

## Remarques sur les titrages :

### 1) Types de titrage

Soient A, le réactif à titrer

T, le réactif titrant,

$V_{E T}$ , le volume équivalent (sans présumer de la méthode de détermination)

Plusieurs situations de titrage peuvent se présenter suivant les transformations mises en œuvre :

cas	Transformations mises en œuvre	Relation à l'équivalence <sup>1</sup> :, Commentaires	Exemples
1	$\alpha A + \beta T = \dots\dots\dots$	$\beta \cdot C_A \cdot V_A = \alpha C_T \cdot V_{E T}$	...très nombreux !
2	$\alpha A + \beta B = \alpha' \cdot A' + \dots\dots\dots$ B est excès <b>inconnu</b> $\gamma \cdot A' + \lambda \cdot T = \dots\dots\dots$	$\frac{\alpha'}{\alpha} \cdot C_A \cdot V_A = \frac{\gamma}{\lambda} C_T \cdot V_{E T}$	<i>TP 11 Poly Tronc Commun</i> Titration de l'eau de Javel : $ClO^- + 2 I^- + 2 H^+ = I_2 + 2 Cl^- + H_2O$ $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} = 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ Etc.
3	$\alpha A + \beta B = \alpha' \cdot A' + \dots\dots\dots$ B est excès <b>connu</b> $\gamma \cdot B + \lambda \cdot T =$	Relation de conservation de B : $n_B \text{ initial} = n_B \text{ (avec A)} + n_B \text{ (avec T)}$ $\Rightarrow C_B \cdot V_B = \frac{\beta}{\alpha} \cdot C_A \cdot V_A + \frac{\gamma}{\lambda} C_T \cdot V_{E T}$  $C_A \cdot V_A$ obtenu ...« par différence »	<i>TP Charpentier-Volhard</i> $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ $Ag^+ + SCN^- = AgSCN$  <i>TP Vitamine C</i> $Red_{asc} + I_2 = 2 I^- + Ox_{asc} + 2 H^+$ $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} = 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ Etc

De façon générale, on appelle :

1 : titrage direct

2 : titrage indirect

3 : titrage en retour (ou pas différence)

(il existe un quatrième cas appelé titrage par déplacement, non mis en œuvre en classe de Terminale)

**En Terminale S, on appelle titrage « indirect », tout ce qui n'est pas.... « direct ». Il convient cependant de faire la différence dans les protocoles expérimentaux entre « indirect » et « en retour » (ou par différence)**

### 2) Point équivalence et point de fin de réaction

Le point équivalent est un point « théorique » et le point de fin de réaction, un point expérimental. Il convient d'appréhender la différence.. Bien sûr, l'objectif est que les deux points soient confondus mais suivant la méthode de détection expérimentale, on peut avoir une différence notable.

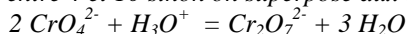
Deux exemples :

**Exemple 1 :** ... le plus simple pour introduire ces notions. Dans un dosage acido-basique faible-fort où l'on détecte le point de fin de réaction à l'aide d'un indicateur coloré, si cet indicateur coloré est mal choisi –zone de virage ne correspondant pas exactement au saut de pH- le volume à la décoloration –le point de fin de réaction !- ne correspond pas au volume équivalent.

*Rem : il est déconseillé d'appeler ce genre de dosage, un dosage colorimétrique puisque l'on n'utilise pas de colorimètre ! Il faut donc l'appeler « dosage avec un indicateur coloré »*

**Exemple 2 :** Dans le cas du dosage du Mohr où le point de fin de réaction est déterminé par l'apparition de la coloration rouge du chromate d'argent. Si, par exemple, le chromate est très concentré, la coloration peut apparaître alors que tous les ions chlorure n'ont pas précipité. Ou, si le milieu est trop acide, les ions chromate se transforment. Ces aspects déterminent d'ailleurs le domaine de validité de la méthode de Mohr (milieu neutre)

*Rem : la méthode de Mohr marche bien avec les eaux contenant de 5 à 150 mg/L de chlorure. Mais il faut aussi avoir un pH compris entre 4 et 10 sinon on superpose aux équilibres de précipitation de  $AgCl$  et  $Ag_2CrO_4$  :*



*et la précipitation de l'hydroxyde d'argent (plus exactement  $Ag_2O$ )*

<sup>1</sup> La relation à l'équivalence peut être retrouvée selon la méthode vue en classe de Première S (tableau de bilan matière et utilisation de l'avancement de réaction)

### 3) méthodes de détection du point de fin de réaction dans un dosage acido-basique

- a) indicateur coloré (sous réserve de son bon choix *cf supra*)
- b) méthodes des tangentes qui pose problème pour les dosages faible-fort car la courbe n'est pas symétrique autour du point équivalent. La méthode est en toute rigueur uniquement applicable pour un dosage fort-fort sous réserve de prendre des points (pour tracer les tangentes) proches du point équivalent
- c) méthode de la dérivée première ou de la dérivée seconde : les dérivées étant calculées par des relations de la forme  $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ , la précision dépend des  $\Delta V$  autour du point équivalent
- d) méthodes de linéarisation (méthode de GRAN et méthode de Schwartz)<sup>2</sup>  
*Ces méthodes ne sont pas au programme de TS mais peuvent sans doute être abordées à l'occasion d'exercices ou de l'enseignement de Spécialité car elle constitue de bonnes exploitations des tableaux de bilan matière et un questionnement sur les approximations faites dans l'établissement de ces tableaux.*

Ces méthodes consistent à étudier les relations AVANT et/ou APRES le point équivalent.

#### Dosage fort-fort (supposons acide fort par base forte)

##### Bilan matière

Espèce chimique	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
Départ (t = 0) (Espèces introduites)	$C_a V_a$	$C_b V_b$	bcp
A l'équilibre	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	bcp

##### **AVANT** l'équivalence (la soude est en défaut) $\Rightarrow x_f = C_b V_b$

A l'équilibre	$C_a V_a - C_b V_b$	$\varepsilon$	bcp
---------------	---------------------	---------------	-----

##### **APRES** l'équivalence (la soude est en excès) $\Rightarrow x_f = C_a V_a$

A l'équilibre	$\varepsilon$	$C_b V_b - C_a V_a$	bcp
---------------	---------------	---------------------	-----

**A l'équivalence :**  $C_a V_a = C_b V_{bE}$

On peut donc écrire : **AVANT** l'équivalence  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_b (V_{bE} - V_b)}{V_a + V_b}$

**APRES** l'équivalence  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b (V_b - V_{bE})}{V_a + V_b}$

*méthode de GRAN*

GRAN1 : **avant** l'équivalence on étudie  $Y = f(V_b)$  avec  $Y = [\text{H}_3\text{O}^+] \times (V_a + V_b) = 10^{-\text{pH}} \times (V_a + V_b)$   
 $\Rightarrow$  droite décroissante de pente  $p = -C_b$  et coupant l'axe des abscisses en  $V_b = V_{bE}$

GRAN2 : **après** l'équivalence on étudie  $Y = f(V_b)$  avec  $Y = \frac{(V_a + V_b)}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH}} \times (V_a + V_b)$   
 $\Rightarrow$  droite croissante de pente  $p = \frac{C_b}{K_e}$  et coupant l'axe des abscisses en  $V_b = V_{bE}$

**Cette méthode n'a guère d'intérêt dans le cas d'un dosage fort-fort car dans ce type de dosage, le point de fin de réaction est le plus facile à déterminer par les méthodes traditionnelles.**

#### Dosage faible-fort (supposons acide faible par base forte)

##### Bilan matière

Espèce chimique	HA	$\text{HO}^-$	$\text{A}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
Départ (t = 0) (Espèces introduites)	$C_a V_a$	$C_b V_b$		bcp
A l'équilibre	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	$C_b V_b$	bcp

<sup>2</sup> Bibliographie « Aqueous acid-base equilibria and titrations » Robert de Levie Ed : Oxford Science Publications

**AVANT** l'équivalence (la soude est en défaut) Soude en défaut  $\Rightarrow x_f = C_b V_b$

A l'équilibre	$C_a V_a - C_b V_b$	$\varepsilon$	$C_b V_b$	bcp
---------------	---------------------	---------------	-----------	-----

**APRES** l'équivalence (la soude est en excès)  $\Rightarrow x_f = C_a V_a$

A l'équilibre	$\varepsilon$	$C_b V_b - C_a V_a$	$C_a V_a$	bcp
---------------	---------------	---------------------	-----------	-----

**A l'équivalence :**  $C_a V_a = C_b V_{bE}$  Or  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$

On peut donc écrire : **AVANT** l'équivalence  $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{C_b V_b} \times K_a = \frac{V_{bE} - V_b}{V_b} \times K_a$

**APRES** l'équivalence  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b (V_b - V_{bE})}{V_a + V_b}$  (idem dosage fort-fort)

i. *méthode de GRAN*

GRAN1 : **avant** l'équivalence on étudie  $Y = f(V_b)$  avec  $Y = [H_3O^+] \times V_b = 10^{-pH} \times V_b$   
 $\Rightarrow$  **droite décroissante de pente p = -K<sub>a</sub> et coupant l'axe des abscisses en  $V_b = V_{bE}$  puisque  $Y = K_a (V_{bE} - V_b)$**

GRAN2 : **après** l'équivalence ... comme pour dosage fort-fort.

On observe cependant que dans la partie AVANT l'équivalence, le début n'est jamais aligné avec les reste des points : cela est dû au fait qu'au départ, HA est déjà partiellement ionisé. C'est cet inconvénient que cherche à pallier la méthode de Schwartz

ii. *méthode de SCHWARTZ*

Pour le dosage faible-fort, écrivons l'équation d'électroneutralité :  $[H_3O^+] + [Na^+] = [A^-] + [HO^-]$  (1)

Et de conservation matière  $[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$  (2) et  $[HA] + [A^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$  (3)

$\Rightarrow$  (2) et (3) dans (1)  $\Rightarrow [HA] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} + [HO^-] - [H_3O^+]$

$[A^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + [H_3O^+] - [HO^-]$  (2<sup>ème</sup> terme à droite négligé dans GRAN1)

Posons  $\Delta = [H_3O^+] - [HO^-]$

$\Rightarrow [HA] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} - \Delta = \frac{C_a V_a - C_b V_b - \Delta (V_a + V_b)}{(V_a + V_b)}$  et  $[A^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} + \Delta = \frac{C_b V_b + \Delta (V_a + V_b)}{(V_a + V_b)}$

Posons  $C_b V'_b = C_b V_b + \Delta (V_a + V_b)$  soit  $V'_b = V_b + (V_a + V_b) \times \frac{\Delta}{C_b}$

Cela permet de simplifier les expressions de [HA] et [A<sup>-</sup>] :

$[HA] = \frac{C_a V_a - C_b V'_b}{V_a + V_b}$   $[A^-] = \frac{C_b V'_b}{V_a + V_b}$

et de revenir à l'expression GRAN1 :  $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V'_b}{C_b V'_b} \times K_a = \frac{V_{bE} - V'_b}{V'_b} \times K_a$  en remplaçant  $V_b$  par  $V'_b$   
 et dans ce cas, il n'y a plus aucune approximation...

SCHWARTZ : **avant** l'équivalence on étudie  $Y = f(V'_b)$

avec  $Y = [H_3O^+] \times V'_b = 10^{-pH} \times V'_b$

$V'_b = V_b + (V_a + V_b) \times \frac{\Delta}{C_b}$

$\Delta = [H_3O^+] - [HO^-] = 10^{-pH} - 10^{pH-14}$

$\Rightarrow$  **droite décroissante de pente p = -K<sub>a</sub> et coupant l'axe des abscisses en  $V_b = V_{bE}$  puisque  $Y = K_a (V_{bE} - V'_b)$**