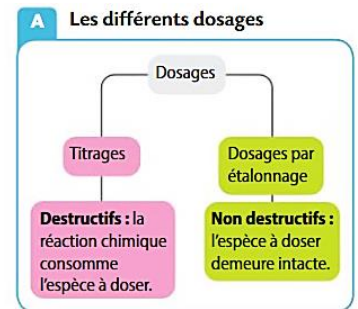


I Les dosages par titrage

Un dosage est une technique expérimentale permettant de déterminer la concentration d'une espèce chimique dissoute dans une solution. Exemple déjà traité : les dosages par étalonnage avec un spectrophotomètre.

Un **dosage par titrage**, ou **titrage**, est une technique particulière de dosage, permettant de déterminer la concentration d'une espèce chimique dissoute à l'aide d'une réaction chimique.

Remarque : contrairement aux dosages par étalonnage, les dosages par titrage sont **destructifs** car l'espèce à doser réagit, et donc disparaît au cours de la réaction chimique. Elle est perdue à la fin du titrage.

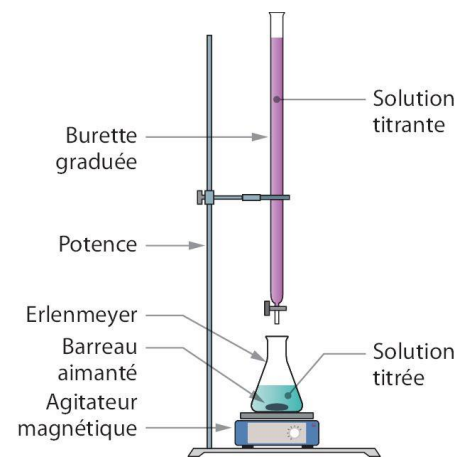


L'espèce chimique à doser constitue le **réactif titré**, qui est contenu dans la solution titrée (ou solution à titrer).

On le fait réagir avec un autre réactif dont **on connaît la concentration** : le **réactif titrant**, qui est contenu dans la solution titrante.

Lors du titrage :

- la **solution titrante** (qui sert au titrage) se trouve dans la **burette graduée**. Elle est progressivement ajoutée dans l'erenmeyer.
- la **solution titrée** se trouve dans l'**erenmeyer** (ou le bécher). Pour avoir le résultat le plus précis possible, la solution titrée est prélevée avec une pipette jaugée.



La réaction chimique servant au titrage est appelée **réaction support du titrage**. Elle doit impérativement être :

- **Totale** (les réactifs sont entièrement consommés) ;
- **Rapide** (se fait immédiatement à l'œil nu) ;
- **Unique** (pas d'autres réactions).

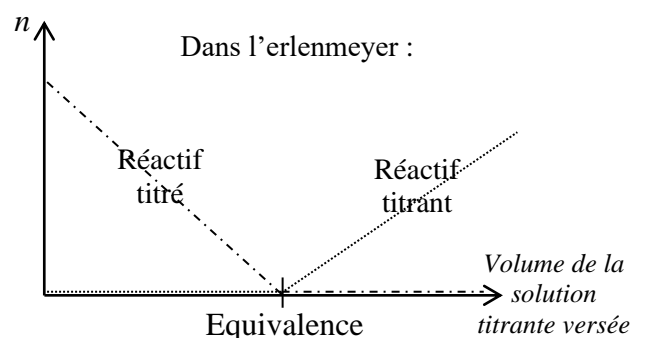
Remarque : En première, les réactions support du titrage sont des réactions d'oxydoréduction, il faut donc savoir les établir !

II L'équivalence d'un titrage

1) Evolution des quantités de matière

On peut distinguer plusieurs phases au cours du titrage :

- Avant de commencer à ajouter la solution titrante, le réactif titré est présent dans l'erenmeyer et le réactif titrant ne s'y trouve pas.



- Quand on ajoute le réactif titrant à l'aide de la burette graduée, le réactif titré est progressivement consommé. Sa quantité de matière diminue.
Le réactif titrant, sitôt apporté, est consommé. C'est lui qui limite la réaction chimique. Le réactif titrant est le réactif limitant.
- Quand on a ajouté **juste assez** de réactif titrant pour consommer tout le réactif titré initialement présent, ni l'un ni l'autre ne sont plus présents. Leur quantité de matière est donc nulle dans l'erenmeyer.
On dit que l'on a atteint **l'équivalence du titrage**.
- Si, après l'équivalence, on continue à ajouter du réactif titrant, la réaction de titrage ne peut plus se produire car il n'y a plus de réactif titré. Ce dernier empêche donc la réaction de se poursuivre. Le réactif titré est le réactif limitant. Le réactif titrant que l'on ajoute est apporté en excès.

Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant. Après l'équivalence, c'est le réactif titré. L'équivalence est donc le moment du titrage où il y a changement de réactif limitant.

A l'équivalence, les réactifs titrant et titré sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

Le volume de solution titrante ajoutée au moment de l'équivalence est appelé **volume équivalent du titrage**, il est souvent noté V_{eq} ou V_E .

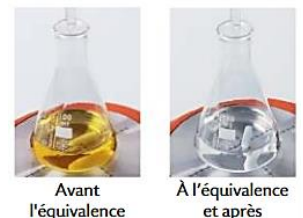
2) Repérage de l'équivalence

Il existe plusieurs techniques permettant de repérer l'équivalence avec le plus de précision possible. En première, nous ne traiterons que les titrages colorimétriques.

Lors d'un titrage colorimétrique, un changement de couleur se produit à l'équivalence dans le mélange réactionnel (dans l'erenmeyer). Cela permet donc de repérer l'équivalence.

Il y a deux cas possibles :

- **Cas où le réactif titré est la seule espèce chimique colorée**
Avant l'équivalence, la coloration du mélange réactionnel disparaît progressivement lors de l'ajout de solution titrante. L'équivalence est atteinte quand la **coloration a entièrement disparu**.
Exemple : titrage du diiode brun de la Bétadine par les ions thiosulfate incolore.



- **Cas où le réactif titrant est la seule espèce chimique colorée.**
Avant l'équivalence, le réactif titrant coloré disparaît dès qu'il est ajouté dans l'erenmeyer, sa couleur également. Le mélange réactionnel reste donc incolore. Quand, on atteint l'équivalence, il n'y a plus de réactif titré. La goutte de réactif titrant ajoutée juste après (donc en excès) reste donc dans l'erenmeyer, ce qui permet de repérer l'équivalence. On dit que l'on atteint l'équivalence quand la **couleur du réactif limitant persiste** dans le mélange réactionnel.
Exemple : titrage des ions fer II incolore par les ions permanganate violets.

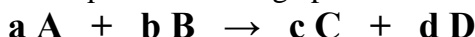


III Exploitation du titrage

L'équation support de titrage permet d'établir une relation entre les quantités de matière des réactifs titrant et titré. Cette relation va permettre de déterminer la concentration inconnue du réactif titré, avec également :

- le volume de solution titrée introduit dans l'erenmeyer avec la pipette jaugée ;
- la concentration de la solution titrante ;
- le volume équivalent V_E mesuré pendant le titrage.

La relation entre les quantités de matière des réactifs titrant et titré se déduit du tableau d'avancement de la réaction support de titrage. On modélise l'équation de titrage par :



où a, b, c, d sont des nombres stœchiométriques et A, B, C, D les formules des réactifs et des produits.

Equation de la réaction		$\mathbf{a A + b B \rightarrow c C + d D}$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	n_{iA}	n_{iB}	0	0
En cours	x	$n_{iA} - \mathbf{a} x$	$n_{iB} - \mathbf{b} x$	$\mathbf{c} x$	$\mathbf{d} x$
A l'équivalence	$x_{\text{éq}}$	$n_{iA} - \mathbf{a} x_{\text{éq}}$	$n_{iB} - \mathbf{b} x_{\text{éq}}$	$\mathbf{c} x_{\text{éq}}$	$\mathbf{d} x_{\text{éq}}$

A l'équivalence, les réactifs titrant et titré sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Au moment précis de l'équivalence, tout le réactif titré a réagi avec le réactif titrant ajouté, leur quantité de matière est donc **nulle**.

On en déduit : $n_{iA} - \mathbf{a} x_{\text{éq}} = 0$ et $n_{iB} - \mathbf{b} x_{\text{éq}} = 0$
 Ce qui donne : $x_{\text{éq}} = \frac{n_{iA}}{\mathbf{a}}$ et $x_{\text{éq}} = \frac{n_{iB}}{\mathbf{b}}$

A l'équivalence, les quantités de matière des réactifs vérifient : $\frac{n_{iA}}{\mathbf{a}} = \frac{n_{iB}}{\mathbf{b}}$

Exemple : Titrage du diiode I_2 de la Bétadine par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

L'équation support du titrage est (voir TP) :

$$\overset{\substack{\uparrow \\ \mathbf{a} = 1}}{I_{2(aq)}} + \overset{\substack{\uparrow \\ \mathbf{b} = 2}}{2 S_2O_3^{2-(aq)}} \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-(aq)}$$

La relation à l'équivalence est : $\frac{n_i(I_2)}{1} = \frac{n_i(S_2O_3^{2-})}{2}$

Il faut établir une relation permettant de calculer la concentration du diiode **AVANT** de la calculer. On utilise pour cela la relation :

$$\mathbf{n = C \times V}$$

\swarrow mol
 \nwarrow mol.L⁻¹
 \searrow litre

Attention : Il faut préciser avec des numéros en indice ou entre parenthèses le réactif concerné !

Pour l'exemple, on obtient la concentration C_1 du diiode : $C_1 \times V_1 = \frac{C_2 \times V_{2E}}{2}$ $C_1 = \frac{C_2 \times V_{2E}}{2 \times V_1}$

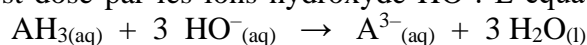
Autre relation souvent utilisée en exercices : la relation entre les concentrations en masse et en quantité de matière :

$$\mathbf{C_m = C \times M}$$

\swarrow g.L⁻¹
 \nwarrow mol.L⁻¹
 \searrow g.mol⁻¹

Exercice :

L'acide citrique noté AH_3 est dosé par les ions hydroxyde HO^- . L'équation de la réaction support du titrage s'écrit :



1) Ecrire la relation à l'équivalence de ce titrage : $\frac{n_i(AH_3)}{1} = \frac{n_i(HO^-)}{3}$

2) Le volume de la solution titrée est $V_1 = 10,0$ mL, on a versé à l'équivalence un volume $V_{2E} = 13,8$ mL de solution titrante de concentration $C_2 = 2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Calculer la concentration C_1 du réactif titré.

$$\frac{C_1 \times V_1}{1} = \frac{C_2 \times V_{2E}}{3} \quad \text{On en déduit : } C_1 = \frac{C_2 \times V_{2E}}{3 \times V_1} = \frac{2,5 \times 10^{-3} \times 0,0138}{3 \times 0,0100} = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$