

# TITRAGES

## Généralités sur les titrages.

Dans un titrage, on cherche à déterminer la concentration molaire (ou massique) d'une solution.

En général, on dispose d'une prise d'essai de la solution de titre inconnu et d'une solution titrante que l'on verse peu à peu dans la prise d'essai. On suit l'évolution du mélange jusqu'à atteindre "l'équivalence".

Le mélange subit des transformations chimiques, régies par une réaction dite "support" du dosage ; cette réaction doit être totale et rapide ; ce peut être une réaction d'oxydoréduction, acide-base, de précipitation, de complexation....

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif à titrer ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques (si on considère les conditions initiales, bien entendu, les réactifs ont réagi).

L'évolution du mélange peut être suivie par plusieurs méthodes : mesures de la conductivité, du potentiel Red / Ox, du pH, de l'absorbance, ou plus simplement observation de la couleur (qui change lorsque l'équivalence est atteinte), on peut également utiliser un indicateur coloré.

## Un exemple de titrage colorimétrique

On cherche à déterminer le titre d'une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (environ  $c_R = 0,10 \text{ mol/L}$ ) ; on utilise une prise d'essai de volume  $v_{PE} = 10,0 \text{ mL}$  dans laquelle on verse peu à peu une solution titrante d'ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  de concentration  $c_O = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

L'ion permanganate donne une coloration violette à sa solution.

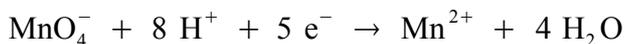
couples red / ox en présence dans le mélange réactionnel :



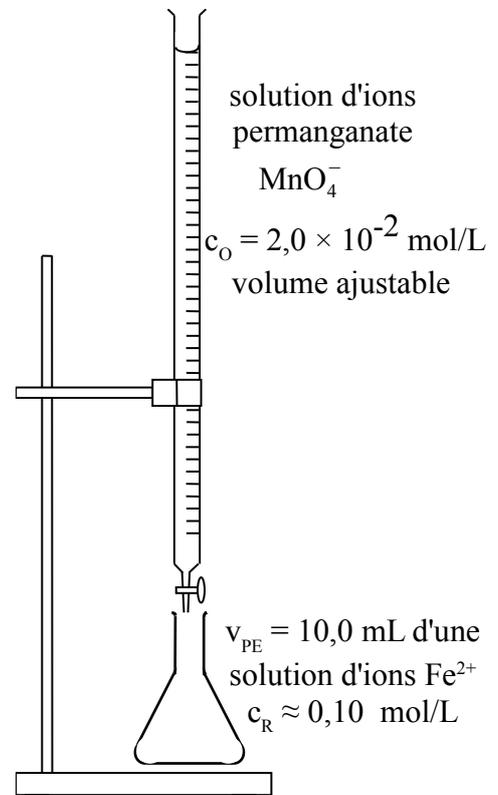
demi équation électronique (oxydation) :



demi équation électronique (réduction) :



équation bilan support du dosage :



## Tableaux d'avancement

Ces tableaux concernent le système réactionnel dans l'erlenmeyer.

voir l'animation d'Adrien Willm [http://www.ostralo.net/3\\_animations/swf/avancement.swf](http://www.ostralo.net/3_animations/swf/avancement.swf)

*Au cours du titrage, le système réactionnel (dans son état initial) change à chaque goutte de solution titrante versée.* On distingue trois cas (on suppose pour ces calculs que  $c_R$  vaut exactement 0,10 mol/L) :

**avant l'équivalence :**

par exemple, on a versé 6,0 mL de la solution de permanganate :

	$\text{MnO}_4^-$ (mmol)	$\text{Fe}^{2+}$ (mmol)		$\text{Mn}^{2+}$ (mmol)	$\text{Fe}^{3+}$ (mmol)
État initial	0,12	1,00		0	0
État intermédiaire	$0,12 - x$	$1,00 - 5x$		$x$	$5x$
État final	0	$1,00 - 0,60 = 0,40$		0,12	0,60

**Le réactif limitant est l'ion permanganate ;  $x_{\max} = 0,12$  ; il reste des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ; la solution est incolore car elle ne contient pas d'ions permanganate**

**À l'équivalence :**

on a versé 10,0 mL (volume équivalent) de la solution de permanganate :

	$\text{MnO}_4^-$ (mmol)	$\text{Fe}^{2+}$ (mmol)		$\text{Mn}^{2+}$ (mmol)	$\text{Fe}^{3+}$ (mmol)
État initial	0,20	1,00		0	0
État intermédiaire	$0,20 - x$	$1,00 - 5x$		$x$	$5x$
État final	0	0		0,20	1,00

**Le réactif limitant est l'ion permanganate ou l'ion fer(II) ;  $x_{\max} = 0,20$  ; tous les réactifs ont disparu ; la solution est incolore car elle ne contient pas d'ions permanganate**

**après l'équivalence :**

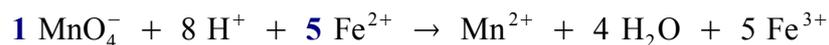
par exemple, on a versé 14,0 mL de la solution de permanganate :

	$\text{MnO}_4^-$ (mmol)	$\text{Fe}^{2+}$ (mmol)		$\text{Mn}^{2+}$ (mmol)	$\text{Fe}^{3+}$ (mmol)
État initial	0,28	1,00		0	0
État intermédiaire	$0,28 - x$	$1,000 - 5x$		$x$	$5x$
État final	$0,28 - 0,20 = 0,08$	0		0,20	1,00

**Le réactif limitant est l'ion fer(II) ;  $x_{\max} = 0,20$  ; il reste des ions permanganate ; la solution est colorée car elle contient des ions permanganate**

**à l'équivalence, le réactif limitant de la transformation devient différent !**

## Exploitation des mesures : détermination du titre inconnu



L'état initial du mélange à l'équivalence correspond à un mélange stœchiométrique :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{1} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} \quad \text{soit} \quad 5 c_{\text{O}} V_{\text{eq}} = 1 c_{\text{R}} V_{\text{PE}}$$

*C'est cette relation qui permet de déterminer le titre de la solution d'ions fer(II)*

exemple :

on suppose que l'on a mesuré un volume équivalent  $v_{\text{eq}} = 10,7 \text{ mL}$ .

quantité d'ions permanganate versés à l'équivalence :

$$n(\text{MnO}_4^-) = c_0 v_{\text{eq}} = 10,7 \text{ mL} \times 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 214 \text{ } \mu\text{mol}$$

quantité d'ions fer contenus initialement dans la prise d'essai (PE) :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-) = 5 \times 214 \text{ } \mu\text{mol} = 1,07 \text{ mmol}$$

titre de la solution d'ions fer(II)

$$c_{\text{R}} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{PE}}} = \frac{1,07 \text{ mmol}}{10,0 \text{ mL}} = 0,107 \text{ mol.L}^{-1}$$