

## LC 27. Titrages

Niveau: L<sub>1</sub>

### Prerequis

- \* Réaction acido basique
- \* Conductivité
- \* pH
- \* Constante d'équilibre
- \* Oxydoreduction

### Bibliographie

## Introduction pédagogique

- \* Ce cours se place au niveau L1, car il est important que les élèves soient au point sur les titrages car ils s'en serviront à de multiples occasions
- \* Ce cours vient après un cours sur la chimie des solutions, les élèves sont donc familiers avec les réactions d'oxydoreduction et acide bases
- \* Comme on place ce cours au niveau licence 1 on n'abordera pas les dosage potentiométrique ou ampérométrique qui nécessitent la maîtrise des courbes  $i-E$
- \* Ce cours a pour but d'expliquer aux élèves comment fonctionne un titrage et quels sont les choses auxquelles il faut faire attention lorsqu'on fait un dosage
- \* Ce cours se place comme une première approche des dosages dans le supérieur, comme les titrages ont déjà été vus en terminale, on ne repars pas de zéro, mais on fera quand même des rappels
- \* on s'efforcera de donner des exemples pour que l'élève comprenne que les titrages ont une importance pratique
- \* on s'efforcera d'utiliser le bon vocabulaire dans cette leçon, qui peut être un peu difficile pour les élèves, et on mettra bien la différence entre dosage et titrage dès le début pour lever les ambiguïtés.
- \* Dans ce cours on a fait le choix de ne pas parler du matériel comme l'électrode de verre, on en fera la présentation en TP
- \* les difficultés pour les élèves peuvent être de bien faire la différence entre les différents types de titrage, mais aussi entre les méthodes de suivi et le type de titrage  $\Rightarrow$  on ne parle pas de titrage pH-métrique, mais de titrage indirect suivi par pH-métrie par exemple
- \* Une autre difficulté peut être de comprendre quels sont les espèces qui réagissent et quels espèces sont présents au cours du titrage  
Là déjà fait au cours d'avant, mais aussi en TD
- \* Par manque de temps on a choisi de ne pas faire de tableaux d'avancement dans ce cours, mais on en fera en TD

\* On fait aussi le choix de démontrer en TD le fait de n'avoir qu'un seul saut de pH si  $\Delta pH < 4$

\* On n'aura pas non plus le temps de parler d'incertitude, mais on le mentionnera à la fin, et on en fera en TD bien sûr : type A avec suivi colorimétrique ; logiciel GUN

\* TD : Etude titrage : tableau avancé

\* TP : Dosage Dexop, eau Savel, acide ascorbique, Dureté  $H_2O$

↳ incertitude, type titrages, valeurs / regard critique

\* Etude Doc sur les différents indicateurs colorés

## Introduction

- \* Il y a un très grand nombre de produits chimiques présents dans notre environnement, et même dans la nourriture
- \* Comme on ne peut pas consommer des quantités infinies de ces composés, il est nécessaire de pouvoir vérifier la quantité d'une espèce chimique
- \* Déterminer la quantité d'une espèce est très important d'un point de vue de la sécurité, mais aussi d'un point de vue de la qualité.
- \* Mais comment faut-il déterminer ces quantités ?
- \* On réalise ce qu'on appelle des dosages
  - ↳ dosage : action qui consiste à déterminer la quantité de matière d'une espèce précise (l'analyte) dans un mélange (la solution)
- \* Il existe un grand nombre de techniques pour réaliser des dosages, et dans ce cours on va s'intéresser aux titrages, c'est quoi la différence ?
- \* Un titrage c'est un type de dosage dans lequel on consomme l'analyte au cours d'une réaction chimique (réaction support)

Objectif - Connaître les différents types de titrage  
- Savoir choisir les conditions de titrage

Transition : Dans un titrage on a dit qu'il y avait une réaction, la question c'est déjà de savoir quelle réaction.

## I - Conditions expérimentales

### A - Réactions de titrage

\* La première chose à faire est d'analyser la réactivité de l'espèce que l'on souhaite titrer. (concentration inconnue)

- $H_3PO_4$  présent dans les boissons gazeuses : acide  $\Rightarrow$  réaction acido-basique
- $ClO^-$  présent dans la javel : oxydant  $\Rightarrow$  oxydo-réduction

\* Il faut ensuite choisir le réactif titrant (concentration connue)

↳ on doit le prendre pour que la réaction soit :

- rapide (prise de point rapide / impossible si on doit attendre 2h)
- un Q (si on a plusieurs réactions diff, c'est compliqué à analyser)
- totale (on doit faire réagir tout le réactif)
- fin de réaction facilement détectable.

\* En effet à chercher à détecter le moment où la réaction est terminée, on appelle ce moment l'équivalence : espèce titrante et titrée ont été introduites en qité stoechiométrique

titré

titrante

\* Ainsi à l'équivalence, si on prend la réaction  $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

$$\text{on a : } n(H_3O^+) = n(OH^-) \Leftrightarrow [H_3O^+] V_0 = [HO^-] V_{eq}$$

\* On peut retrouver ~~le volume~~ la concentration en ion hydroxyle en mesurant le volume à l'équivalence :

$$[H_3O^+] = [HO^-] \cdot V_{eq}/V_0$$

\* Une nouvelle chose à prendre en compte c'est qu'on utilise des burettes graduées de 25 mL, on va se débrouiller pour avoir un volume équivalent de 15 mL (10 - 20 mL), en jouant sur la concentration du réactif titrant (souvent  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et celle du réactif titré, on va faire des dilutions en prenant comme concentration la théorique.

Transition : On a dit la réaction de titrage, mais comment fait-on si on n'arrive pas à le trouver ?

## B. Les différents types de titrages

\* Dans certains cas comme le dosage de l'acide chlorhydrique par la soude la réaction acide basique fonctionne très bien

↳ on parle de dosage direct : on titre directement les ions hydroxydes

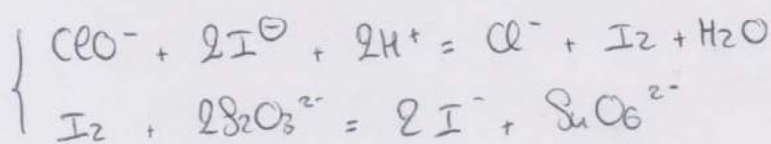
\* Mais parfois tout n'est pas aussi simple  $\begin{cases} \text{équivalence difficile} \\ \text{réaction lente sur le fin} \\ \text{danger.} \end{cases}$

\* On peut avoir recours à des titrages indirects, c'est à dire qu'on va titrer une autre espèce, et on en déduit ensuite la concentration voulue

\* Il en existe 2 types

\* Titrage en déplacement : on fait réagir tout le réactif ~~titré~~ avec un excès de réactif ~~titré~~, et on titre ensuite le produit formé

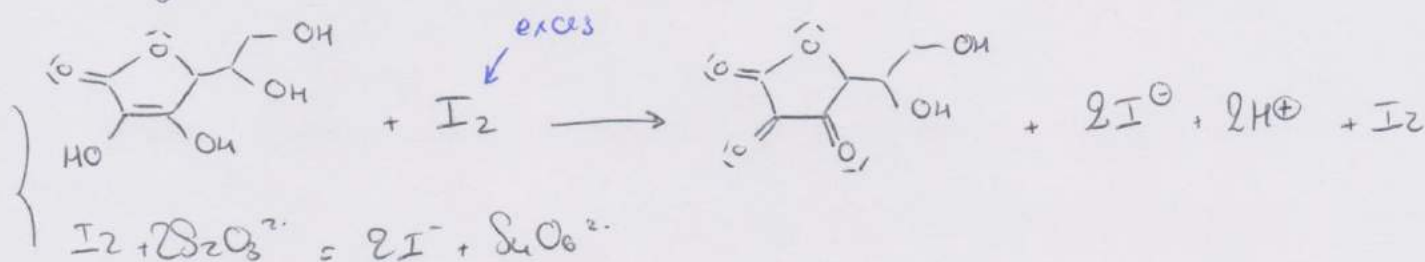
↳ c'est le cas de l'eau de Javel



↳ on fait ça car si on faisait réagir  $\text{ClO}^-$  avec  $\text{HCl}$  on formerait du  $\text{Cl}_2$  qui est très toxique  $\Rightarrow$  jamais javel avec acide

\* Titrage en retour : on fait réagir tout le réactif titré avec un excès connu de réactif, puis on ~~dose~~ titre ce qui il reste de l'excès

↳ dosage de l'acide ascorbique



Transition Maintenant qu'on connaît la à les réactions qui vont se produire, comment fait-on pour déterminer l'équivalence?

## II - Détermination de l'équivalence

### A - Titrage colorimétrique Suivi

- \* Dans un titrage colorimétrique on a changement de couleur au moment de l'équivalence
  - ↳ on se concentre donc sur la solution et pas la burette
- \* Certaines réactions changent de couleur naturellement, mais souvent il faut utiliser des indicateurs colorés, ils peuvent changer de couleur en fonction:
  - \* du pH (projo) : en dessous d'un pH, au dessus une autre.
    - ↳ ce sont des acides ou des bases dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur
- \* indicateur redox : empoire d'omidon = utilise par titrer  $I_2$ , il ~~forme~~ s'associe à  $I_2$  et forme une molécule de couleur bleue, mais pas avec  $I^-$ 
  - ↳ eau de javel (Video)
- \* Il en existe encore d'autres qu'on détaillera en étude de documents ou en TP.
- \* Cette méthode est précise et très rapide, elle permet de faire plusieurs mesures très rapidement

Transition : Dans certains cas les solutions ne sont pas colorées si les indicateurs colorés ne sont pas disponibles, comment peut-on faire ?

## B - Titrage pH-métrie

Suivi

\* Dans cette technique on va tout simplement mesurer le pH de la solution à chaque ajout de solution titrante

↳ on va faire des ajouts petit à petit et on a cette fois l'œil sur la burette de toute façon la solution est incolore

\* On peut regarder ce qu'on obtient quand on fait le titrage de HCl par NaOH

↳ Dozzzaqueux

\* On peut voir qu'au moment de l'équivalence on a un saut de pH

↳ normal on passe d'une majorité d'ions  $H_3O^+$  à une majorité d'ions  $OH^-$

\* Par avoir l'équivalence il y a 2 méthodes

• on fait la méthode des tangentes (projo)

↳ trace 2 tangentes à la courbe puis une troisième parallèle équidistante de deux, elle coupe la courbe au point d'équivalence

• méthode de la dérivée (projo)

↳ l'équivalence est au point d'inflexion  $\Rightarrow$  maximum de la dérivée

\* Il faut donc dans cette méthode prendre un maximum de points autour de l'équivalence pour être précis

⚠ Dans le cas des titrages où il y a plusieurs espèces comme par exemple pour  $H_3PO_4$ , si  $\Delta pH < 4$  on ne voit qu'un seul saut : on verra par conséquent TD

↳ Dozzzaqueux

Transition : Dans certains cas il n'y a pas de réaction acido-basique en jeu et on aimerait quand même pouvoir faire un dosage.

## C. Titrage Conductimétrie Suivi

- \* Dans cette méthode on va mesurer la conductivité de la solution en fonction du volume
- \* Comme la conductivité est due aux ions, il faut des ions en solution
- \* La conductivité est donnée par la loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \cdot C_i \quad \text{en } S \cdot m^{-1}$$

- avec  $\lambda_i$  la conductivité ionique molaire ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ) : tabulé (projo)
- $C_i$  la concentration

$\Rightarrow$  on obtient des droites et le point d'équivalence est à l'intersection. (projo)

- \* Dans cette méthode on se focalise sur la burette et on veut des points avant et après l'équivalence (5 ou 6 suffisent), mais pas à l'équivalence
- \* Il faut bien prendre en compte la dilution quand on écrit les formules et il faut prendre en compte tout les ions (même les contre ions)
- \* Parfois on peut obtenir les équivalences qu'on ne voit pas en pH-métrie

Conclusion : Pour réaliser un titrage il faut d'abord trouver la réaction de titrage et le mode de titrage et ensuite il faut élucider la réaction par savoir comment obtenir le point d'équivalence (projo)

Et à la fin comme toujours on évalue les incertitudes !

$\hookrightarrow$  on verra ça ainsi que l'appareillage en TP