

L 27 Titre : Titrages

Présentée par : Hugo Acquier

Correcteurs : Léa Chocron & Jean-François Olivieri Date : 13/09/2021

Compte-rendu leçon correcteur

Le compte-rendu est construit comme tel :

1. Rappels : introduction du sujet, des principaux éléments et définitions qui doivent être incluses dans la leçon,
2. Notions : rappel de toutes les notions découlant des principaux éléments introduits dans la leçon. Les exemples phares et expériences à avoir en tête pour aborder sereinement la leçon et la séance de question. Ce n'est pas une correction de la leçon, mais plutôt un *glossaire de schéma* et de *mots-clefs*.
3. Avis sur le plan proposé : comporte la *correction de la leçon*, c'est-à-dire une modification des exemples, de la structure, etc si cela semble nécessaire/
4. Discussion sur des *points spécifiques* de la leçon : le contenu de cette section est lié aux discussions réalisées avec les étudiants.

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Au concours de l'agrégation, l'accent est mis sur les titrages **volumétriques** qui peuvent faire intervenir nombres de méthodes différentes pour mesurer le **volume de l'espèce titrée** : colorimétrie, pH-métrie, potentiométrie, conductimétrie, ... Cependant, il existe aussi en chimie des **titrages gravimétriques** (mesure de la masse de l'espèce titrée) et **coulométriques** (mesure de la quantité de courant fournie à l'espèce titrée) qui bien que moins enseignés, doivent être connus.

Lors de cette leçon, l'utilisation d'un **unique titrage** tout le long de la leçon permet d'établir un solide fil directeur. De plus, il permettra à l'agrégatif :

- d'avoir une certaine **homogénéité** des notations ;
- de pouvoir aisément **comparer les différentes méthodes de suivi ou de titrage** en exposant les similitudes et les différences ainsi que les avantages et inconvénients ;

La définition d'un titrage doit être impérativement rappelée dès les premières minutes de l'exposé : **quantitatif, univoque et rapide**. Malgré l'apparente simplicité de la méthode présentée, il est impératif de montrer que le titrage constitue une méthode chimique essentielle à l'analyse de la **pureté d'un échantillon**. Cette méthode bien que destructive est **précise** et **peu onéreuse**. Elle intervient dans de nombreux domaines de la vie quotidienne :

- en **contrôle qualité** (ex : analyse des eaux, teneur sulfite/sulfate/fer du vin,)
- en **analyse médicale** (ex : bilans sanguins)
- en **méthode d'investigation de la police scientifique** (ex : teneur en chlorures dans une bouteille ouverte pour dater son ouverture)

L'utilisation de ressources numériques est inévitable dans cette leçon. Il est attendu de vous :

- une **simulation d'une courbe de titrage** par le logiciel dozzaqueux : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie ;
- une **estimation des incertitudes** éventuellement par Gum_mc .

Cette leçon est à placer au **niveau L1**. Compte tenu du niveau de la leçon, l'utilisation de ce genre de ressources numériques est pertinent afin d'apporter une réelle plus value à votre présentation.

Répartition domaine-thème-élément imposé :

Voici quelques combinaisons possible pouvant tourner autour du titre de cette leçon :

1. **Domaine** : Méthodes d'analyse en chimie
Thème : Analyse quantitative
Élément imposé : Titrage
Titre choisi : Analyse quantitative en solution aqueuse : titrage
2. **Domaine** : Méthodes d'analyse en chimie
Thème : Traitement statistique et numérique
Élément imposé : Titrage
Titre choisi : Méthodes de traitement numérique et numérique des réactions de titrage
3. **Domaine** : Du laboratoire au procédé
Thème : Contrôle qualité
Élément imposé : Titrage
Titre choisi : Le titrage : une méthode de chimie analytique pour le contrôle qualité
4. **Domaine** : Méthodes d'analyse en chimie
Thème : Titrage
Élément imposé : A/B ou complexométrie ou précipitation ou
Titre choisi : Analyse des courbes de titrage par réaction A/B (complexométrie/précipitation)

Le choix du fil conducteur doit vous permettre de simplement pouvoir dresser **un cahier des charges** [3.], de **réaliser des simulations** [1., 2., 3.], de mettre l'accent soit **sur le concept de titrage** [1.], soit **sur le traitement des données** avec un **calcul d'incertitude** associé à la réaction de titrage [2., 3.].

Une construction comme 4. semble **le moins plausible** mais il faut éventuellement se préparer à devoir **changer de réaction de titrage** comme fil conducteur.

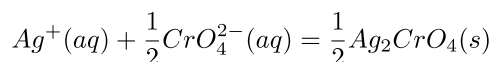
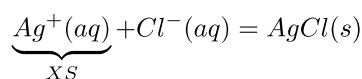
Liste des notions :

Une liste des notions clefs est dressée ci-dessous :

- Définition d'un titrage, méthode destructive (contrairement aux dosages par étalonnage, par ajouts dosés, ...)
- Types de titrage :
 - **direct**
 - **indirect**
 - par **retour**
 - par **excès**
- Types de **réactions** et **noms les plus connus**
 - Titrages acido-basiques
 - Titrages complexométriques
 - Titrages à l'EDTA :
 - Titrage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} de l'eau minérale

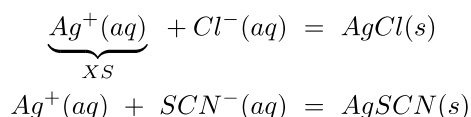
Le volume de fin de titrage est indiquée par l'introduction d'un agent de complexation : le Noir d'Eriochrome T.

- Titrage par précipitation
 - Titrages argentimétrique
 - *Méthode de Mohr* : Titrage des ions chlorures en solution par l'ajout d'un excès d'ions argent.



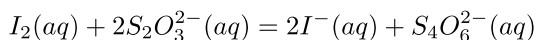
Le dernier précipité est de couleur rouge permettant d'indiquer l'équivalence.

- *Méthode de Charpentier-Vohlard* : Titrage des ions chlorures en solution par l'ajout d'un excès d'ions argent.



On utilise du $Fe(III)$ comme indicateur coloré puisque $[FeSCN]^{2+}$ est une espèce colorée en rouge.

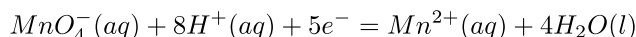
- Titrage par oxydoréduction
 - *Iodométrie*



Cette réaction de titrage est souvent accompagné de l'utilisation d'amidon, formant des complexes de transfert de charge avec le diiode, dont la décoloration permet la détermination de l'équivalence.

ex : titrage de Winkler, étalonnage des solutions de $Cr(VI)$, titrage indirect des dérivés bromés.

- *Manganimétrie*



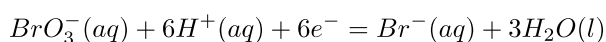
Avantage : auto-indication, forte coloration, agent très oxydant

Désavantage : les solutions de permanganate se décomposent en solution aqueuses $Mn(VII) \rightarrow Mn(IV)$, réactivité avec toute impureté dans l'eau (ne pas oublier que le permanganate oxyde tout composé organique, d'où son emploi comme révélateur).

ex : titrage des ions $Fe(II)$

Réf : <https://chimieanalytique.com/manganimetrie/>

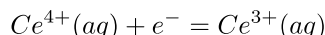
- *Bromométrie*



Avantages : Largement utilisé en **oxydation de composés organiques** possédant des insaturations, étalon primaire.

Réf : <https://chimieanalytique.com/bromometrie-kbro3-br2-brome-bromate/>

■ **Cérimétrie**

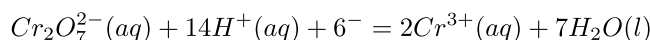


Avantages : Stabilité des solutions, variabilité du potentiel rédox en fonction de la nature de l'acide utilisé,

ex : titrage des ions Fe(II), oxalate de sodium, eau oxygénée, ...

Réf : <https://chimieanalytique.com/cerimétrie-2/>

■ **Chromimétrie**



Avantages : étalon primaire très stable, peu affecté par les impuretés organiques

ex : Titrage de Fe(II), Pb(II)

Réf : <https://chimieanalytique.com/chromimétrie/>

- Méthode de détection :
 - colorimétrie ;
 - pH-métrie ;
 - conductimétrie ;
 - potentiométrie ;
 - spectrophotométrie.
- Méthode numérique pour trouver le point d'équivalence
 - Méthode des **tangentes** ;
 - Méthode des **dérivées premières et secondes** ;
 - Méthode de Gran.

En terme de notions avancées (L3-M1), c'est principalement **les méthodes électrochimiques** qui sont d'une importance majeure : potentiométrie à **courant imposé**, titrage **ampérométriques**, titrage **polarographiques**, ...

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Niveau : L2

Pré-requis:

- Réactions acide-base : pH , constantes K_A , K_B et K_e , diagrammes de prédominance et de distribution, détermination d'état final d'équilibre par la méthode de la réaction prépondérante / calculs de pH (L1, CPGE).
- Titrages : suivi pH-métrique, suivi conductimétrique (*Terminale Spécialité Physique-Chimie*)

I/ Principe d'un titrage

1. Définitions
2. Notion d'équivalence

II/ Titrage pH-métrique

1. Simulations
2. Traitement des données

III / Titrage conductimétrique de la glycine

1. Loi de Kohlrausch et simulations
2. Traitement des données

Le plan présenté est parfaitement adéquat. Il faut être prudent sur plusieurs erreurs facilement faisable :

- lors de la présentation de courbes de titrage, il est nécessaire de tracer sur un graphe des **grandeurs de même dimension** sur un unique axe. En cas de tracé multiples, il faut **multiplier les axes** ou **les figures** ;
- les courbes **doivent être justifiées** par des **explications physiques** (ex : les pentes de conductivité liées aux espèces conductimétriques qui sont ajoutées ou qui disparaissent,

L'utilisation par l'usage des lois de **conductimétrie**, **absorbance**, est à bannir. Les enseignants, que vous êtes, doivent se faire avec connaissance des **hypothèses** et **limites imposés** par ces lois. Il est indéniable que lors d'un titrage la question se pose du **modèle** physique employé pour faire le suivi. Cette remarque portant sur les lois est valable pour les **outils de mesures** (capteurs, ...) : mode de fonctionnement, domaine de concentration, ...

Enfin, la présence d'un fil rouge unique, comme expliqué en introduction, apporte une réelle plus valu à votre leçon.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les commentaires ci-dessous sont en lien avec la leçon ou liés aux questions/discussions réalisées avec les étudiants pendant la séance de question. Hors contexte, ils n'ont aucun sens :) !

- **pH isoélectrique**

Le point isoélectrique pH_i est le pH pour lequel la charge électrique nette d'un acide aminé, d'un polypeptide ou d'une protéine est nulle. Ce pH est important car il définit si la charge nette d'un acide aminé est positif ou négatif :

$$pH < pH_i \implies \text{charge nette positive;}$$

$$pH = pH_i \implies \text{charge nette nulle;}$$

$$pH > pH_i \implies \text{charge nette négative.}$$

Ce pH joue un rôle clef pour nombre de méthode d'analyse chimique : électrophorèse (SDS-PAGE), chromatographie liquide (HPLC), ...

Dans le cas d'un acide aminé dilué, la détermination du pH isoélectrique est relativement simple :

En écrivant les relation de Henderson associées aux deux couples :

$$pH = pK_{A,1} + \log \left(\frac{[AH^\pm]}{[AH_2^+]} \right) \quad (1)$$

$$pH = pK_{A,2} + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH^\pm]} \right) \quad (2)$$

Par combinaison linéaire des deux relations, on trouve que :

$$pH = \frac{pK_{A,1} + pK_{A,2}}{2} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[A^-]}{[AH_2^+]} \right)$$

Or par définition du pH isolélectrique, on a $[A^-] = [AH_2^+]$, d'où

$$pH_i = \frac{pK_{A,1} + pK_{A,2}}{2}$$

- **Les lois de Kohlrausch**

Il existe une unique loi de Kohlrausch, celle associée à la conductivité des électrolytes fort. Cependant, la loi de migration indépendante des ions, formulée par Kohlrausch, est aussi appelée en France loi de Kohlrausch. Mon meilleur conseil est d'utiliser l'intitulé anglo-saxon ci-dessous, largement employé dans les publications et les livres, et de dire qu'elle est attribuée à Kohlrausch si la question vous est posée.

- **la loi de migration indépendante des ions [1875-1879]**

Lorsqu'une solution est *infinitement diluée*, on peut approximer que la conductivité de la solution est donnée par la *somme des conductivités individuelles* de chacun des ions dans le milieu :

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (1)$$

$$= \sum \lambda_i^\infty c_i \quad (2)$$

$c_i [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ est la concentration de l'ion i et $\lambda_i^\infty [S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$ est la conductivité molaire ionique à dilution infinie à la température T dans l'eau.

- **la loi de conductivité des électrolytes forts**

Cette loi empirique permet de lier la conductivité ionique molaire d'un électrolyte fort $X^{\nu+}Y^{\nu-}$ à sa concentration en solution :

$$\Lambda_i = \Lambda_i^\infty - K_i \sqrt{c_i}$$

avec la conductivité ionique molaire donnée par la loi de migration indépendante $\Lambda_i^\infty = \nu_{i,+} \lambda_{i,+}^\infty + \nu_{i,-} \lambda_{i,-}^\infty$, K_i un paramètre dépendant de la nature de l'électrolyte XY et du solvant.

Les limites à ces deux lois sont dues à tout phénomène causé par une concentration en ion non nul dans le milieu :

- **effet électrophorétique**

Un ion est forcément coordonné à des molécules de solvant en milieu polaire. Lorsqu'un ion se déplace sous l'action d'un champ électrique, il "emporte" avec lui des molécules d'eau à sa première sphère de solvation, lesquels conduiront à flux de solvant pouvant augmenter la friction exercée par le milieu sur les

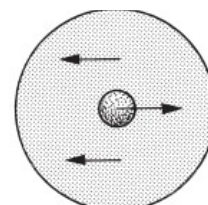


Figure 1:
Mouvement de milieu dû aux anions lors du mouvement du cation [tiré H. Girault, Chp. 4]

autres ions

■ **effet de relaxation**

Considérons le cas simple d'un anion et d'un cation. Dans le cas d'un cation et un anion, les temps caractéristiques de migration entre les deux sont différents. Si le cation migre plus rapidement que l'anion, l'atmosphère ionique créée par les anions aura un temps de latence par rapport au mouvement d'un cation donné. Il s'exercera à chaque instant une force de rappel sur la cation qui compliquera sa migration.

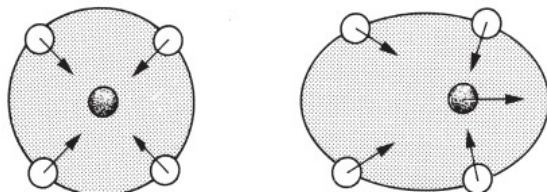


Figure 2: Mouvement d'un ion et conduit instantanément à la non-superposition du barycentre des charges [tiré H.Girault, Chp. 4]

Réf : An introduction to Aqueous Electrolyte Solutions, M. R. Wright,

Section 11.13, Analytical and physical electrochemistry, H.Girault, Chp. 4.

Bibliographie :

- **Données**

Usuel de chimie général et minérale, Bernard & Busnot : Données thermodynamiques en milieu aqueux
Expérience portant sur la notion d'indicateur coloré, René Mahé, D. Devilliers, Eric Mahé, n°801, Vol. 92, Fév. 1998

- **Ressources pour la leçon**

- **TP**

Des expériences de la famille Réd-Ox, D. Cachau-Herreillat & M. Laffitte
Des expériences de la famille A/B, D. Cachau-Herreillat & M. Laffitte

- **Ressources**

- **Livres de CPGE :**

1. *Tout-en-un, PCSI*, N. Fosset, J.-B. Baudin, Dunod ;
2. *Chimie : un accompagnement au quotidien*, M.-A. Schott & al. ;
3. *Solutions aqueuses*, P. Morlaës, 1989, Vuibert

- **Livres plus poussés :**

Chimie des solutions : de l'élémentaire aux calculs numériques, Marc Blétry & Marc Presset : Ce livre est extrêmement complet sur le sujet mais est délicat d'utilisation. Pour les leçons de l'agrégation, il ne constitue qu'un complément utile aux livres de CPGE

Fundamental of Analytical Chemistry, D. A. Skoog, D. M. West, 2013, Chp. 16 : Applications of Neutralization Titrations, Chp. 17 : Complexations and Precipitation Reactions and Titrations, Chp.20 : Applications of Oxidation/Reduction Titrations.

<https://chimieanalytique.com/> : Excellent site sur la chimie analytique contenant des fiches pour chaque type de titrage, méthode de détection, ...

Quantitative Chemical Analysis, Vogel : Livre de référence de base en chimie analytique

- **Ressources pour la séance de question**

Electrochimie : Des concepts aux applications, F. Miomandre, Dunod : Pour se faire quelques idées sur les méthodes électrochimiques plus poussées. Il sert de complément au cours de Frédéric Lemaître sur le sujet.

Quantité d'électricité et coulométrie, J.F. Le Maréchal & al., BUP n°972, Mars 2015 : Contient des titrages par coulométrie (vitamine C, ...) et les explications associées.