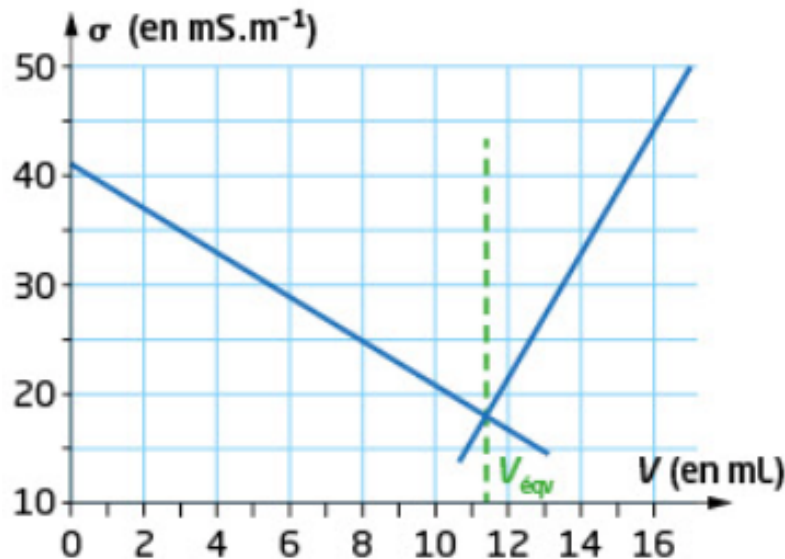
Voir TP n°2 : Titrage par conductimétrie

### 1- Déterminer le volume équivalent

Un titrage par conductimétrie peut être envisagé lorsque la réaction support de titrage fait intervenir des ions : la conductivité va être modifiée au cours de la transformation chimique.

On réalise un suivi conductimétrique en traçant une courbe de titrage :  $\sigma = f(V_{\text{réactif titrant}})$ .

On peut repérer l'équivalence en analysant la courbe : au moment de l'équivalence, on observe un changement de pente sur la courbe.



Remarque : La conductivité est une grandeur sensible à la dilution. Pour négliger ce phénomène, on rajoute une grande quantité d'eau distillée dans le mélange réactionnel avant l'ajout de la solution titrante : cela permet d'avoir deux portions de droite bien nettes.

Applications : n°32 p 104, n°40 p 106

## 2- Interpréter la courbe de titrage

Pour comprendre l'allure de la courbe de titrage, la méthode est toujours la même :

- 1) Faire l'inventaire de tous les **ions** présents dans l'erlenmeyer et la burette graduée (Réactifs et spectateurs).
- 2) Noter l'évolution de la concentration de chaque ion **avant** puis **après** l'équivalence.
- 3) Regarder éventuellement les conductivités molaires ioniques des ions pour en déduire le signe de la pente de chaque portion de droite.

Afin d'interpréter qualitativement le changement de pente, étudions deux exemples :

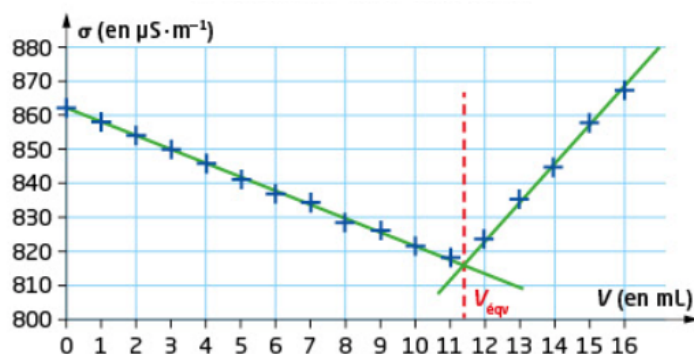
### Exemple n°1 : Titrage des ions Cl<sup>-</sup> par les ions Ag<sup>+</sup>

On titre une solution de chlorure de sodium (Na<sup>+</sup> ; Cl<sup>-</sup>) par une solution de nitrate d'argent (Ag<sup>+</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

L'équation de la réaction est :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

L'ion Cl<sup>-</sup> est dans l'erlenmeyer, et l'ion Ag<sup>+</sup> est versé depuis la burette.

Avant équivalence	Après équivalence
[Cl <sup>-</sup> ] ↘ (consommé)	[Cl <sup>-</sup> ] = 0 (réactif limitant)
[Ag <sup>+</sup> ] = 0 (réactif limitant)	[Ag <sup>+</sup> ] = ↗ (ne réagit plus, versé)
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ↗ (ion spectateur, versé avec Ag <sup>+</sup> )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ↗ (ion spectateur, versé avec Ag <sup>+</sup> )
[Na <sup>+</sup> ] → (ion spectateur)	[Na <sup>+</sup> ] → (ion spectateur)
$\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$ : Pente négative	Pente positive



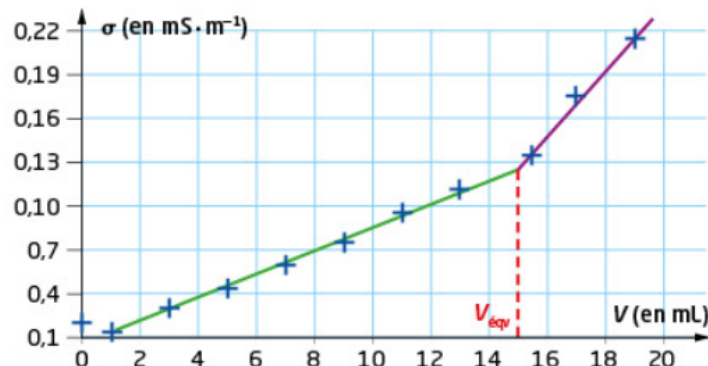
### Exemple n°2 : Titrage de l'acide éthanoïque par les ions $\text{OH}^-$

On titre une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{OH}^-$ )

L'équation de la réaction est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

L'acide éthanoïque est dans l'erlenmeyer, et l'ion  $\text{OH}^-$  est versé depuis la burette.

Avant équivalence	Après équivalence
$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \nearrow$ (formé) $[\text{OH}^-] = 0$ (réactif limitant) $[\text{Na}^+] \nearrow$ (ion spectateur, versé avec $\text{OH}^-$ )	$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \rightarrow$ (ne se forme plus) $[\text{OH}^-] \nearrow$ (ne réagit plus, versé) $[\text{Na}^+] \nearrow$ (ion spectateur, versé avec $\text{OH}^-$ )
Pente positive	Pente positive
$\lambda(\text{OH}^-) > \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ La pente est plus élevée après l'équivalence qu'avant	



[Application](#) : n°43 p 107

[Application en autonomie](#) : n°35 p 105 (corrigé)

[Pour réviser le chapitre en entier](#) :

Exercice sur toutes les notions : n°29 p 104 (à l'oral)

Résolution de problème : n°51 p 110

**DM** : n°49 et 50 p 109