

# Titrages chimiques

## TERMINALE

### 1 Titrer : principe et vocabulaire

#### Définition

Un **titrage** détermine la quantité de matière d'une espèce (le **réactif titré**) en la faisant réagir avec une espèce de concentration connue (le **réactif titrant**), versée progressivement à la burette.

#### Propriété

La **réaction de titrage** doit être : **totale** (elle consomme entièrement le réactif limitant), **rapide** (le point de mesure est atteint immédiatement) et **unique** (aucune autre réaction ne consomme les réactifs).

#### Définition

L'**équivalence** est l'instant où les deux réactifs ont été mélangés dans les **proportions stœchiométriques** : ils sont tous les deux entièrement consommés. Le volume versé à cet instant est le **volume équivalent**  $V_E$ .

Le titrage **consomme** l'échantillon : c'est une méthode *destructive*, contrairement au dosage par étalonnage du chapitre 2. En revanche, il n'exige ni espèce colorée ni gamme d'étalons.

### 2 La relation à l'équivalence

#### Propriété

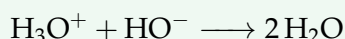
Pour une réaction de titrage d'équation  $a A + b B \rightarrow \text{produits}$ , où A est titré et B titrant :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B(\text{versé à } V_E)}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b}$$

Dans le cas très fréquent  $a = b = 1$  :  $c_A V_A = c_B V_E$ .

#### Méthode — Composition du système au cours du titrage

On titre  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$ ) par de la soude ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) de concentration  $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . La réaction de titrage est :



La transformation étant *totale*, on raisonne en réactif limitant :

| Étape     | Réactif limitant                | Espèces présentes en fin d'ajout                              |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $V < V_E$ | le titrant $\text{HO}^-$        | $\text{H}_3\text{O}^+$ restant, $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ |
| $V = V_E$ | les deux                        | $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ (et l'eau)                      |
| $V > V_E$ | le titré $\text{H}_3\text{O}^+$ | $\text{HO}^-$ en excès, $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$         |

**Exemple chiffré** pour  $V = 5,0$  mL versés :

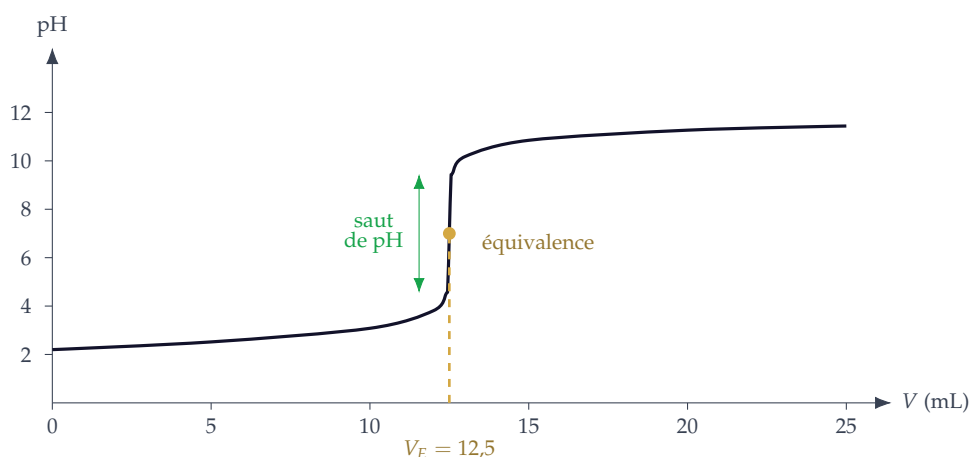
$$n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = 1,00 \times 10^{-2} \times 5,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Or, comme on le verra,  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$  : il reste donc  $1,25 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-5} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions oxonium. On est bien *avant* l'équivalence.

**Capacité numérique.** Ces quantités de matière se calculent en boucle avec un programme Python : pour chaque volume versé, on retranche  $c_B V$  à  $n_A$  tant que le résultat est positif, puis on trace  $n$  en fonction de  $V$ . On obtient deux segments de droite qui se coupent en  $V_E$ .

### 3 Titration avec suivi pH-métrique

On plonge une sonde de pH dans le bécher et on relève le pH après chaque ajout de titrant. Autour de l'équivalence, le pH varie brutalement : c'est le **saut de pH**.



#### Méthode — Exploiter la courbe

1. Repérer  $V_E$  au milieu du saut de pH, par la **méthode des tangentes** (deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis leur parallèle équidistante) ou par le **maximum de la dérivée**  $\text{dpH}/\text{dV}$ . Ici  $V_E = 12,5$  mL.

2. Appliquer la relation à l'équivalence ( $a = b = 1$ ) :

$$c_A = \frac{c_B V_E}{V_A} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 12,5}{20,0} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

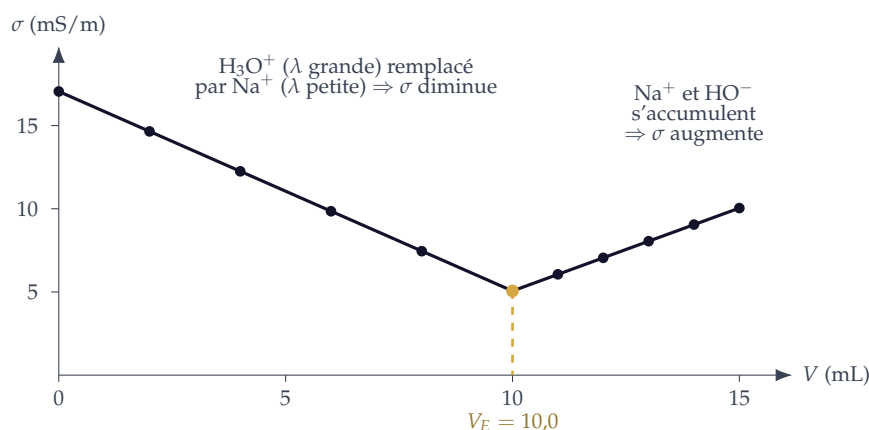
3. Vérifier : le pH initial vaut  $-\log(6,25 \times 10^{-3}) = 2,2$ , ce que confirme la courbe (chapitre 1). ✓

Les volumes de la relation à l'équivalence peuvent rester en mL : ils apparaissent en *rapport*, les unités se simplifient. En revanche  $c_A$  et  $c_B$  doivent être dans la même unité.

### 4 Titration avec suivi conductimétrique

Ici on relève la conductivité  $\sigma$  après chaque ajout. Comme les ions n'ont pas tous la même conductivité molaire ionique (chapitre 2),  $\sigma$  change de **pente** à l'équivalence.

**Précaution indispensable.** On ajoute environ 230 mL d'eau distillée dans le bécher avant de titrer. La dilution due au titrant devient alors négligeable et les portions de courbe sont des **segments de droite**. Cet ajout ne change pas  $V_E$  : il ne modifie pas les quantités de matière.



### Méthode — Justifier les deux pentes

Titration de  $V_A = 20,0$  mL d'acide chlorhydrique par de la soude à  $c_B = 1,0 \times 10^{-2}$  mol/L, volume total maintenu à 250 mL.

**Avant  $V_E$  :** chaque  $\text{HO}^-$  versé détruit un  $\text{H}_3\text{O}^+$  et laisse un  $\text{Na}^+$ . Un ion très conducteur est remplacé par un ion qui l'est peu :

$$\Delta\sigma \propto \lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = (5,01 - 35,0) \times 10^{-3} < 0 \Rightarrow \sigma \text{ décroît}$$

**Après  $V_E$  :** il n'y a plus de  $\text{H}_3\text{O}^+$  à détruire, on ajoute donc  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  :

$$\Delta\sigma \propto \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-) = (5,01 + 19,9) \times 10^{-3} > 0 \Rightarrow \sigma \text{ croît}$$

**Conclusion :** la première pente est plus raide en valeur absolue que la seconde, dans le rapport  $30,0/24,9 \approx 1,2$  — ce que confirme le graphique. Les ions  $\text{Cl}^-$ , eux, sont **spectateurs** : leur concentration ne change pas.

Le point d'équivalence conductimétrique s'obtient **par intersection des deux droites**, jamais en reliant les points « à la main » : les mesures situées juste autour de  $V_E$  sont les moins fiables et doivent être écartées du tracé.

## 5 Préparer la solution à titrer

Les solutions commerciales sont décrites par leur **titre massique  $t$**  (pourcentage en masse de soluté) et leur **densité  $d$**  ( $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$ , avec  $\rho_{\text{eau}} = 1,00$  g/mL). Elles sont beaucoup trop concentrées pour être titrées directement.

### Méthode — Du flacon commercial à la solution à titrer

Un acide chlorhydrique commercial porte :  $t = 37\%$ ,  $d = 1,18$ ,  $M(\text{HCl}) = 36,5$  g/mol.

1. Masse d'un litre de solution :  $m_{\text{sol}} = \rho \times V = 1,18 \times 1000 = 1180$  g.

2. Masse de HCl dans ce litre :  $m = t \times m_{\text{sol}} = 0,37 \times 1180 = 437$  g.

3. Concentration de la solution commerciale :

$$c_0 = \frac{m}{M \times V} = \frac{437}{36,5 \times 1,0} = 12,0 \text{ mol/L}$$

4. Pour préparer  $V = 500,0 \text{ mL}$  à  $c = 0,10 \text{ mol/L}$ , on applique la conservation du soluté  $c_0 V_0 = cV$  :

$$V_0 = \frac{c V}{c_0} = \frac{0,10 \times 0,5000}{12,0} = 4,2 \times 10^{-3} \text{ L} = 4,2 \text{ mL}$$

On prélève à la pipette graduée de 5 mL et on complète en fiole jaugée de 500,0 mL.

**! Sécurité :** on verse toujours *l'acide dans l'eau*, jamais l'inverse — la dissolution est très exothermique et provoquerait des projections. Gants et lunettes obligatoires.

### À retenir

- Réaction de titrage : **totale, rapide, unique**. Méthode **destructive**.
- À l'équivalence, proportions stœchiométriques :  $\frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b}$ , soit  $c_A V_A = c_B V_E$  si  $a = b = 1$ .
- **pH-métrie** :  $V_E$  au milieu du **saut de pH** (tangentes ou maximum de la dérivée).
- **Conductimétrie** :  $V_E$  à l'**intersection des deux droites** ; le sens des pentes se justifie avec les  $\lambda_i$  et les ions spectateurs.
- **Piège** : avant  $V_E$  le *titrant* est limitant, après  $V_E$  c'est le *titré*. À  $V_E$ , aucun des deux ne reste.