

Fiche de cours Titrages

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 SOLUTION COMMERCIALE ET DILUTION

Définition. Une **solution commerciale** est caractérisée par sa **densité** d (masse volumique $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$, avec $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) et son **pourcentage massique** en soluté $p = m_{\text{soluté}}/m_{\text{solution}}$.

■ FORMULAIRE — De l'étiquette à la concentration

- **Titre massique** : $t = p \times \rho$ (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) • **concentration** : $c = t/M = p\rho/M$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- **Dilution** (la quantité de soluté se conserve) : $c_{\text{mère}} V_{\text{prélevé}} = c_{\text{filles}} V_{\text{fiolle}}$, soit un **facteur de dilution** $F = c_{\text{mère}}/c_{\text{filles}} = V_{\text{fiolle}}/V_{\text{prélevé}}$.
- **Verrerie** : pipette jaugée pour le prélèvement, fiole jaugée pour le volume final (verrerie de précision) ; bécher et éprouvette ne servent qu'aux volumes approchés.

2 TITRAGE DIRECT ET ÉQUIVALENCE

Définition. **Titrer** une espèce, c'est déterminer sa quantité de matière en la faisant réagir avec une espèce de concentration connue, la **solution titrante**, versée à la burette dans la **solution titrée**. La réaction utilisée, dite **réaction support**, doit être **rapide, totale et unique**.

Définition. L'**équivalence** est l'instant où les réactifs ont été introduits dans les **proportions stoechiométriques** : avant, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. Le volume versé à l'équivalence est le **volume équivalent** V_E .

Propriété — relation à l'équivalence. Pour une réaction support $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow \text{produits}$, A étant titré (volume V_A , concentration c_A) et B titrant (concentration c_B) :

$$\frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b} \quad \text{soit} \quad c_A = \frac{a}{b} \times \frac{c_B V_E}{V_A}.$$

Remarque. Un titrage est *destructif* : l'espèce titrée est consommée. Le résultat se compare à l'indication de l'étiquette par l'**écart normalisé** $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, la compatibilité étant admise si $z < 2$.

3 REPÉRER L'ÉQUIVALENCE

Méthode — suivi pH-métrique. la courbe $\text{pH} = f(V)$ présente un **saut de pH** à l'équivalence. On repère V_E par la **méthode des tangentes** (deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut ; la parallèle équidistante coupe la courbe au point d'équivalence) ou par le **maximum** de la courbe dérivée $|\text{dpH}/\text{dV}|$.

Méthode — suivi conductimétrique. on trace $\sigma = f(V)$: les points s'alignent sur **deux droites** de pentes différentes, car les ions présents changent à l'équivalence. Leur **intersection** donne V_E . On ajoute de l'eau distillée dans le bécher pour que la dilution ne courbe pas les segments.

Méthode — suivi colorimétrique. l'équivalence est marquée par un **changement de couleur** persistant : soit un réactif ou un produit est coloré, soit on ajoute quelques gouttes d'un **indicateur coloré** acide-base. On le choisit de sorte que sa **zone de virage** contienne le pH à l'équivalence et soit comprise dans le saut de pH.

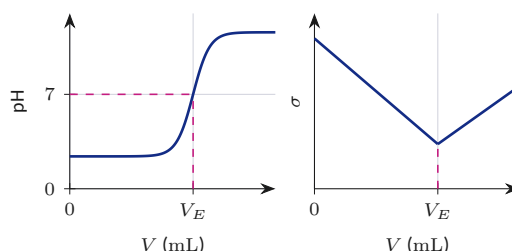


Figure 1 — Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude : saut de pH (à gauche) et rupture de pente de la conductivité (à droite) à l'équivalence.

■ DONNÉES — Indicateurs colorés acide-base usuels

Hélianthine : zone de virage 3,1–4,4 (rouge → jaune) • bleu de bromothymol : 6,0–7,6 (jaune → bleu) • phénolphthaléine : 8,2–10,0 (incolore → rose).

4 COMPOSITION DU SYSTÈME AU COURS DU TITRAGE

Propriété. La réaction support étant totale, on raisonne avec un tableau d'avancement à chaque ajout :

- **avant l'équivalence** : le réactif titrant a totalement disparu ; il reste du réactif titré, en quantité $n_A - \frac{a}{b} c_B V$, et les produits se sont formés ;
- **à l'équivalence** : les deux réactifs ont disparu, seuls les produits (et les ions spectateurs) sont présents ;
- **après l'équivalence** : le réactif titré a totalement disparu ; le titrant s'accumule, en quantité $c_B (V - V_E)$.

Les **ions spectateurs** (Na^+ , Cl^- ...) ne réagissent pas mais contribuent à σ : c'est en les recensant qu'on justifie le sens des pentes.

5 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Calculer la concentration d'une solution commerciale à partir de sa densité et de son pourcentage massique ; préparer une solution titrée par dilution avec la verrerie adaptée.
- Justifier le choix de la réaction support ; identifier réactif titré et réactif titrant.
- Écrire la relation à l'équivalence avec les nombres stœchiométriques, puis en déduire une concentration, une masse, un titre ou un pourcentage massique.
- Déterminer V_E (tangentes, courbe dérivée, intersection de deux droites, changement de couleur) ; choisir un indicateur coloré.
- Décrire la composition du système avant, à, et après l'équivalence ; justifier les pentes d'un titrage conductimétrique.
- Comparer le résultat à une valeur de référence par l'écart normalisé.

6 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — de l'étiquette à la concentration

Une solution commerciale d'acide chlorhydrique porte $d = 1,16$ et $p = 33,0\%$, avec $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Alors $\rho = 1,16 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = p\rho = 383 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c = t/M = 10,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour en préparer $100,0 \text{ mL}$ à $0,105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($F = 100$) : $1,00 \text{ mL}$ à la pipette jaugée dans une fiole de $100,0 \text{ mL}$.

★ EXEMPLE — relation à l'équivalence, $a = b = 1$

On titre $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique par la soude à $c_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, selon $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. On lit $V_E = 12,4 \text{ mL}$, d'où

$$c_A = \frac{c_B V_E}{V_A} = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 12,4}{10,0} = 6,20 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

★ EXEMPLE — nombres stœchiométriques différents

Titration des ions Fe^{2+} par les ions permanganate : $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. La relation à l'équivalence s'écrit $\frac{c_{\text{Fe}^{2+}} V_A}{5} = \frac{c_{\text{MnO}_4^-} V_E}{1}$, soit $c_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \frac{c_{\text{MnO}_4^-} V_E}{V_A}$: l'équivalence est repérée par la persistance de la teinte violette.

✗ PIÈGES

- Oublier les nombres stœchiométriques : $c_A V_A = c_B V_E$ n'est vrai que si $a = b = 1$.
- Utiliser le volume de la burette au lieu du volume de la prise d'essai (ou l'inverse) dans la relation à l'équivalence.
- Croire que le pH vaut toujours 7 à l'équivalence (faux pour l'acide éthanóïque titré par la soude).
- Choisir un indicateur coloré dont la zone de virage est hors du saut de pH : le virage n'indiquerait plus l'équivalence.
- Croire que l'eau distillée ajoutée en conductimétrie modifie V_E : elle ne change que les valeurs de σ .