

## Objectifs

- Définir l'équivalence lors d'un titrage.
- Choisir un indicateur coloré, le pH à l'équivalence étant connu.
- Déterminer le volume à l'équivalence en exploitant une courbe de titrage pH-métrique.
- Estimer une valeur approchée de  $pK_a$  par analyse d'une courbe de titrage pH-métrique.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct ; d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.
- Utiliser un diagramme de distribution des espèces pour exploiter une courbe de titrage impliquant un polyacide ou une polybase.
- Proposer un protocole de titrage A/B en déterminant la prise d'essai.
- Réaliser un titrage par pH-métrie ou avec un indicateur coloré

## I. Dosages Par Titrage

### Définition

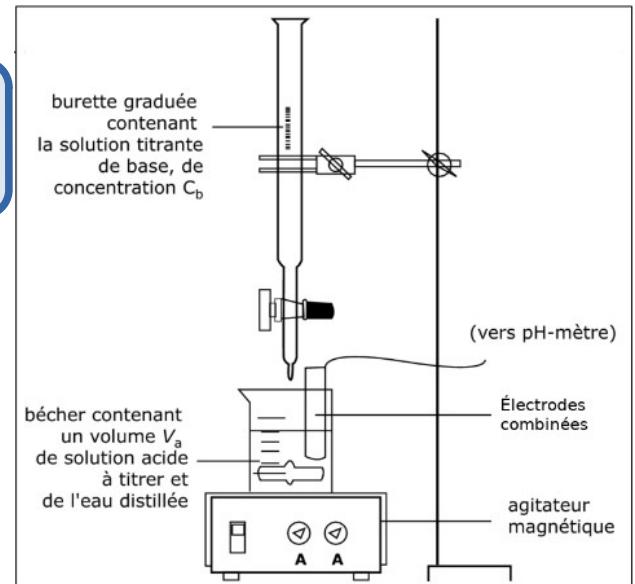
Un dosage est une méthode pratique permettant de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique

### I.1. Titrage

#### Définition

- Le titrage est une méthode de dosage destructive, qui fait intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

- ↳ Dans le cas d'un dosage colorimétrique, un changement de couleur permet de repérer l'équivalence.
- ↳ Un titrage suivi par pH-métrie, potentiométrie ou conductimétrie s'accompagne du tracé d'une grandeur caractéristique en fonction du volume de solution titrante ajoutée.



### Réaction de titrage

L'espèce à titrer réagit selon une réaction support qui doit être unique, totale et rapide.

Une réaction est dite quantitative (totale) lorsque la constante d'équilibre est  $K > 10^4$ . L'équilibre est alors presque totalement déplacé du côté des produits. Il s'agit cependant toujours d'un équilibre : bien que non mesurables à l'échelle macroscopique, les réactifs existent toujours en solution. On notera dans le tableau d'avancement pour indiquer cette présence.

## I.2. Équivalence

- Si l'on note A l'espèce à titrer et B l'espèce titrante, la réaction support peut s'écrire :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

↪ Avant l'équivalence, A est en excès et B en défaut est consommé  $\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} > \frac{n(B)_{\text{ajoutés avant l'équivalence}}}{b}$

### Equivalence

À l'équivalence, A et B sont en proportions stoechiométriques  $\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{ajoutés avant l'équivalence}}}{b}$

↪ Après l'équivalence, A a totalement disparu dans un excès de B  $\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} < \frac{n(B)_{\text{ajoutés avant l'équivalence}}}{b}$

### Démonstration : Relation de titrage à l'équivalence

- En exprimant les quantités de matières des espèces via leurs concentrations et volumes à l'équivalence :  $n(A) = c_A \times V_A$  et  $n(B) = c_B \times V_e$ , on calcule la concentration recherchée :

$$\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{ajoutés à l'équivalence}}}{b} \text{ devient } \frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_{\text{éq}}}{b}$$

et finalement :  $c_A = c_B \times \frac{a}{b} \times \frac{V_{\text{éq}}}{V_A}$  où  $V_{\text{éq}}$  est le volume de réactif titrant B introduit à l'équivalence.

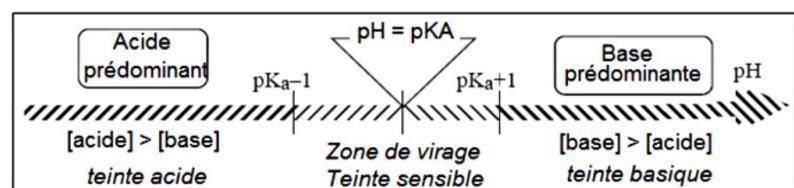
## II. Indicateurs Colorés Acido-basiques

- Lorsque le dosage n'est suivi par aucune mesure et que la réaction de dosage ne met en jeu aucune espèce colorée susceptible de fournir des informations, l'ajout d'un indicateur coloré permet de repérer l'équivalence.

### Indicateur coloré

- Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont la forme acide et la forme basique ont deux teintes différentes.

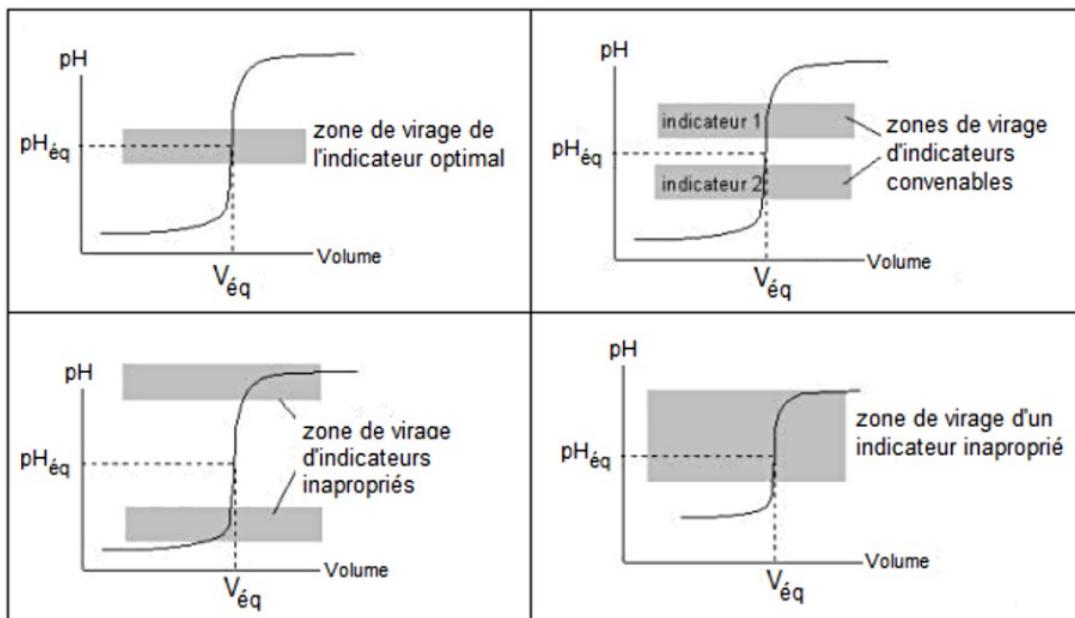
Les concentrations de la forme acide de l'indicateur (noté IndH) et de sa forme basique (Ind<sup>-</sup>) varient au cours du titrage avec l'ajout de la solution titrante et la variation du pH. L'espèce majoritaire, et donc la couleur de la solution, changent au cours du dosage.



- Exemple d'indicateurs colorés usuels

Nom	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique	pKa
Héliantine	rouge	3,1 – 4,4	jaune	3,4
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu	4,7
Rouge de méthyle	rouge	4,4 – 6,2	jaune	5,2
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu	7,1
Thymolphthaléine	blanche	9,3 – 10,5	rose	9,8

- Pour pouvoir utiliser un indicateur coloré, il faut que :
  - ↳ le saut de pH soit important.
  - ↳ la zone de virage de l'indicateur contienne la valeur du pH du mélange à l'équivalence.



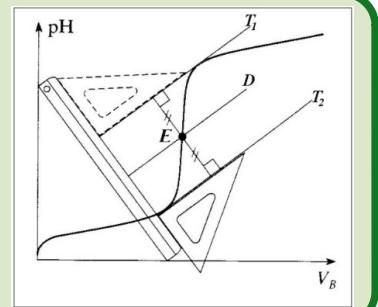
### III. Exploitation De La Courbe De Titrage

#### III.1. Volume Équivalent

##### Méthode : méthode des tangentes

On peut trouver le volume équivalent par la méthode des tangentes :

- ↳ Une première tangente à la courbe est tracée.
- ↳ On trace une seconde tangente à la courbe, parallèle à la précédente.
- ↳ La droite parallèle aux deux tangentes et équidistante de ces dernières intercepte la courbe en un point E dont l'abscisse est le volume équivalent  $V_E$ .

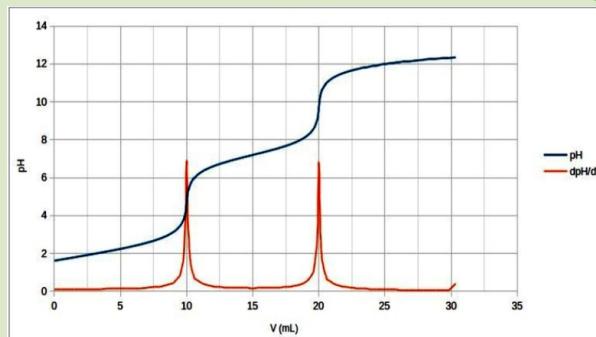
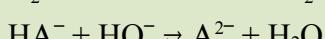
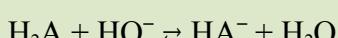


#### III.2. Courbe Dérivée

##### Méthode : méthode de la dérivée

Le (ou les) volume équivalent peut également être trouvée en repérant les maxima de la courbe dérivée, tracée grâce à un logiciel de traitement.

- ↳ Ici dans le cas du dosage d'un diacide par une base forte :

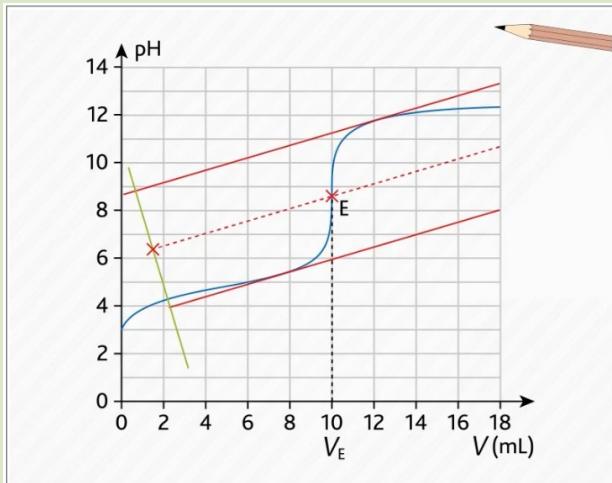


### III.3. Estimation Du $pK_A$ Du Couple A/B

On peut déterminer le  $pK_A$  d'un acide faible à partir de la courbe de dosage pH-métrique de cet acide par une base forte.

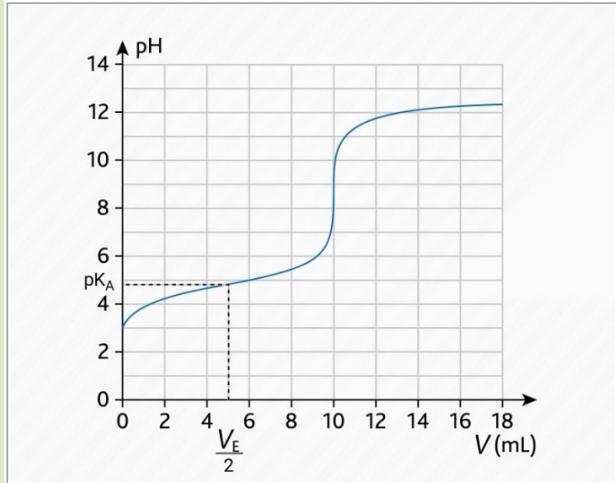
#### Méthode : Détermination de $pK_A$

On trouve tout d'abord le volume équivalent  $V_E$  (cf. paragraphes précédents) puis, on calcule le volume de la « demi-équivalence »  $V_{E/2}$ .



$$V_E = 10 \text{ mL}, V_{E/2} = 5 \text{ mL.}$$

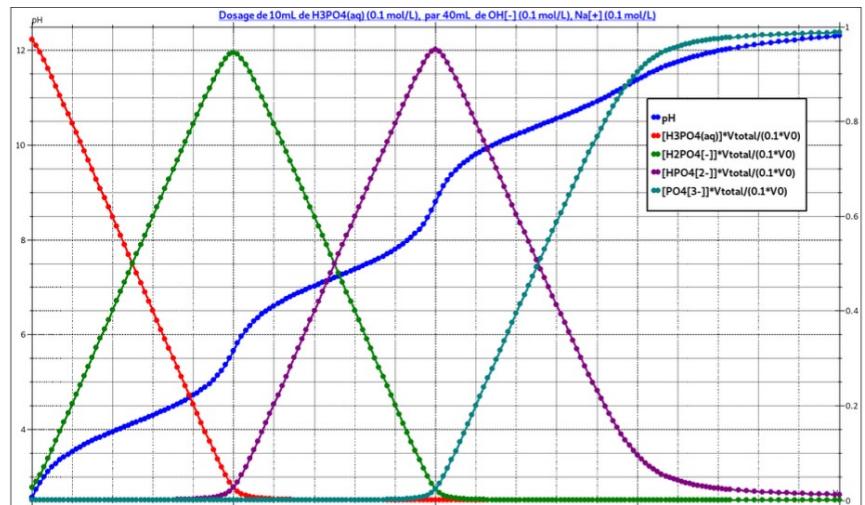
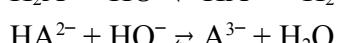
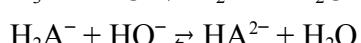
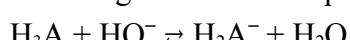
On intercepte la courbe pour ce volume. Enfin on repère la valeur du pH à la demi-équivalence. Il s'agit du  $pK_A$ . Ici,  $pK_A = 4,75$



### III.4. Diagramme De Distribution Et Courbe De Dosage

La superposition du diagramme de distribution des espèces avec la courbe de titrage permet de recouper les informations et de retrouver les valeurs des  $pK_A$  d'un triacide (ci-contre)

↪ Dosage d'un triacide par une base forte :



## IV. Dosages Indirects Et « En Retour »

### IV.1. Explication

- Il n'est pas toujours possible de titrer directement une espèce chimique selon :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
- On ajoute alors un excès de B qui consomme A intégralement et produit un mélange contenant B restant et C (et D) formés.

	A	B	C	D
Etat initial	$n(A)_{\text{à titrer}}$	$n(B)_{\text{excès}}$	0	0
	$\frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a} < \frac{n(B)_{\text{excès}}}{b}$		$n(C)_{\text{formé}}$	$n(D)_{\text{formé}}$
Etat final	$\epsilon$	$n(B)_{\text{restant}}$		
	$n(A)_{\text{à titrer}} - a \cdot x_{\text{max}} = \epsilon$ $x_{\text{max}} = \frac{n(A)_{\text{à titrer}}}{a}$	$n(B)_{\text{restant}} = n(B)_{\text{excès}} - b \cdot x_{\text{max}}$ $n(B)_{\text{restant}} = n(B)_{\text{excès}} - \frac{b}{a} \cdot n(A)_{\text{à titrer}}$	$n(C)_{\text{formé}} = c \cdot x_{\text{max}}$	$n(D)_{\text{formé}} = d \cdot x_{\text{max}}$

On peut alors doser directement, à l'aide d'un autre réactif titrant :

#### ❤️ Titrage indirect

↳ la quantité de C (ou de D) formée, pour retrouver la quantité de A recherchée :  $n(A)_{\text{à titrer}} = \frac{a}{c} n(C)_{\text{formés}}$

#### ❤️ Titrage en retour

↳ la quantité de B restant, qui permet de retrouver la quantité de A :  $n(A)_{\text{à titrer}} = \frac{a}{b} (n(B)_{\text{excès}} - n(B)_{\text{restant}})$

Dans ce deuxième cas, il est nécessaire de connaître précisément la quantité de B ajoutée en excès, ce qui n'est pas indispensable dans le premier cas.

### IV.2. Illustration

