

# TITRAGES

Cours ET3 – J. Joubert et Z.Chen

## ► Plan du cours

### 1. Principe d'un titrage

- 1.1. Objectif
- 1.2. Réaction de titrage
- 1.3. Équivalence

### 2. Différents types de titrage

- 2.1. Titrages acido-basique
- 2.2. Titrages par oxydoréduction
- 2.3. Titrages par précipitation
- 2.4. Titrages par complexation

## ► Compétences spécifiques

- Écrire l'expression d'une constante d'acidité  $K_a$  ou de basicité  $K_b$  en fonction de concentrations à l'équilibre chimique.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces AH et  $A^-$  en fonction du  $pH$ . Généraliser ce type de tracé aux cas des polyacides et des polybases.
- Déterminer l'état final d'équilibre de systèmes simples.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.
- Exprimer le  $pH$  d'une solution titrée au cours du titrage.
- Exprimer la conductivité d'une solution titrée au cours du titrage (cas simple).

## 1. Principe d'un titrage

### 1.1. Objectif

On cherche la composition d'un système. On fait réagir le système inconnu avec un autre système connu par une réaction connue.

### 1.2. Réaction de titrage

A (système inconnu) réagit avec B (système connu)

Réaction (connu) :

---

---

---

Par un titrage :

$B_{(aq)}$  ajoute petit à petit avec un volume mesuré précisément : avec une burette en prélevé précisément un volume  $V_p$  de la solution de  $A_{(aq)}$



### 1.3. Équivalence

Définition : l'équivalence correspond au point du dosage où le réactif titré A (concentration inconnue) et le réactif titrant B (concentration connue) sont en proportions stœchiométriques.

Pour A : concentration  $C_A$  inconnu, on cherche  $C_A$

---

---

---

---

---

Remarque : l'ajout d'eau ne modifie pas  $V_e$

## 2. Différents types de titrage

### 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

Théorie acide-base de Brønsted-Lowry

Définition : l'**acide** : espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (ion  $H^+$ ) ;

Définition : la **base** : espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons.

Exemple :

---

---

---

---

## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

Définition : La réaction **Acide**<sub>(aq)</sub> = **Base**<sub>(aq)</sub> + **H<sup>+</sup>**<sub>(aq)</sub> , la constante d'équilibre notée  $K_a$  (La constante d'acidité) et  $-\log_{10}(K_a) = pK_a$ .

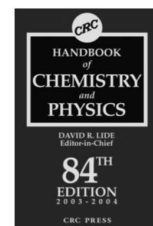
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}}[H^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}C^\circ} = \frac{[A^-]_{\text{éq}}[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}C^\circ}$$

Définition : **Base**<sub>(aq)</sub> + **H<sub>2</sub>O**<sub>(l)</sub> = **Acide**<sub>(aq)</sub> + **OH<sup>-</sup>**<sub>(aq)</sub> , la constante d'équilibre notée  $K_b$  (La constante de basicité) et  $-\log_{10}(K_b) = pK_b$ .

$$K_b = \frac{[AH]_{\text{éq}}[OH^-]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}C^\circ}$$

$K_a$  tabulé dans le livre (Handbook)

Exemple :



Remarque : La constante de dissociation, notée  $K_d$  ; La constante de dissociation de l'eau, notée  $K_e$ .

$$K_e = \frac{[H^+][OH^-]}{C^\circ{}^2} = K_b K_a$$

J. JOUBERT/Z. CHEN – COURS ET3 – 2. DIFFÉRENTS TYPES DE TITRAGE

5

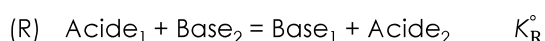
## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

Définition : Une **réaction acide-base** est une transformation chimique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple acide/base, par l'intermédiaire d'un échange d'ions  $H^+$ .

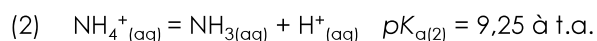
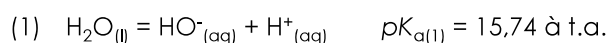
le couple Acide<sub>1</sub>/Base<sub>1</sub> et le couple Acide<sub>2</sub>/Base<sub>2</sub>.



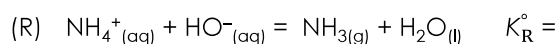
Réaction de bilan :



Exemple :



La réaction acide-base :



J. JOUBERT/Z. CHEN – COURS ET3 – 2. DIFFÉRENTS TYPES DE TITRAGE

6

## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

### Différents acides

- Si  $pK_a < -1.74$ , l'acide se dissocie dans l'eau quantitativement (c'est un acide fort)

Exemple :

---

---

---

- Si  $pK_a > 15.74$ , la base n'existe pas dans l'eau (c'est une base forte)

Exemple :

---

- Si  $-1.74 < pK_a < 15.74$ , ce sont un acide faible et une base faible. Il existe dans l'eau.

Exemple :

---

---

---

Remarque : Pour une solution aqueuse, il existe toujours une **réaction acide-base** entre l'eau et la soluté.

## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

### Détection de l'équivalence

- 1<sup>ère</sup> méthode par pH-métrie :  $pH = f(V)$

Démonstration : Travaux Pratiques 2

- 2<sup>ème</sup> méthode avec un indicateur coloré :

on ajoute un composé qui change de couleur quand  $V \approx V_e$

- Il faut bien choisir l'indicateur coloré
- Il faut que la zone de changement de couleur soit deux

- 3<sup>ème</sup> méthode par conductimétrie :  $\sigma = f(V)$

Définition, Démonstration et Exemple : Travaux Pratiques

Titration d'un acide fort par une base forte (Titration alcalimétrique)

Exemple :



Titration d'une base forte par un acide fort (Titration acidimétrique)

Exemple :



## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

Titration d'un acide faible par une base forte (Titration alcalimétrique)

Exemple :



Titration d'une base faible par un acide fort (Titration acidimétrique)

Exemple :



Titration de polyacide  $AH_n$  (polybase) ou de mélanges d'acides (de bases)

Exemple : pour un diacide ( $n = 2$ ):



Remarque : Si  $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$ , deux réactions en même temps

Exemple :



## 2.1. Titrages acido-basique échange de $H^+_{(aq)}$

Titration de polyacide  $AH_n$  (polybase) ou de mélanges d'acides (de bases)

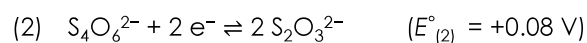
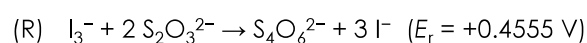
Remarque : Si  $pK_{a2} - pK_{a1} > 4$ , deux réactions séparées

Exemple :



## 2.2. Titrages rédox échange de $e^-$

Exemple : L'iodométrie



$$(R) = (1) - (2) ; E_r = E^\circ_{(1)} - E^\circ_{(2)}$$

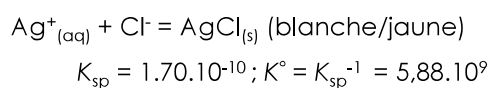
Un titrage en retour (type indirect) pour la dosage d'oxydant comme  $MnO_4^-$ ,  $H_2O_2$ .

### 2.3. Titrages par précipitation

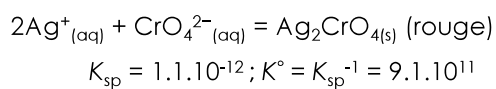
Exemple : L'argentimétrie - Méthode de Mohr

Pour la dosage de  $\text{Cl}^-$  en utilisant l'anion  $\text{CrO}_4^{2-}$  comme un indicateur.

1<sup>e</sup> phase :



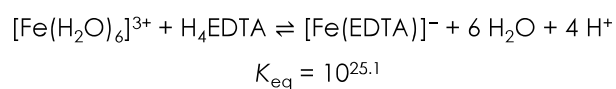
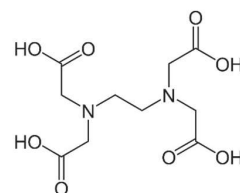
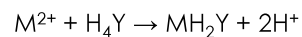
2<sup>e</sup> phase : quand  $\text{Cl}^-$  tout précipité



### 2.4. Titrages par complexation

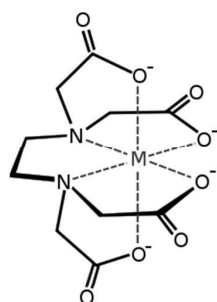
La complexométrie

Exemple : La chélation des cations métalliques par l'EDTA



J. JOUBERT/Z. CHEN – COURS ET3 – 2. DIFFÉRENTS TYPES DE TITRAGE

11



l'EDTA un ligand hexadentate

J. JOUBERT/Z. CHEN – COURS ET3 – 2. DIFFÉRENTS TYPES DE TITRAGE

12