

Objectifs

- Citer les espèces présentes dans le milieu réactionnel au cours du titrage.
- Définir l'équivalence d'un titrage.
- Relier l'équivalence au changement de réactif limitant et à l'introduction des réactifs en proportions stœchiométriques.
- Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs introduites pour atteindre l'équivalence.

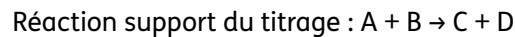
Prérequis

- Stœchiométrie
- Réaction acide bases et/ou réactions d'oxydo réduction

1. Titrage

• On souhaite connaître la quantité d'espèce chimique A présente dans un échantillon. L'espèce A s'appelle l'« espèce à titrer » et on note n_A la quantité de matière de A contenue dans l'échantillon.

↳ Par ailleurs, l'espèce A est susceptible de réagir avec une autre espèce B. Si la réaction entre A et B est unique, rapide et totale (quantitative) elle peut servir de réaction support du titrage.



• Le principe du dosage par titrage est d'ajouter progressivement le réactif titrant B jusqu'à consommer exactement la quantité n_A d'espèce titrée. Connaissant la quantité d'espèce titrante B ajoutée, on peut accéder à la quantité de A.

2. Équivalence

• Lorsque l'espèce titrante B a consommé **exactement** l'espèce titrée A, on dit que le système chimique est à l'équivalence.

↳ Avant l'équivalence, on ajoute l'espèce B, et la quantité de A en solution diminue. B est totalement consommé et A reste en excès.

↳ Après l'équivalence, il n'y a plus de A, et la quantité de B dans la solution augmente. A a totalement disparu dans un excès de B.

	n_A	n_B
Avant l'équivalence	↘	0
Après l'équivalence	0	↗

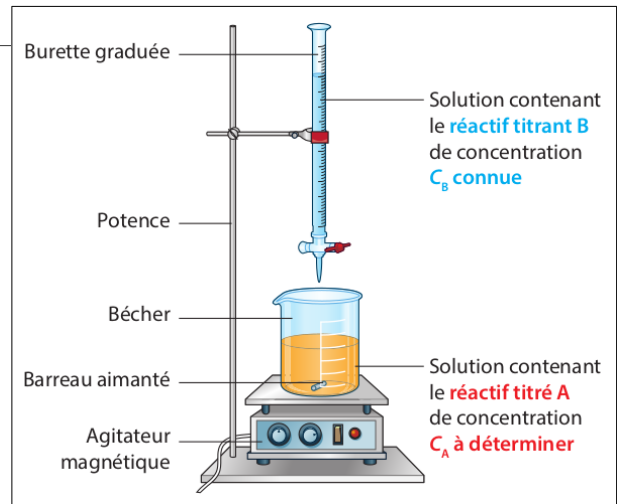
À l'équivalence, A et B sont en proportions stœchiométriques.

Cet état du système se traduit par une relation mathématique entre n_A et n_B : c'est la relation à l'équivalence.

• C'est la relation à l'équivalence qui permet de déterminer n_A . Le repérage de l'équivalence est donc le point crucial de tout titrage.

3. Montage

- L'espèce chimique à titrer A, se trouve dans un bécher (en cas de présence d'électrodes) ou dans un erlenmeyer (si colorimétrie)
 - Un barreau aimanté placé dans la solution favorise le mélange des réactifs.
 - Le réactif titrant B, se trouve dans la burette pour être introduit progressivement dans la solution à titrer.
- ↳ Dans le cas d'un dosage colorimétrique, c'est un changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.



↳ Lorsque le titrage est suivi par pH-métrie ou par conductimétrie, il s'accompagne du tracé d'une grandeur caractéristique en fonction du volume de solution titrante ajoutée. Une analyse de la courbe obtenue permet de trouver le volume équivalent.

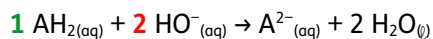
Le volume de solution titrante ajouté à l'équivalence est noté V_E .

4. Exploitation d'un dosage par titrage acido-basique

On réalise le titrage suivi par pH métrie d'un diacide faible noté $AH_{2(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

Espèce titrée : Acide faible $AH_{2(aq)}$	Espèce titrante : Base forte $HO^-_{(aq)}$
Prise d'essais : $V_A = 20 \text{ mL}$	À l'équivalence : V_E en mL
Concentration inconnue : c en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.	Concentration : $c_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- La réaction support du titrage est :



- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{n(OH^-)}{2}$.

- Avec les notations adoptées, la quantité d'ions hydroxyde introduits à l'équivalence est : $n(OH^-) = C_B \times V_E$.

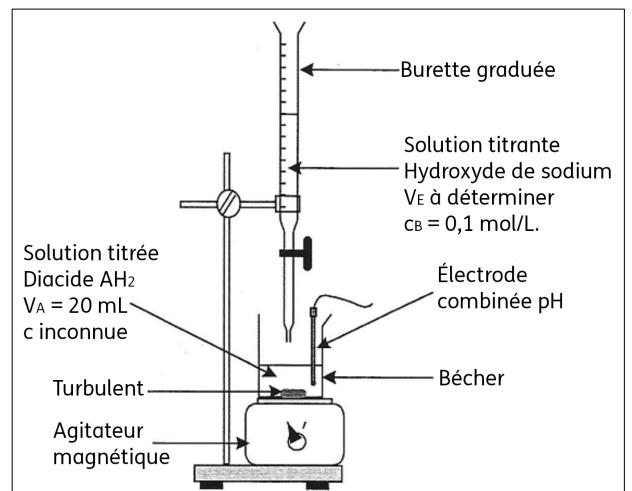
D'après la relation à l'équivalence, il vient : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{c_B \times V_E}{2}$.

La quantité d'acide dans l'échantillon est : $n(AH_2) = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$

↳ Si par ailleurs, on note pour le diacide : $n(AH_2) = c \times V_A$, il vient : $c \times V_A = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$.

La concentration en acide AH_2 de l'acide dans la solution vaut donc : $c = \frac{1}{2} \times c_B \times \frac{V_E}{V_A}$.

AN : Avec $V_E = 9,6 \text{ mL}$, on trouve : $c = \frac{1}{2} \times 0,1 \times \frac{9,6}{20} = 24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

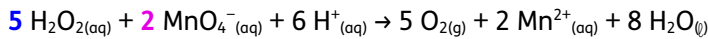


5. Exploitation d'un dosage par titrage d'oxydo réduction

On réalise le titrage colorimétrique d'une solution de peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$)

Espèce titrée : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	Espèce titrante : $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$
Prise d'essais : $V_R = 10 \text{ mL}$	À l'équivalence : V_E en mL
Concentration inconnue : c_0 en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.	Concentration : $c_P = 2,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- La réaction support du titrage est :



- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2}$.

- Avec les notations adoptées, la quantité d'ions permanganate introduit à l'équivalence est : $n(\text{MnO}_4^-) = c_P \times V_E$

D'après la relation à l'équivalence, il vient : $\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{c_P \times V_E}{2}$

La quantité de peroxyde d'hydrogène dans l'échantillon est : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times c_P \times V_E$.

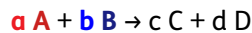
↳ Si par ailleurs, on note pour l'eau oxygénée : $n(\text{H}_2\text{O}_2) = c_0 \times V_R$, il vient : $c_0 \times V_R = \frac{5}{2} \times c_P \times V_E$

La concentration en peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ dans la solution est donc : $c_0 = \frac{5}{2} \times c_P \times \frac{V_E}{V_R}$

AN : Avec $V_E = 11,4 \text{ mL}$, on trouve : $c = \frac{5}{2} \times 2,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{11,4}{10} = 57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

6. Version littérale

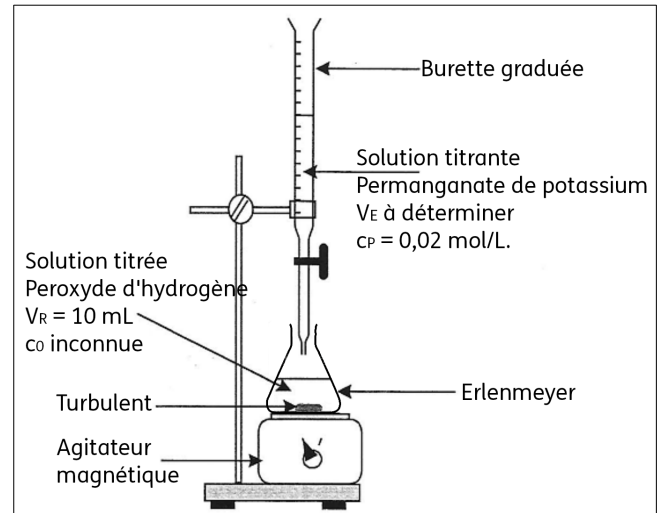
- Si l'on note **A** l'espèce à titrer et **B** l'espèce titrante, la réaction support du titrage est :



- On peut établir un tableau d'avancement :

		a A	+	b B	→	c C	+	d D
État initial	$x = 0$	n_A		n_B		0		0
État intermédiaire	x	$n_A - a x$		$n_B - b x$		$+ c x$		$+ d x$
État final	x_{final}	$n_A - a x_{\text{final}}$ nul après l'équivalence		$n_B - b x_{\text{final}}$ nul avant l'équivalence		$+ c x_{\text{final}}$		$+ d x_{\text{final}}$

↳ Avant l'équivalence, A est en excès et B est totalement consommé $\frac{n_A}{a} > \frac{n_B \text{ ajoutés avant l'équivalence}}{b}$



↳ À l'équivalence, A et B sont en proportions stœchiométriques $\frac{n_A}{a} = \frac{n_{B \text{ ajoutés à l'équivalence}}}{b}$

↳ Après l'équivalence, A a totalement disparu dans un excès de B $\frac{n_A}{a} < \frac{n_{B \text{ ajoutés après l'équivalence}}}{b}$

• La concentration c_B de la solution titrante B étant connue, la quantité de matière de B ajoutée à l'équivalence est : $n_{B \text{ ajoutés à l'équivalence}} = c_B \times V_E$.

• La relation à l'équivalence peut s'écrire : $\frac{n_A}{a} = \frac{c_B \times V_E}{b}$ et la quantité de matière de A est : $n_A = \frac{a}{b} \times c_B \times V_E$.

• Si l'on connaît le volume V_A de l'échantillon d'espèce à doser, et que l'on note c_A la concentration inconnue de la solution titrée, on a : $n_A = c_A \times V_A$.

• La relation à l'équivalence peut s'écrire : $\frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_E}{b}$ et la concentration vaut : $c_A = c_B \times \frac{a}{b} \times \frac{V_E}{V_A}$.

7. Dosages indirect et « En retour »

• Il n'est pas toujours possible de titrer directement une espèce chimique selon : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

• On ajoute alors un excès de B qui consomme A intégralement et produit un mélange contenant B restant et C (et D) formés.

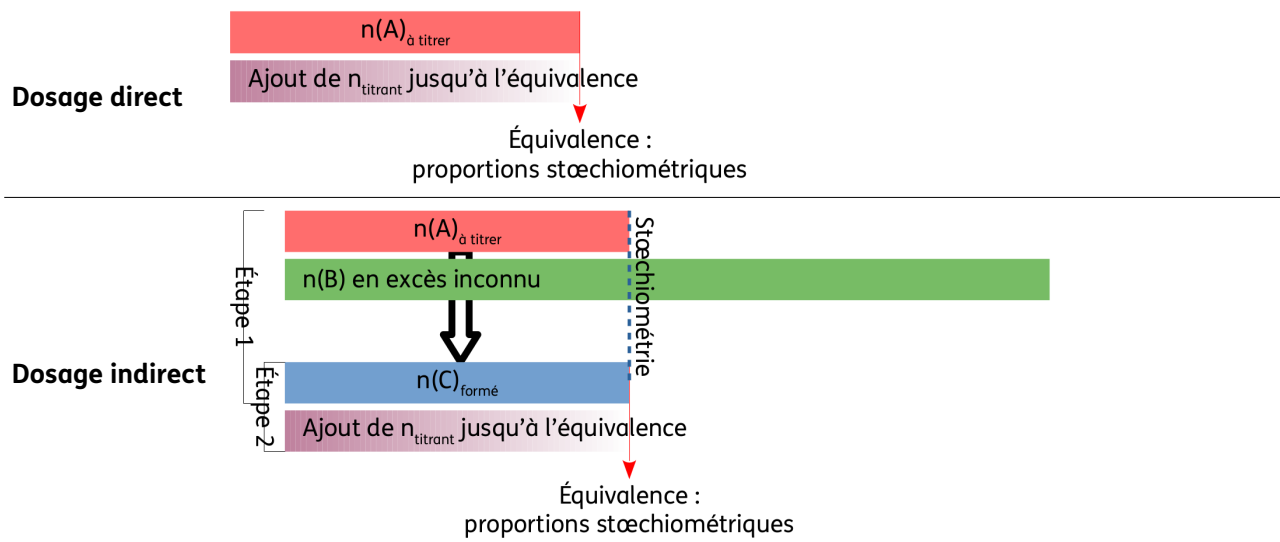
	A	B	C	D
État initial	$n(A)_{\text{à titrer}}$	$n(B)_{\text{excès}}$	0	0
	$\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} < \frac{n(B)_{\text{excès}}}{b}$			
État final	ε	$n(B)_{\text{restant}}$	$n(C)_{\text{formé}}$	$n(D)_{\text{formé}}$
	$n(A)_{\text{à titrer}} - a \cdot x_{\text{max}} = \varepsilon$ $x_{\text{max}} = \frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a}$	$n(B)_{\text{restant}} = n(B)_{\text{excès}} - b \cdot x_{\text{max}}$ $n(B)_{\text{restant}} = n(B)_{\text{excès}} - \frac{b}{a} n(A)_{\text{à titrer}}$	$n(C)_{\text{formés}} = c \cdot x_{\text{max}}$	

On peut alors doser directement, à l'aide d'un autre réactif titrant :

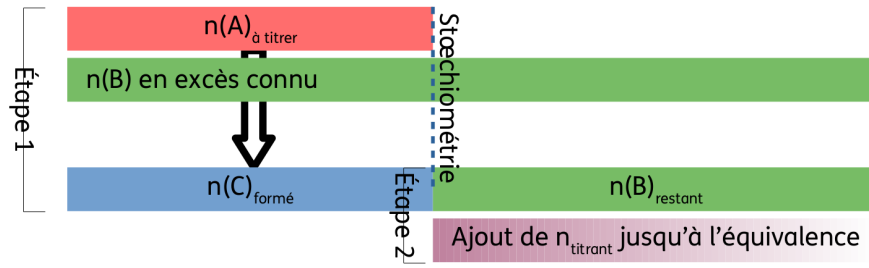
↳ la quantité de C (ou de D) formée, pour retrouver la quantité de A recherchée : $n(A)_{\text{à titrer}} = \frac{a}{c} n(C)_{\text{formés}}$

↳ la quantité de B restant, qui permet de retrouver la quantité de A : $n(A)_{\text{à titrer}} = \frac{a}{b} (n(B)_{\text{excès}} - n(B)_{\text{restant}})$

Dans ce deuxième cas, il est nécessaire de connaître précisément la quantité de B ajoutée en excès, ce qui n'est pas indispensable dans le premier cas.



Dosage
« En retour »



Équivalence :
proportions stœchiométriques