

MC4 : Titrages

Annabelle Peyronnet

13 juin 2022

Introduction

Ce montage parle d'une phase de manipulation rencontrée très tôt dans la scolarité en chimie : les titrages. Un point important est de poser de bonnes définitions pour éviter toute confusion sur le vocabulaire employé. Pour cela on part d'un concept plus général qui est celui de dosage : un **dosage** est la détermination d'une quantité de matière d'un échantillon ou d'une grandeur liée à la quantité de matière.

Parmi les dosages, il y a une méthode destructive s'appuyant sur une réaction support qui s'appelle **titrage**. Il peut y avoir différents types de titrages : **direct ou indirect** mais on ne traitera ici que des dosages directs où l'espèce titrante B introduite réagit avec l'espèce titrée A dont on souhaite connaître la concentration. (Par soucis de temps et parce qu'on ne peut pas tout traiter, c'est un choix).

On introduit donc B qui réagit avec A et à un point que l'on appelle **équivalence**, les réactifs sont en proportion stoechiométriques ce qui nous donne donc une relation sur les quantités de matières. Mais comment repérer l'équivalence? C'est tout l'enjeu d'un titrage, et pour cela différentes méthodes sont à notre disposition : la pH-métrie, la potentiométrie, la conductimétrie... On va donc repérer la variation brusque d'une propriété qui va nous donner le **point de fin de titrage** qui à une **erreur de titrage** près, est assimilée au volume équivalent. Pour illustrer toutes ces notions on va étudier les manipulations suivantes :

1 Autour d'un titrage, simulations et traitement

1.1 Informations

Titration des ions chlorure d'une eau minérale

Manip : Simulation du titrage, titrage, traitement des données et incertitudes

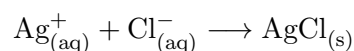
Biblio : Expérience de la famille rédox, Cachau p.419

1.2 Protocole et théorie détaillée

Sécurité Nitrate d'argent nocif pour l'environnement et corrosif et eau sans danger

Réaction support du titrage

On titre les ions chlorure de l'eau par les ions argent.



$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$$

Protocole Préparation de la solution titrante Prélever 425 mg de AgNO_3 et les transvaser dans une fiole jaugée de 25 mL. Compléter à l'eau distillée. Diluer ensuite cette solution d'un facteur 10 on fera le dosage avec la solution diluée. *La masse a été calculée à partir d'une concentration de la solution mère voulue de 0,1 mol/L pour 25 mL de solution. Ajuster au besoin. La solution fille titrante doit avoir une concentration proche de 0,01 mol/L.*

Solution titrée Prélever 25 mL d'eau minérale de Vichy Saint Yorre et les placer dans un bécher de 100 mL où aura lieu le dosage. *Choisir un bécher étroit pour ne pas avoir à rajouter trop d'eau pour que les électrodes trempent. On prend de l'eau de vichy saint Yorre car elle contient beaucoup d'ions chlorure ce qui permet d'avoir un volume équivalent qui n'est pas trop petit.*

Montage Dosage par potentiométrie avec pour électrode de mesure une électrode d'argent et pour électrode de référence une électrode au calomel à laquelle on ajoute une allonge de nitrate de potassium. *Poser question martin.* Titrer.

DANS LE PROTOCOLE ALLONGE DE NH_4NO_3 EST CE QUE KNO_3 OK ? ou risque de précipitation de K avec Cl ?

Traitement A faire

Transition : Avec cette première manipulation on a vu qu'il y a une part importante de traitement de données dans un titrage et on a illustré la méthode de Gran et la potentiométrie. Dans un second temps on va voir que un titrage plus appliqué, et comparer deux méthodes possibles pour le titrage de la vitamine C : la coulométrie et la pH-métrie.

2 Comparaison de deux titrages appliqués

2.1 Informations

Titration de la vitamine C par coulométrie et par pH-métrie

Manip : Titration coulométrique, traitement des données et comparaison avec le résultat d'un titrage A/B

Biblio : pH-métrie : Cachau, expérience de la famille Acide Base p.249 / coulométrie : Le Maréchal J.F. BUP 2015 Volume 109 n°972

2.2 Protocole et théorie détaillée

2.2.1 Par coulométrie

Sécurité Rien de bien dangereux

Réaction TITRAGE DIRECT ?

Protocole Dans un bécher forme haute, écraser avec une baguette en verre un comprimé de vitamine C que l'on a pesé et noté précisément sa masse. Ajouter 50 mL de solution tampon acétique ($\text{pH} = 4,6$). Ajouter 50 à 150 mg d'iodure de potassium. Ajouter un indicateur de diiode (empois d'amidon). Réaliser le montage ci-dessus avec 2 électrode de platine, celle de la cathode étant protégée par une allonge contenant la solution tampon. Régler le générateur de courant sur 20 mA et entre 10 et 20 V en tension. Déclencher le chronomètre dès que le miliampèremètre indique que le courant passe. Arrêter le chronomètre et le générateur de courant lorsque la coloration bleue sombre caractéristique du complexe diiode vitamine C persiste en solution.

Théorie Les ions iodures introduits sont électrolysés, ils donnent du diode qui réagit instantanément avec la vitamine C (réaction de titrage). La quantité d'électricité produite $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$ permet de remonter à la masse de vitamine C contenue dans un comprimé.

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques :

$$n(\text{vitamineC}) = n(I_2) = \frac{n(e^-)}{2}$$

Or, $I \times \Delta t = Q = n(e^-)F$, alors :

$$m(\text{vitamineC}) = n(\text{vitamineC}) \times M = \frac{I \times \Delta t \times M}{2F}$$

Cette formule est valable dans le cas où la totalité du comprimé de vitamine C est introduite dans le bécher du titrage sinon il faut ajuster (voir référence).

On peut vraiment faire ça ? prendre directement la masse du comprimé ? parce que c'est plus simple...

Incertitudes Il y a de nombreuses sources d'incertitudes pour cette manipulation, on en décrit donc quelques unes ici. La relation $Q = I \Delta t$ n'est valable que lorsque I est constant, ce qui n'est pas rigoureusement le cas même avec un générateur de courant : on peut estimer une incertitude de +- 1 mA.

Une autre source est la durée de l'électrolyse : apparition de la couleur n'est pas instantanée on surestime le temps et donc la concentration en vitamine C. On peut limiter cette erreur en réalisant une première fois la manipulation sans vitamine C et noter le temps au chronomètre d'apparition de la couleur bleue. On estime cette incertitude de l'ordre de quelques secondes (disons +-2s).

Si on n'a pas introduit la totalité du composé on a une incertitudes sur les masses mais qui sont plus négligeables.

On a alors :

$$u(\text{massevitamineC}) = m(\text{vitamineC}) \times \sqrt{\left(\frac{u(\Delta t)}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{u(I)}{I}\right)^2}$$

où $u(I) = \frac{1}{\sqrt{3}}$ mA et $u(\Delta t) = \frac{2}{\sqrt{3}}$ s en supposant les distributions rectangulaire.

2.2.2 Par pH-métrie

Sécurité Soude corrosif, sinon rien de bien dangereux

Solution titrante de soude Étalonner une solution de soude à 0,1 mol/L par l'acide oxalique.

Solution acide ascorbique Écraser un comprimé de 500 mg de vitamine C au mortier. Introduire dans une fiole jaugée de 100 mL, rincer le mortier à l'eau distillée pour récupérer ce qu'il reste dedans et compléter la fiole jaugée à l'eau. *Si l'excipient n'est pas totalement dissous, utiliser un papier filtre pour filtrer.*

Dosage Prélever 10 mL de la solution de vitamine C à la pipette jaugée et suivre le dosage par pH-métrie. *On s'attend à un volume équivalent de l'ordre de 17 mL*

Conclusion

Dans ce montage on a donc vu que les titrages contiennent de nombreuses notions, il en existe plusieurs, ici on aura vu des titrages directs et utilisé des méthodes de suivi potentiométrique, coulométrique et pH-métrique ; il en existe bien évidemment d'autres que les élèves seront amenés à voir au cours de leur scolarité (conductimétrie, colorimétrie). Le but de ce montage est de montrer des techniques très diverses mais bien entendu on pourrait consacrer plus de temps sur chacune en les illustrant avec différents titrages.

Les titrages peuvent s'avérer très utiles pour déterminer des quantités de matières. On les utilise dans la vie courante pour des contrôles qualité notamment.