

# Dosage par titrage

## I – Principe d'un titrage

### a – Rappels sur les titrages

Un titrage consiste à déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique (réactif titré) en le faisant réagir avec un réactif titrant apporté progressivement.

La réaction support du titrage doit être unique, totale et rapide. Le réactif titré est dans la solution titrée de concentration à trouver. Le réactif titrant est dans la solution titrante, de concentration connue avec précision, et apportée par une burette.

*Lors d'un titrage, on cherche à déterminer le volume de la solution titrante versé à l'équivalence, nommé volume équivalent noté  $V_E$ .*

*A l'équivalence, réactif titrant et réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.*

En première, on a vu des titrages colorimétriques dont l'équivalence est repérée par un changement de couleur du mélange réactionnel.

### b – Evolution de la composition du mélange réactionnel.

Au cours du titrage, la composition du mélange réactionnel varie.

Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant.

A l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques et sont donc absents du mélange réactionnel. Les deux expressions de l'avancement maximal de la réaction à l'équivalence fournissent la relation permettant de calculer la concentration recherchée.

Après l'équivalence, le réactif titré ayant été totalement consommé, l'ajout de solution titrante ne donne plus lieu à la réaction. Le réactif limitant est le réactif titré.

## 2 – Exploitation d'un titrage

### a – Concentration de la solution titrée

Les informations nécessaires à l'exploitation du titrage sont :

- les réactifs titré et titrant ;
- l'équation de la réaction support du titrage ;
- le volume  $V_1$  de la solution titrée apporté initialement ;
- la concentration  $c$  de la solution titrante ;
- le volume équivalent du titrage  $V_E$ .

*Détermination de la concentration  $c_1$  du réactif titré :*

1. La quantité de matière de réactif titrant apporté à l'équivalence est  $n = c.V_E$
2. En étudiant la stœchiométrie de la réaction support du titrage, on en déduit la quantité de matière de réactif titré  $n_1$  initialement présente.
3. La concentration du réactif titré dans la solution titrée est donc  $c_1 = n_1 / V_1$ .
4. Si la solution titrée est obtenue par dilution d'une solution mère, il faut multiplier la concentration de la solution titrée par le facteur de dilution pour connaître la concentration  $c_0$  de cette solution mère.

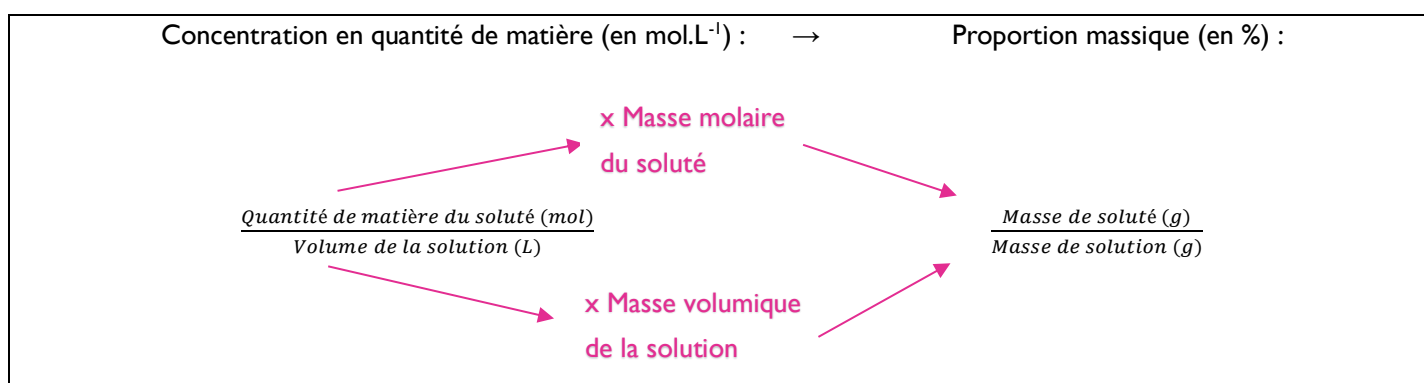
### b – De la concentration au pourcentage massique

Lors d'un contrôle de qualité de produits du quotidien, la donnée commerciale est souvent un pourcentage massique.

Pour connaître la proportion massique d'un soluté dans une solution commerciale, les données nécessaires sont :

- la concentration en quantité de matière  $c_0$  de cette solution, obtenue à l'aide d'un titrage,
- la densité  $d$  de la solution commerciale,
- la masse molaire  $M$  du soluté.

La masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{eau}}$  permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de la solution à partir de sa densité ;  $\rho = d.\rho_{\text{eau}}$ .



### 3 – Suivi conductimétrique d'un titrage

#### a – Principe

*Si la réaction support du titrage met en jeu des ions, on peut repérer l'équivalence par suivi conductimétrique : à chaque ajout de solution titrante, on mesure la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel (ou sa conductance  $G$ ).*

*On trace ensuite le graphique représentant la conductivité (ou la conductance) en fonction du volume  $V$  de la solution titrante ajouté.*

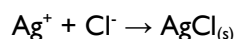
#### b – Interpréter la courbe de titrage

*Pour comprendre l'allure de la courbe de titrage conductimétrique :*

- 1. Faire l'inventaire des ions présents dans le mélange réactionnel à chaque étape du titrage, y compris les ions spectateurs.*
- 2. Etudier les évolutions de leurs concentrations dans le mélange avant et après l'équivalence.*
- 3. Utiliser les conductivités molaires ioniques et la loi de Kohlrausch pour interpréter la variation de la conductivité.*

#### Exemple :

On titre une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) par une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) avec un suivi conductimétrique. La réaction support du titrage est :



Les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  et sodium  $\text{Na}^+$  sont donc des ions spectateurs.

D'après la loi de Kohlrausch, la conductivité du mélange réactionnel s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ag}^+}[\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-]$$

#### Données :

Conductivités molaires ioniques des ions (en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$\lambda_{\text{Ag}^+} = 6,2$$

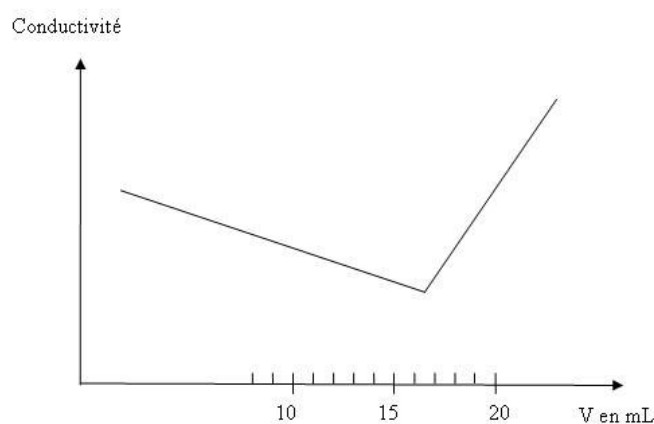
$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0$$

$$\lambda_{\text{NO}_3^-} = 7,1$$

	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
<b>Ions présents</b>	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$
<b>Evolution de leurs concentrations</b>	Chaque ajout d'un ion $\text{Ag}^+$ de la solution titrante s'accompagne de l'ajout de $\text{NO}_3^-$ et fait disparaître un ion $\text{Cl}^-$ qui réagit avec l'ion $\text{Ag}^+$	Il n'y a plus d'ion $\text{Cl}^-$ , et on ajoute des ions $\text{Ag}^+$ et $\text{NO}_3^-$ lors de chaque ajout de solution titrante dans le mélange, sans qu'ils ne réagissent
<b>Evolution de la conductivité du mélange</b>	La conductivité du mélange décroît car un ion $\text{Cl}^-$ est remplacé par un ion $\text{NO}_3^-$ et que $\lambda_{\text{NO}_3^-} < \lambda_{\text{Cl}^-}$ .	La conductivité du mélange ne peut qu'augmenter puisqu'on ajoute des ions dans la solution.

A l'équivalence, la conductivité du mélange est la plus faible car il ne reste plus d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Ag}^+$ .



## c – Détermination du volume équivalent

1 - Tracer les deux portions de droite modélisant les points de mesure avant et après l'équivalence.

2 - Relever l'abscisse de leur point d'intersection : c'est le volume équivalent  $V_E$ .

Pour qu'un titrage conductimétrique soit exploitable, on doit obtenir une courbe présentant des portions de droites. Ceci nécessite que la variation de volume lors du titrage soit faible : il faut donc un grand volume de solvant pour pouvoir négliger la dilution. Si nécessaire, on peut ajouter de l'eau au mélange réactionnel avant de débiter le titrage pour que le volume initial soit supérieur à 100 mL.

## 4 – Suivi pH-métrique d'un titrage

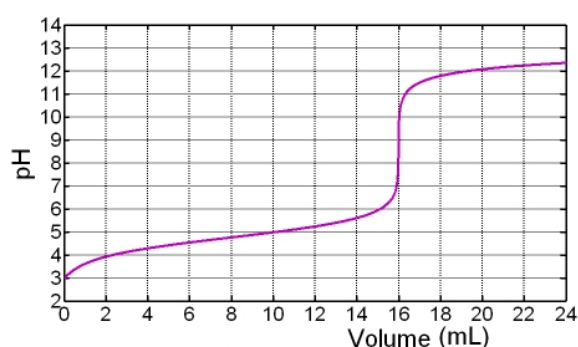
### a – Principe

*Si la réaction support du titrage est une réaction acide – base, on peut repérer l'équivalence par suivi pH-métrique : à chaque ajout de solution titrante, on mesure le pH du mélange réactionnel. On trace ensuite la courbe représentant l'évolution du pH en fonction du volume  $V$  de la solution titrante ajoutée.*

On peut resserrer les prises de mesures au voisinage de l'équivalence si on dispose d'une estimation du volume équivalent.

La courbe est celle d'une fonction croissante si le réactif titrant est une base, décroissante si c'est un acide.

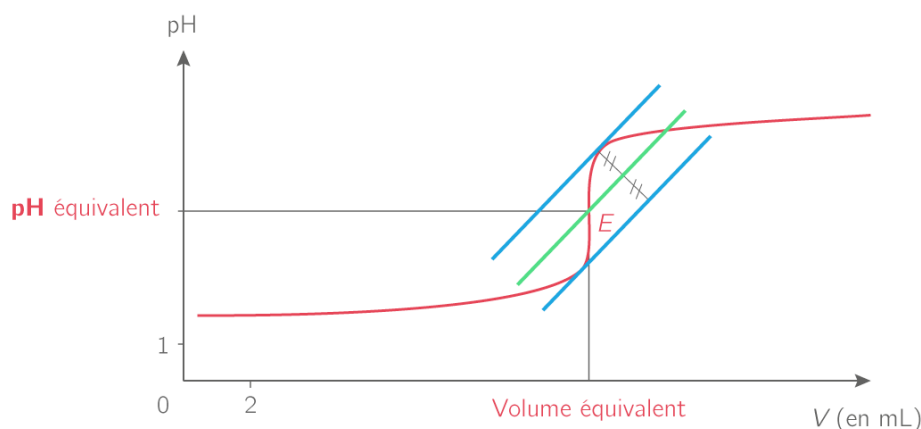
A l'équivalence, la courbe de titrage présente un saut de pH.



### b – Détermination du volume équivalent

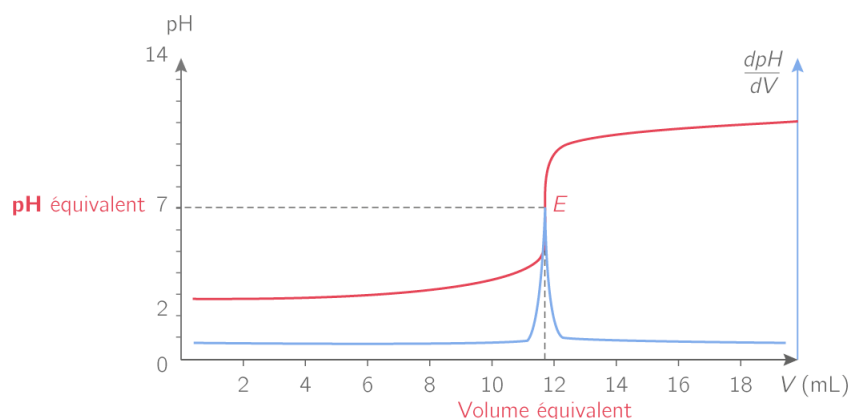
#### Méthode des tangentes

1. Tracer la courbe lissée à partir des points expérimentaux.
2. Tracer une première tangente à la courbe de titrage, d'un côté du saut de pH.
3. Tracer une seconde tangente à la courbe, parallèle à la première, de l'autre côté du saut de pH.
4. Tracer une perpendiculaire aux deux tangentes et repérer le milieu du segment entre les deux tangentes.
5. Tracer ensuite une droite parallèle aux deux tangentes, passant par le milieu du segment.
6. L'intersection de cette droite avec la courbe de titrage est le point d'équivalence  $E$  dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$ , et l'ordonnée le pH à l'équivalence  $pH_E$ .



### Méthode de la dérivée

1. Les points de mesures sont entrés dans un tableur-grapheur, qui permet de tracer la courbe de titrage.
2. Celui-ci permet de calculer la dérivée de la courbe de pH par rapport au volume de solution titrante versé.
3. La courbe dérivée est tracée en fonction de  $V$  : elle présente un extremum dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$ .



### c – Titrage acido-basique avec indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique dont la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur.

Il présente une zone de pH pour laquelle les deux couleurs coexistent, nommée zone de virage.

L'équivalence du titrage peut donc être repérée avec un indicateur coloré dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence du titrage. Il faut donc connaître la valeur du pH à l'équivalence pour choisir un indicateur coloré adapté.