

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏⵜ  
ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏⵜ ⵜⴰⵙⴰⵎⴰⵏⵜ  
ⵏ ⵜⴰⵎⴻⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⴰⵙⴰⵎⴰⵏⵜ

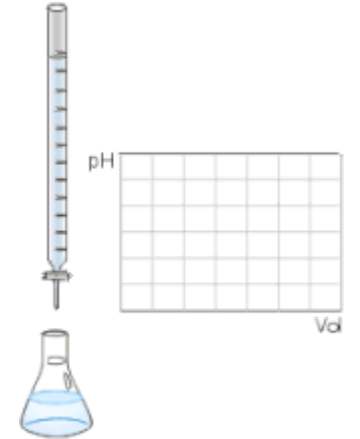


المملكة المغربية  
وزارة التربية الوطنية  
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء مكناس

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation de la Région Casablanca-Settat

# Théorie et principe de TITRAGE



# PLAN:

## INTRODUCTION

### Les différents types de titrage

Acido-basique

Par précipitation

Par gravimétrie

Complexométrique

## TRAVAUX DIRIGES

# Introduction

DOSAGE OU TITRAGE



# Introduction

Titration vs dosage

dosage

consiste à mesurer la quantité  
d'une substance présente dans un  
échantillon

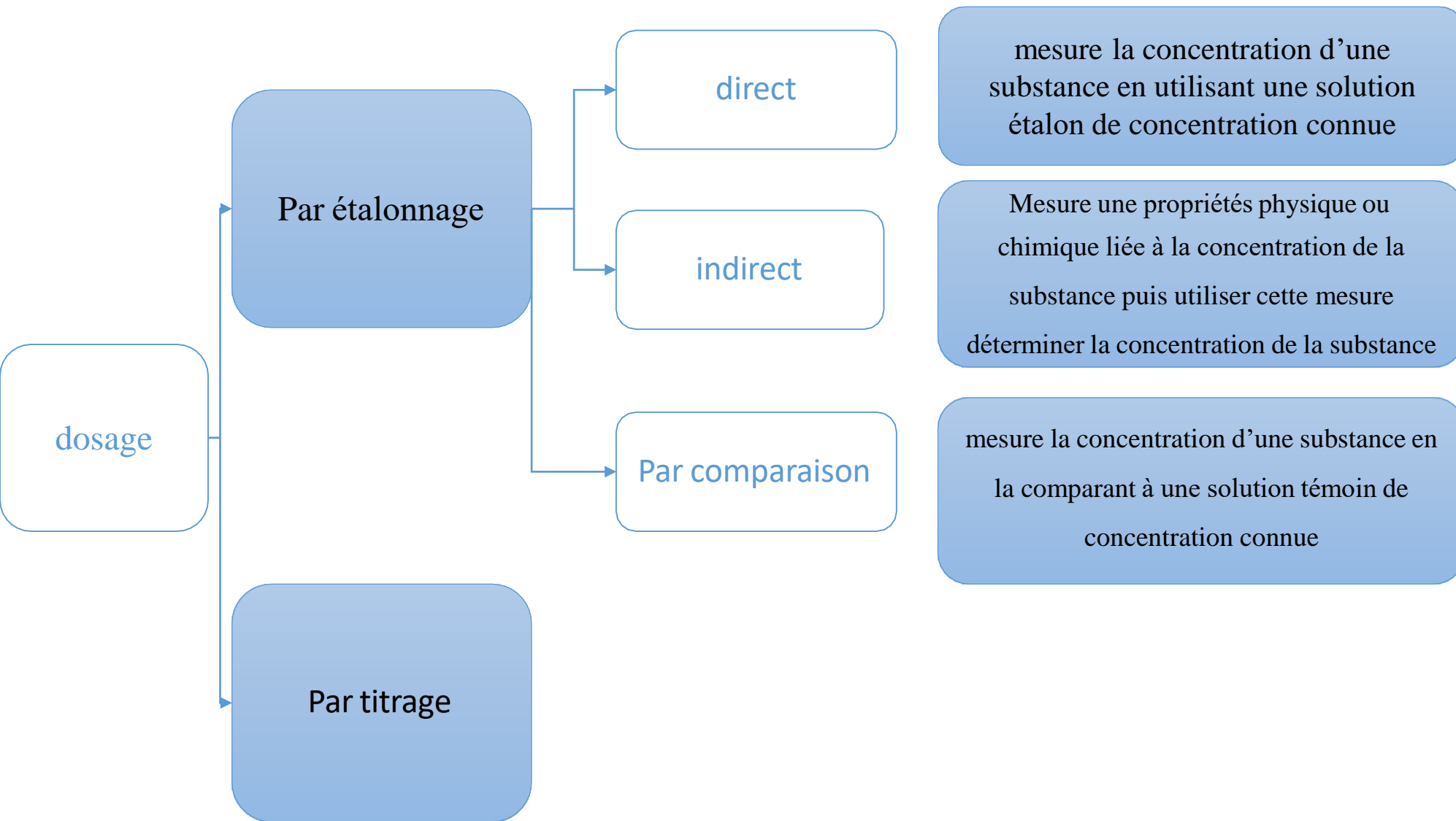
Titration

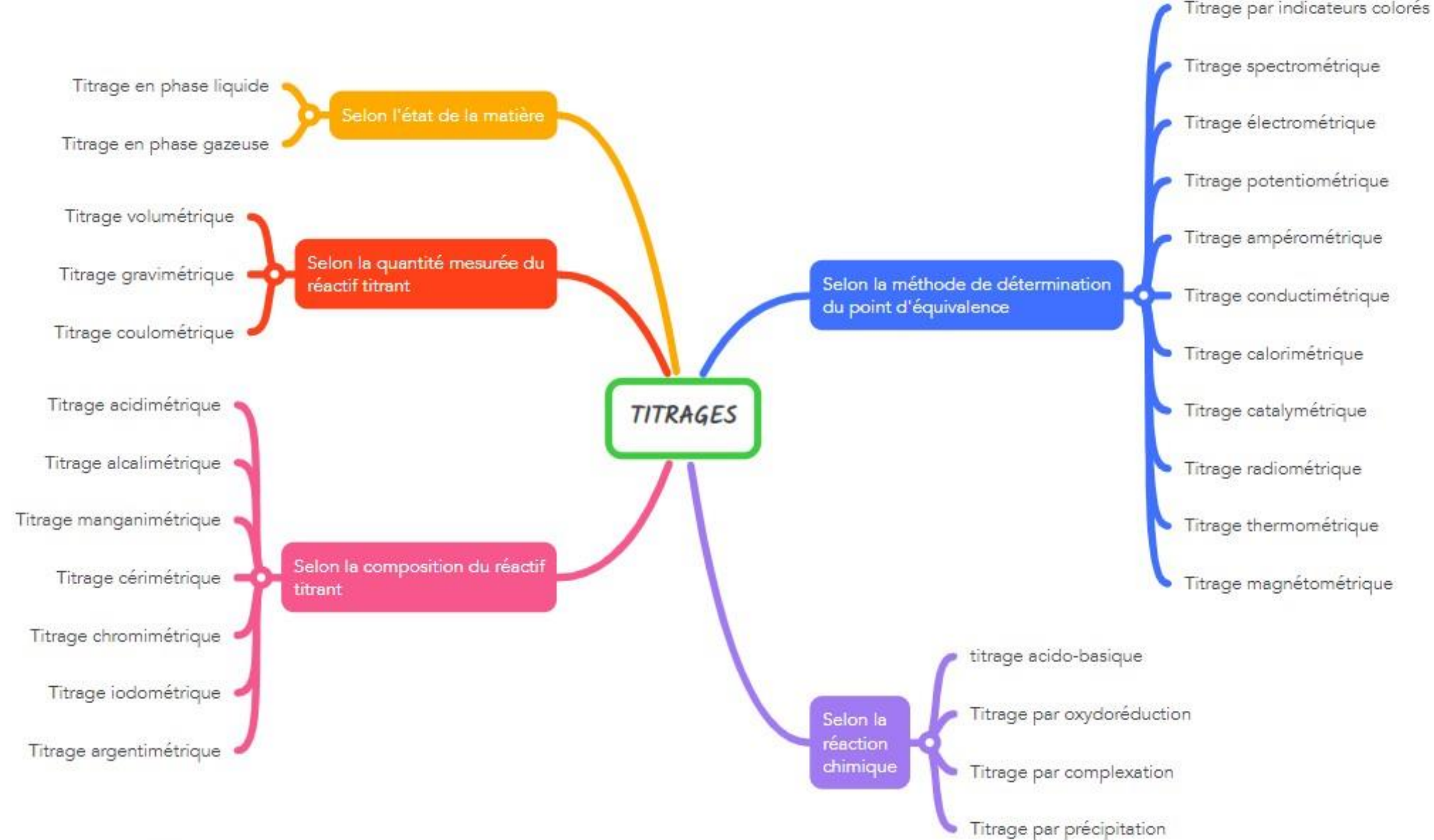
Une méthode d'analyse  
chimique qui utilise l'ajout d'un  
réactif pour déterminer la  
concentration d'une substance  
dans une solution.



**Un titrage est un cas particulier de dosage.  
Tous les titrages sont donc des dosages mais tous les dosages ne sont pas des titrages.**

# Introduction





## OBJECTIF D'UN TITRAGE

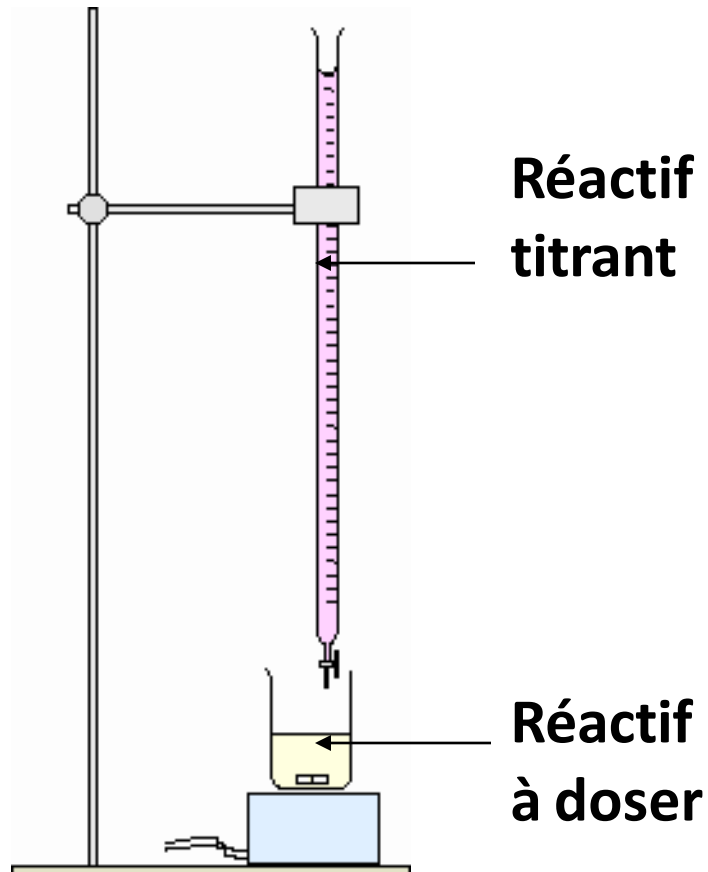


- Déterminer la concentration d'une espèce en solution en effectuant une réaction chimique



# Introduction

## DÉROULEMENT DU TITRAGE



- Concentration connue

- Volume ajouté mesuré

➤ Quantité ajoutée connue

- Concentration initiale inconnue (A chercher)

- Volume initial connu

➤ Quantité initiale inconnue



## L'équivalence

- Le changement de réactif limitant s'effectue à l'équivalence, qui correspond au moment où les deux réactifs sont tous les deux intégralement consommés.
- À l'équivalence, les quantités de matière des réactifs (titrant et titré) sont égaux.

$$\bullet \text{ n(Titrant) = n(Titrée),}$$

alors  $C_A \times V_A = C_B \times V_B$  c'est la relation générale de titrage

# Introduction

## Le tableau d'avancement

	Avancement	aA	+ bB	→	cC	+ dD
État initial	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$		0	0
État intermédiaire	X	$n_0(A) - a.X$	$n_0(B) - b.X$		c.X	d.X
État final	$X_{\max}$	$n_0(A) - a.X_{\max}$	$n_0(B) - b.X_{\max}$		c.X <sub>max</sub>	c.X <sub>max</sub>

# Introduction

## LES DIFFÉRENTES PARTIES D'UN TITRAGE

### Le début du titrage

Le réactif titrant est entièrement consommé    Le réactif titrant est alors le réactif limitant



### L'équivalence

Il ne reste ni réactif titrant, ni réactif à doser

Le réactif à doser devient le réactif limitant



### Après l'équivalence

Le réactif titrant n'est plus consommé il s'accumule alors dans le bécher

# Titrage acido-basique



► ► Un dosage par titrage acido-basique est une méthode de dosage consistant à mettre en œuvre une transformation acido-basique, appelée réaction de titrage, afin de déterminer la quantité de matière (ou la concentration) inconnue en acide ou en base contenu(e) dans une solution aqueuse.



# Titrage acido-basique

## colorimétrie

- ou par **indicateurs colorés**
- une méthode d'analyse par titrage qui se base sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

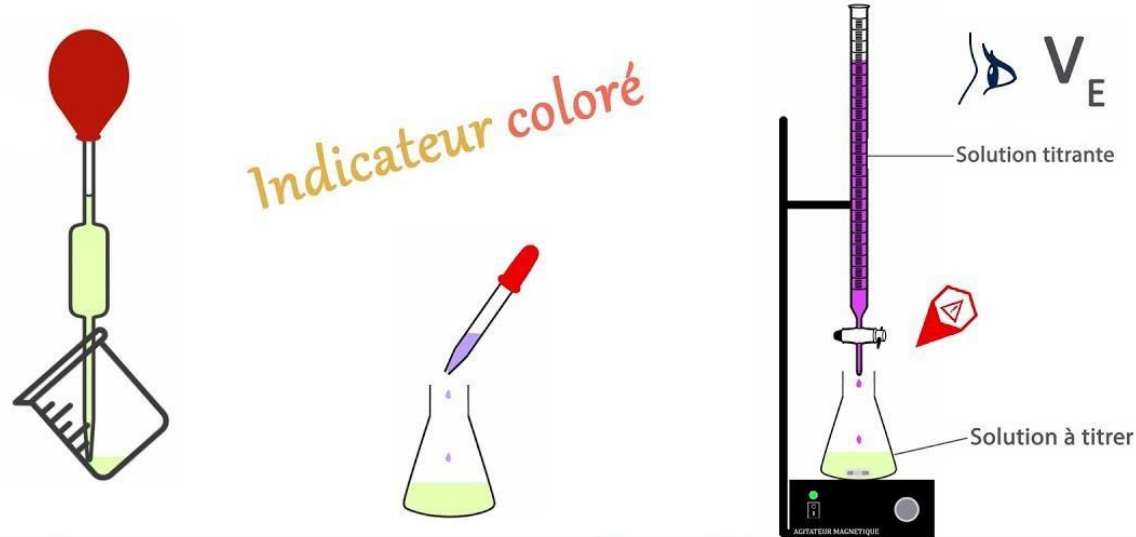
## pH-métrie

- une méthode qui consiste à suivre l'évolution du pH d'une solution lorsqu'on y ajoute, petit à petit, une solution titrante. Il se produit une réaction entre un acide et une base, ce qui modifie le pH .

## conductimétrie

- consiste à suivre l'évolution de la **conductance  $G$**  ou de la **conductivité  $\sigma$**  de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante.

## Titrage colorimétrique



## Comment réaliser un titrage colorimétrique ?

Quelque soit le titrage effectué, il est possible **d'utiliser un indicateur coloré pour repérer l'équivalence.**

# Titrage acido-basique

## Titrage colorimétrique

### Critère de choix de l'indicateur coloré pour un dosage:

#### La règle à respecter :

**L'indicateur coloré** choisi pour suivre un titrage acido-basique **doit être introduit en très petite quantité** (quelques gouttes car c'est un couple acide-base qui pourrait perturber la réaction étudiée), et **doit avoir sa zone de virage contenue dans le saut de pH de la réaction étudiée** (ou la zone de virage contient le pH à l'équivalence).

# Titrage acido-basique

## Titrage colorimétrique

**Les indicateurs utilisés généralement :**

acide totalement dissocié dans l'eau par l'hydroxyde de sodium, ou d'une base totalement dissociée dans l'eau par une solution d'acide chlorhydrique

- bleu de bromothymol.

acide dont la réaction avec l'eau est limitée, par une solution d'hydroxyde de sodium

- la phénophtaléine

d'une base dont la réaction avec l'eau est limitée, par une solution d'acide chlorhydrique,

- l'hélianthine



# Titrage acido-basique

## Titrage colorimétrique

	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de thymol	1,2 _ 2,8	rouge	Jaune
hélianthine	2,1 _ 4,4	orange	jaune
Rouge de méthyl	4,2 _ 6,3	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0 _ 7,6	jaune	bleu
Rouge de crésol	7,2 _ 8,8	jaune	rouge
phénolphtaléine	8,3 _ 10,0	incolore	rouge
Jaune d'alizarine	10,1 _ 12,0	jaune	rouge



# Titrage acido-basique

## Titrage colorimétrique

Titration d'une solution d'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de volume de 20 ml par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) à  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , à l'aide du bleu de bromothymol (zone de virage jaune 6.0-7.6 bleu).

Au **début**, la **solution** dans le bécher est **jaune** (On a mis quelques gouttes de BBT, c'est sa couleur acide). **On arrête de verser la solution titrant lorsque cette couleur vire au bleu, à la goutte près.** On lit le volume équivalent :  $V_E \approx 19 \text{ ml}$

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage
2. Tracer le tableau d'avancement
3. Calculer la concentration d'acide éthanóique



1.  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ .



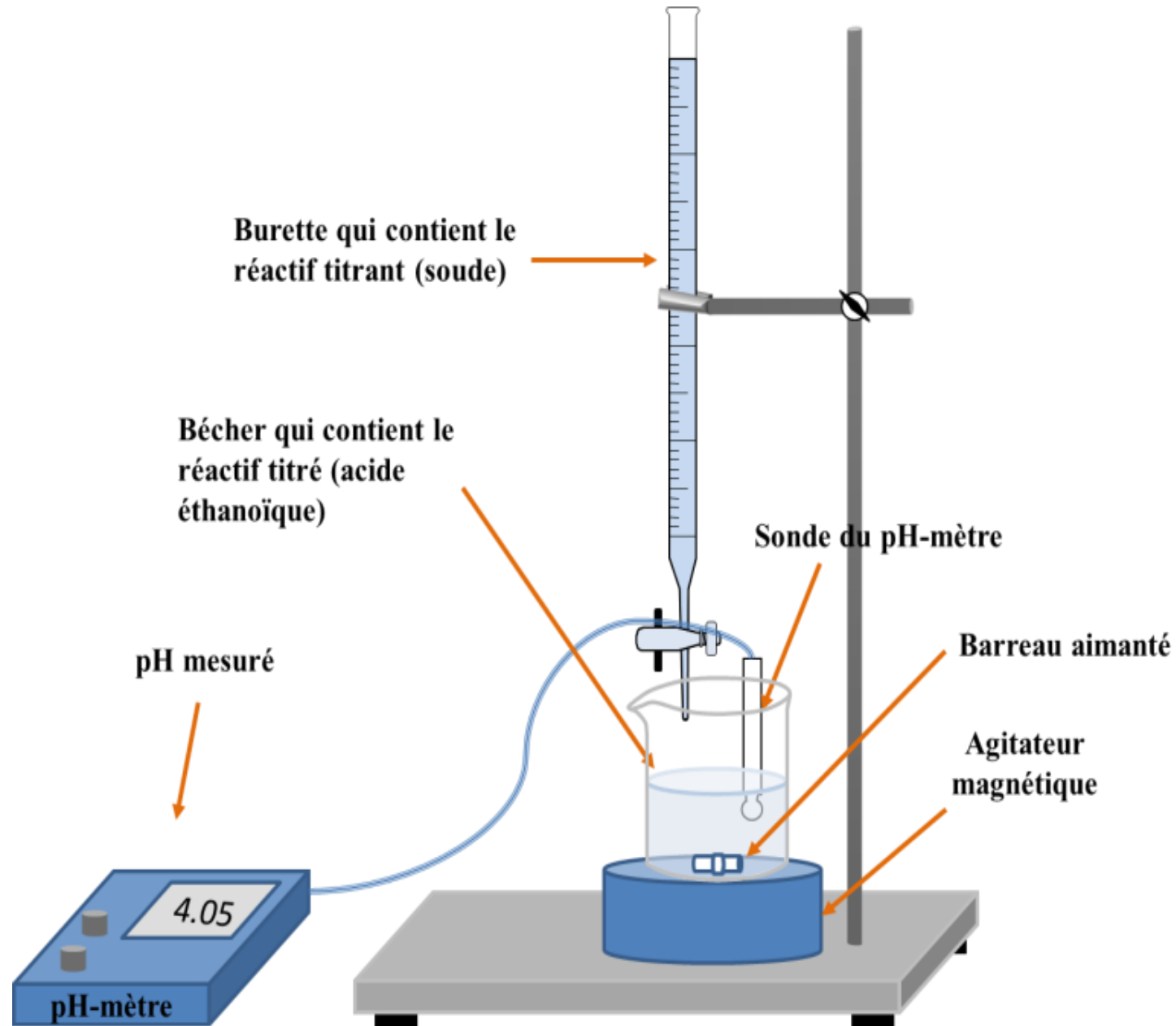
acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

2.

Equation de la réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$			
Etat initial	$C_a V_a$	$C_b V_{b,E}$	0	Excès
En cours	$C_a V_a - x = 0$	$C_b V_b - x = 0$	x	Excès
A l'équivalence	$C_a V_a - x_E = 0$	$C_b V_{b,E} - x_E = 0$	$x_E$	Excès

3 .  $C_A \times V_A = C_B \times V_{BE}$       alors     $C_A = 9,5 \times 10^{-3}$

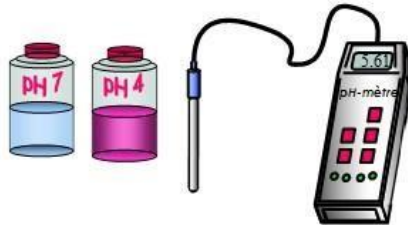
# Titrage acido-basique



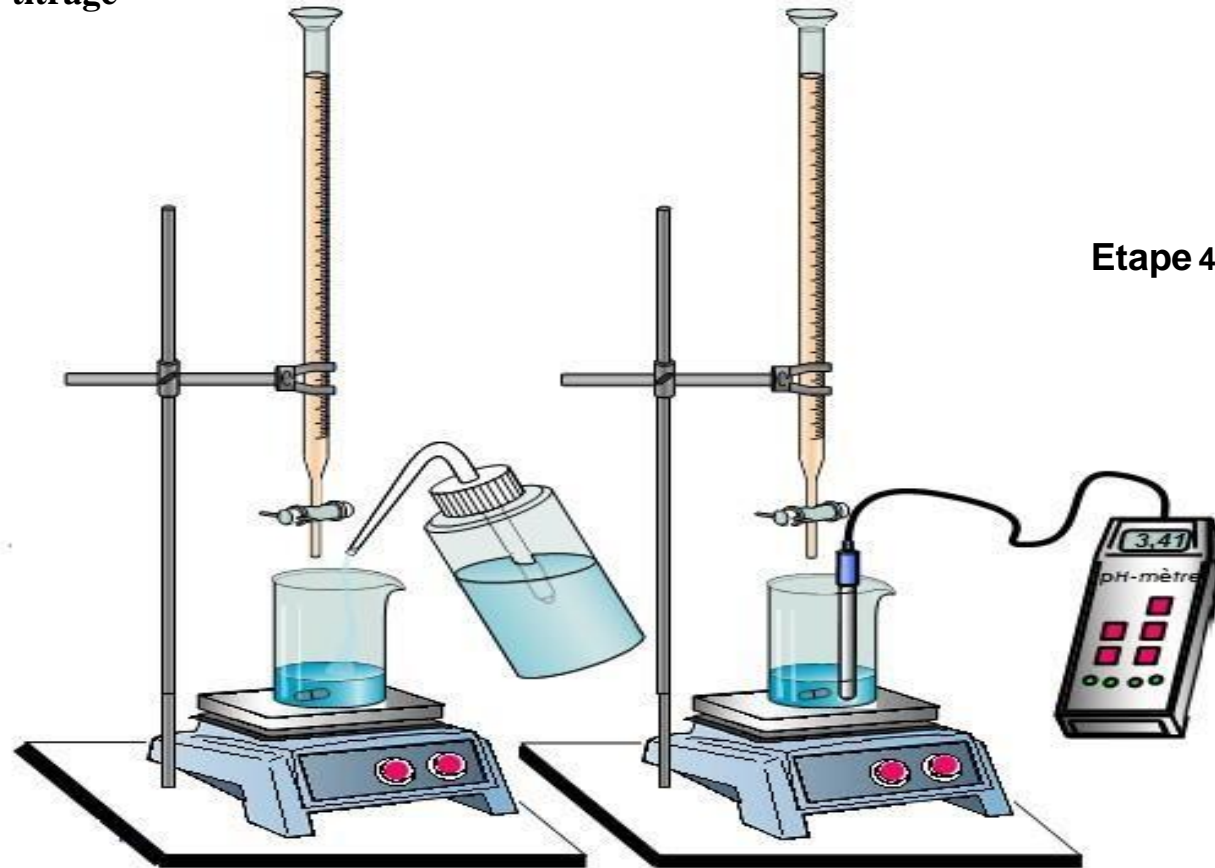
# Titrage acido-basique

## Le pH-métrie

**Etape 1: étalonnage**



***Etape 3 : déclenchement du titrage***



**Etape 4: fin du titrage**

**Etape 2: préparation des matériel**



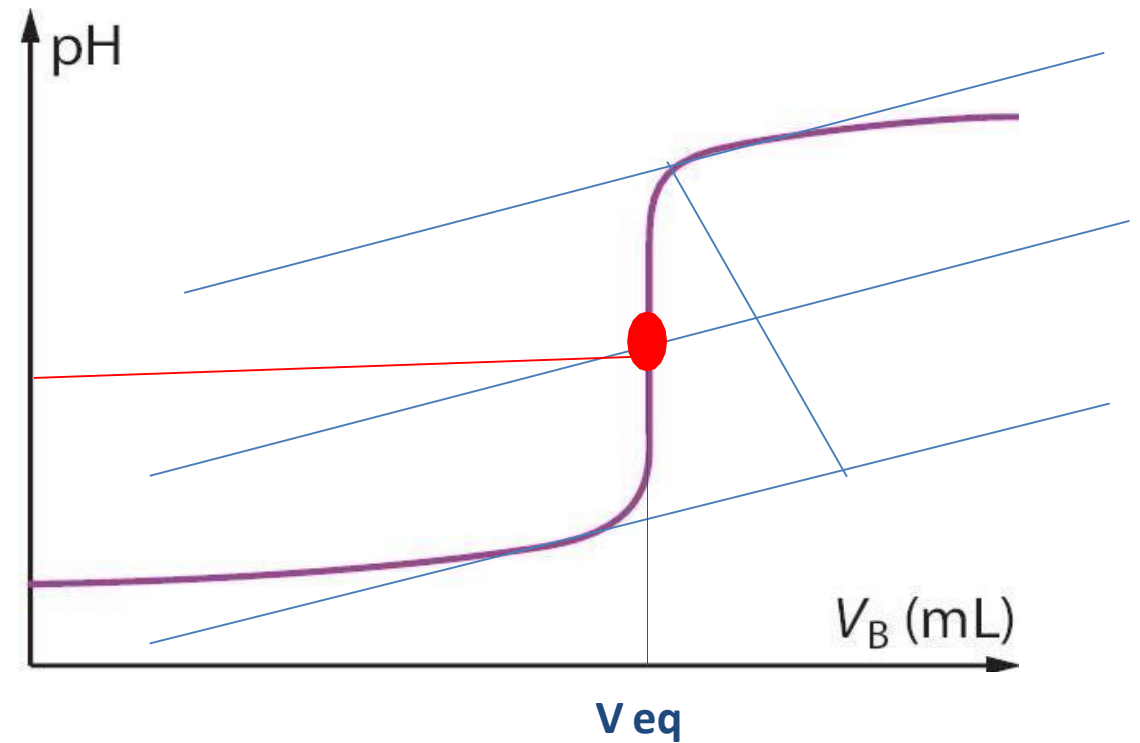
# Titrage acido-basique

## Le pH-métrie

### Détermination graphique du pH d'équivalence et Volume d'équivalence

- On trace **deux tangentes à la courbe, parallèles**.
- On trace **une droite parallèle aux deux tangentes** qui se situe à **égale distance des tangentes**.
- **Le point d'intersection** entre cette droite et la courbe **pH** est le **point d'équivalence**.

Ph eq

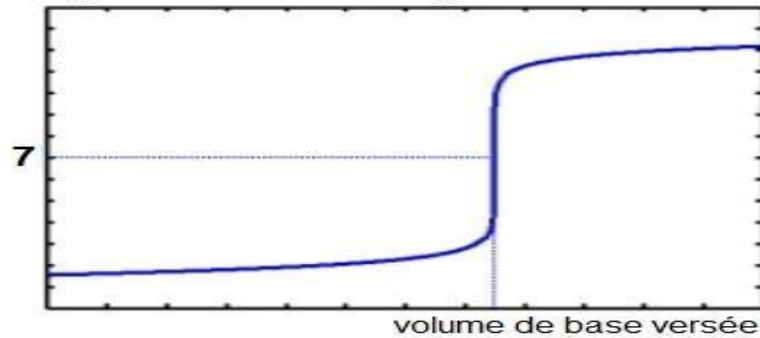


# Titrage acido-basique

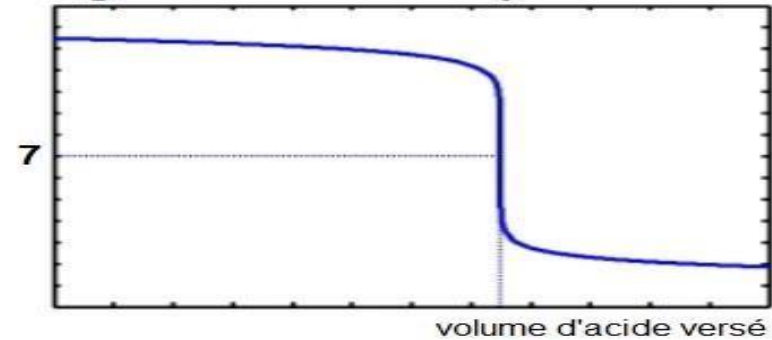
## Le pH-métrie

Exemples:

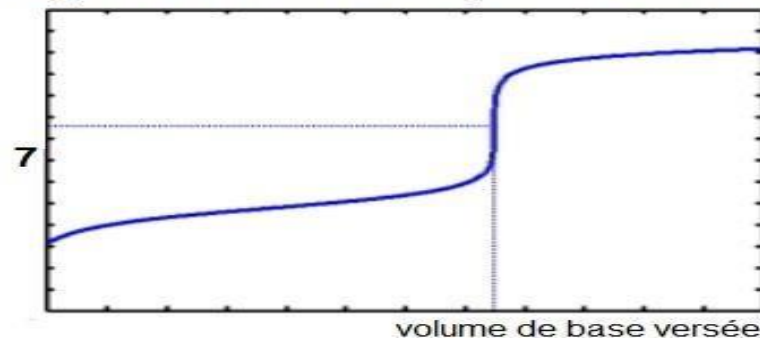
**Titrage d'un acide fort par une base forte**



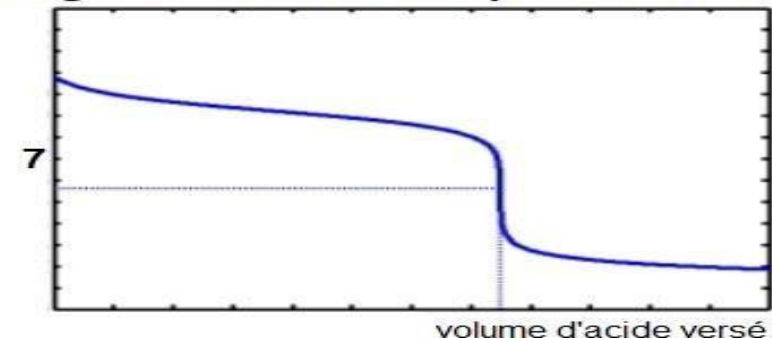
**Titrage d'une base forte par un acide fort**



**Titrage d'un acide faible par une base forte**



**Titrage d'une base faible par un acide fort**



# Titrage acido-basique

## Le titrage conductimétrique

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note  $\sigma$  et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole :  $S.m^{-1}$ ) :

$$\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G$$

$$\begin{cases} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

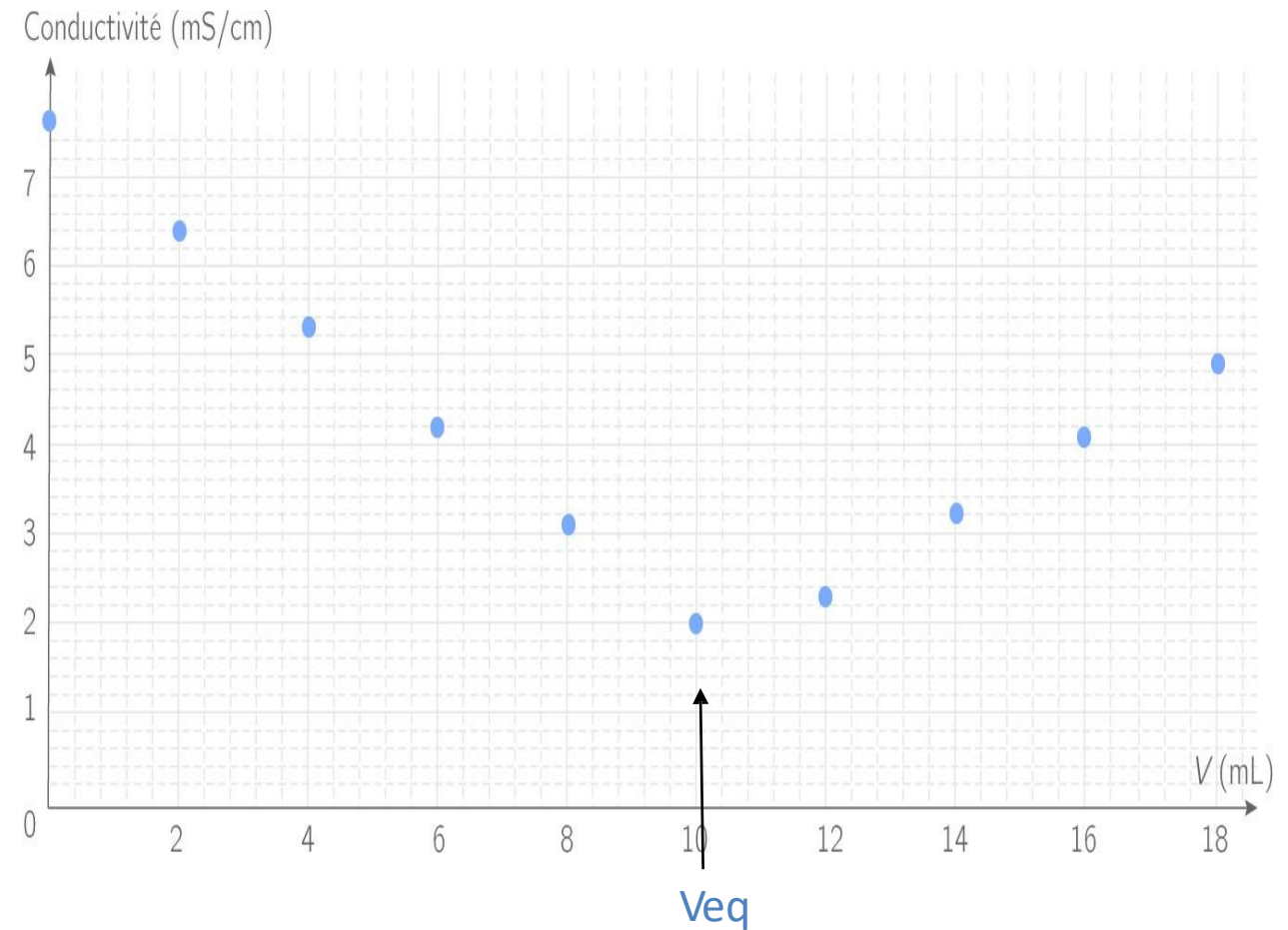
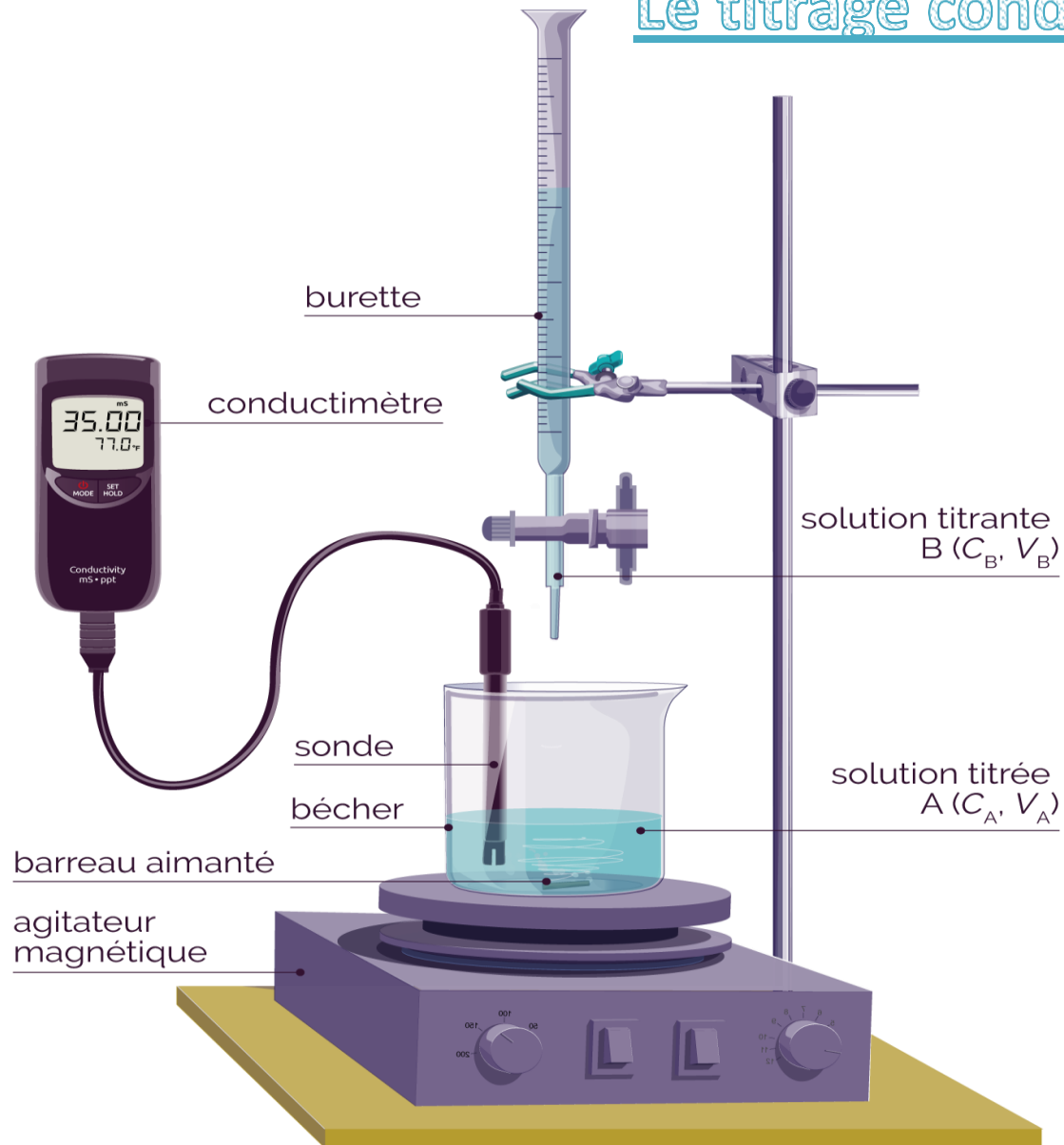
### Principe :

On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'est pas nécessaire de « **resserrer** » les versements **au voisinage de l'équivalence**.



# Titrage acido-basique

## Le titrage conductimétrique



# Titration par précipitation

**La solubilité (S):** quantité maximale de corps que l'on peut dissoudre dans un volume déterminé du solvant liquide.

**Le produit de solubilité:** Soit l'équation de dissociation :  $M_nX_m \Leftrightarrow nM^{m+} + mX^{n-}$

$$K_s = \frac{[M^{m+}]^n [X^{n-}]^m}{c_0^{n+m}}$$

Si  $K_s < [M^{m+}][X^{n-}] \rightarrow$  Il y'a précipitation

Si  $K_s > [M^{m+}][X^{n-}] \rightarrow$  pas de précipitation

Si  $K_s = [M^{m+}][X^{n-}] \rightarrow$  la solution est saturée

Par exemple à 25°C :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$   
 $K_s(\text{CaSO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-6}$

## Réaction de précipitation :

une réaction durant laquelle un produit très peu soluble est formé et déposé sur le fond du récipient, c'est le précipité.

**A noter que la solubilité est influencée par plusieurs facteurs tels que : la température, le pH, complexation ....**

# Titration par précipitation



**C'est le titrage par formation d'un précipité insoluble basé sur la propriété que possèdent les sels généralement Ag pour donner en solution un composé insoluble qui précipite l'argentimétrie .**



# Titrage par précipitation

A fin de réaliser un titrage par précipitation:

**Deux méthodes sont largement employées :**

```
graph TD; A[Deux méthodes sont largement employées :] --> B[Méthode de Gay Lussac:]; A --> C[Méthode de Mohr:];
```

**Méthode de Gay  
Lussac:**

Excès de précipitant, donc  
l'addition de précipitant ne  
donne plus de précipité

**Méthode de Mohr:**

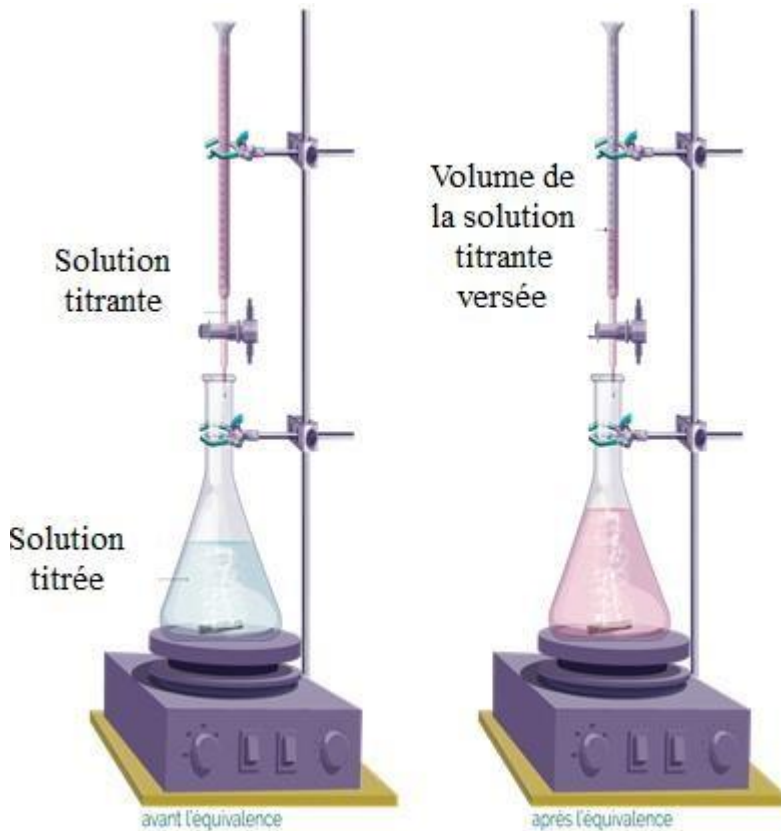
introduire un indicateur  
colorant de fin de réaction

On peut également utiliser, pour déterminer l'équivalence :

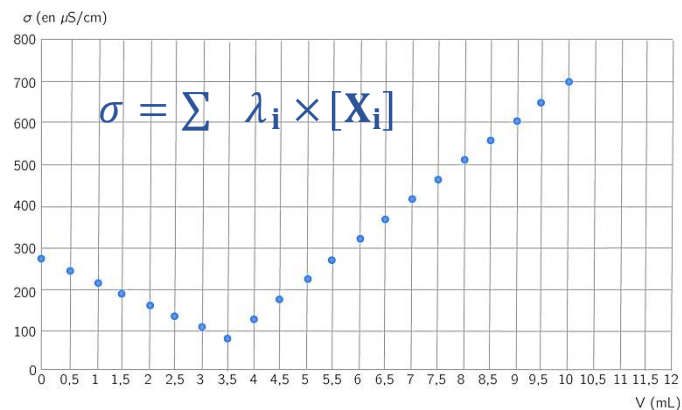
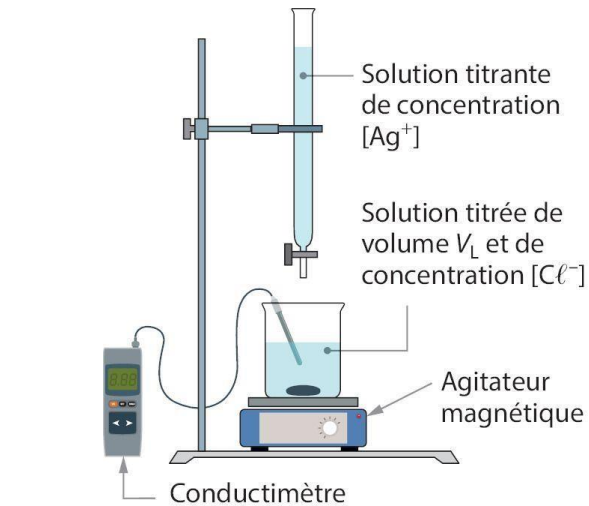
- Suivi potentiométrique.
- Suivi conductimétrique.

# Titration par précipitation

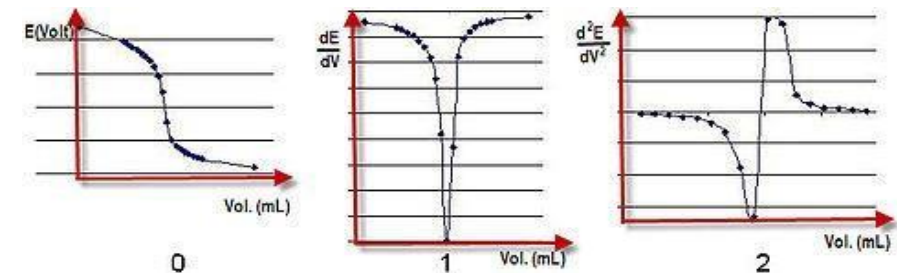
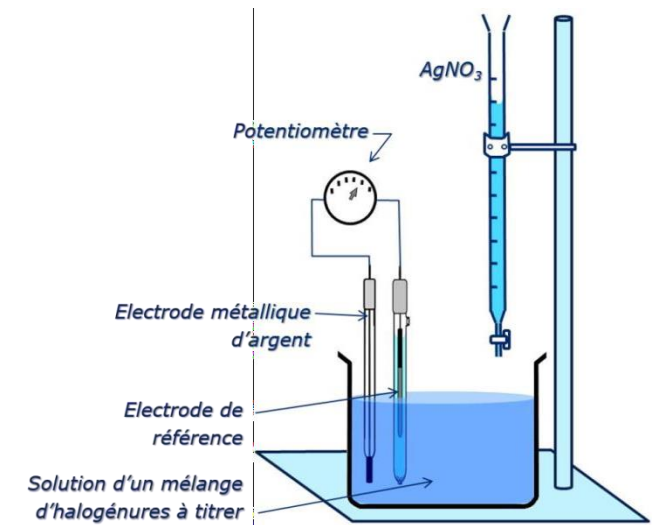
Colorimétrie



conductimétrie



Potentiométrie



# Titrage par précipitation

**Etude de cas:** L'argentimétrie par la méthode de Mohr



**Indicateur colorant:** il s'agit de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   
(chromate de potassium) indicateur de couleur jaune

**Milieu réactionnel:** pH entre 6,5 et 7,5

Dans l'étiquette d'une marque connue d'eau il est noté que la concentration massique des ions chlorure est  $C_m = 81 \text{ mg/l}$ .

**Comment pouvons-nous vérifier cette valeur ?**

La solution de nitrate d'argent

$[\text{Ag}^+] = 0.02 \text{ mol/l}$

Un volume de 20 ml d'eau +  
quelques gouttes de  
chromate de potassium



Avant équivalence



Après équivalence

# Titrage par précipitation

Dans un Erlenmeyer 20 ml d'eau +  
1ml de chromate de potassium  
 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de  $C_m=50\text{g/l}$

Remplissage de la burette par une  
solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$   
de  $c= 0.02\text{mol/l}$

À  $V < V_e$ ,  $n(\text{Ag}^+) < n(\text{Cl}^-)$   
la solution conserve sa couleur  
jaune

À  $V_e = 2,2$  :  $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$  indiqué par  
début de coloration rouge

avec l'ajout en goutte à goutte du titrant  
la solution prend un aspect rose orangé

L'excès des  $\text{Ag}^+$  réagit avec  
 $\text{Cr}(\text{O}_4)^{2-}$  et la solution devient  
rouge foncé.

$$\begin{aligned}n_{\text{Ag}} &= n_{\text{Cl}} \\C_{\text{Ag}} * V_{\text{Ag}} &= C_{\text{Cl}} * V_{\text{Cl}} \\C_{\text{Cl}} &= C_{\text{Ag}} * V_{\text{Ag}} / V_{\text{Cl}} \\&= 0.02 * 2.2 / 20 \\&= 0.0022\text{mol/l} \\C_m &= M * C_{\text{Cl}} = \\&= 35.453 * 0.0022 \\C_m &= 79 \text{ mg/l}, \text{ donc nous} \\&\text{somme à } 2\text{mg/l} \text{ peu près de la} \\&\text{valeur indiquée sur la} \\&\text{bouteille.}\end{aligned}$$

# Titration par gravimétrie



**Un titrage par gravimétrie est une technique analytique utilisée pour déterminer la concentration d'une substance en pesant un échantillon de ce composé avant et après une réaction chimique. Le plus souvent, l'élément à titrer est converti en un composé insoluble qui peut être facilement filtré et pesé.**





# Titrages par gravimétrie

## Types de titrage par gravimétrie

### Gravimétrie des précipitations

utilise une réaction de précipitation pour séparer une ou plusieurs parties d'une solution en l'incorporant dans un solide

### Gravimétrie de volatilisation

une méthode d'analyse de la masse qui utilise de l'énergie thermique ou chimique pour séparer des substances afin de leur masse.

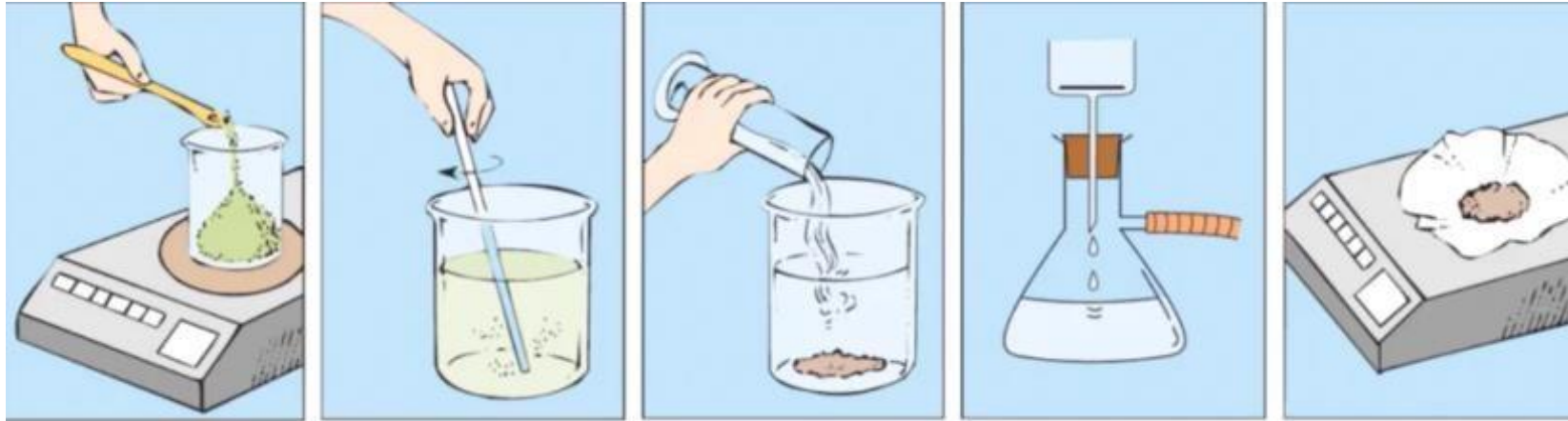
### Thermogravimétrie

une méthode d'analyse thermique dans laquelle les modifications des propriétés physiques et chimiques des matériaux sont mesurées en fonction de l'augmentation de la température ou en fonction du temps

### Électro gravimétrie

une méthode utilisée pour séparer et quantifier les ions d'une substance, généralement un métal.

# Titrage par gravimétrie de précipitation



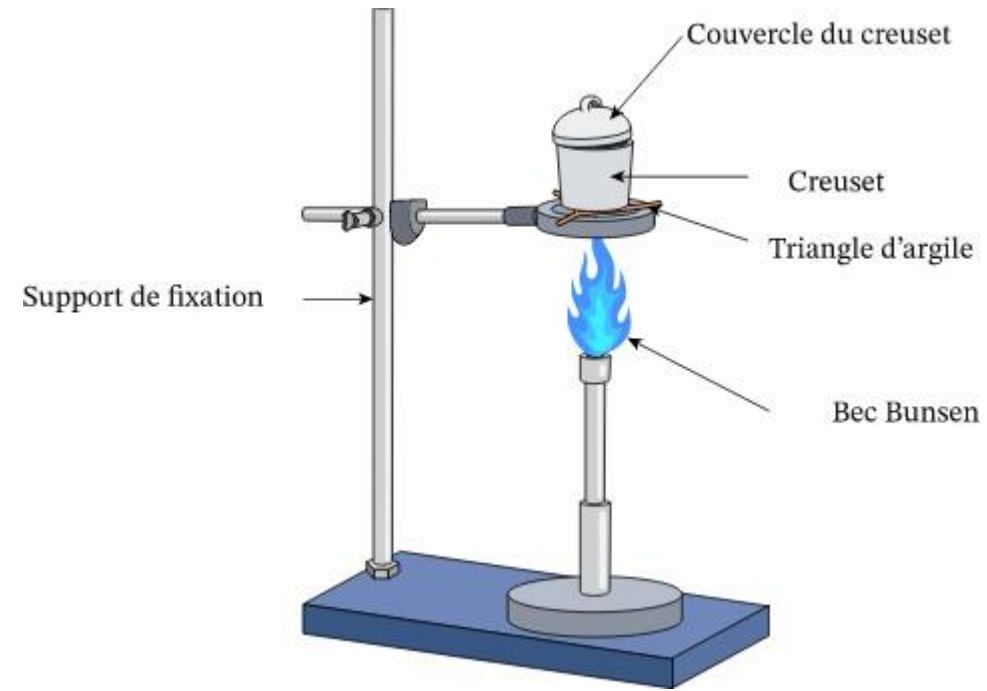
- peser l'échantillon.
- dissoudre dans un solvant approprié ;
- précipiter la solution à doser ;
- laver le précipité après filtration, ensuite le sécher et le peser ;
- calculer la quantité de l'élément dosé dans le précipité.

**Le pourcentage de la masse de l'élément X est:**

$$\%X = \frac{\text{masse de } X}{\text{la masse totale d'un échantillon}} \times 100$$

# Titration par gravimétrie de volatilisation

- Placer un échantillon de la substance préalablement pesé dans un creuset.
- Peser le creuset. On obtient ainsi la masse du creuset plus la masse de l'échantillon.
- Fixer le creuset au-dessus d'un bec Bunsen en utilisant un support universel et un triangle d'argile.
- Allumer le bec Bunsen et faire chauffer le creuset.
- Mesurer la masse du creuset et continuer à chauffer jusqu'à l'obtention d'une masse constante.
- Mesurer la masse finale du creuset. Ceci donne la masse du creuset plus la masse de l'échantillon sans les molécules volatiles, qui ont été éliminées.





# Titrage par gravimétrie

**Utiliser la gravimétrie par précipitation pour calculer le pourcentage en masse de NaCl dans un mélange**

On a un échantillon de 2,45 g de cristaux blancs et on sait qu'il contient NaCl et  $\text{KNO}_3$ . On dissout l'échantillon complètement dans de l'eau désionisée et on ajoute un excès de  $\text{AgNO}_3$ , ce qui forme un précipité de AgCl. Après filtration, lavage et séchage, on trouve que le précipité a une masse de 1,54 g. Quel est le pourcentage en masse, à l'unité près, de NaCl dans le mélange ?

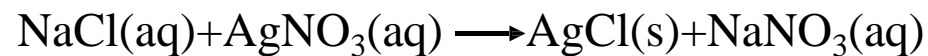
[Na=23g/mol, Cl=35,5g/mol, Ag=108g/mol]



# Titration par gravimétrie

Dans cette question, nous avons un échantillon de deux sels, NaCl et KNO<sub>3</sub>. Cependant, nous devons déterminer le pourcentage en masse de NaCl dans l'échantillon.

Les deux sels se dissoudront dans l'eau pour former une solution aqueuse. Lorsque le réactif de précipitation AgNO<sub>3</sub> est ajouté à la solution, un précipité de AgCl se forme. On peut écrire une équation chimique équilibrée pour la réaction entre NaCl et AgNO<sub>3</sub> :



Cependant, il n'y a pas de réaction entre KNO<sub>3</sub> et AgNO<sub>3</sub>. En solution aqueuse, ces deux composés produisent les ions K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



# Titrage par gravimétrie

La question nous dit que la masse finale du précipité de  $\text{AgCl}$  est 1,54 g. Donc, on peut calculer le nombre de moles de  $\text{AgCl}$  en utilisant l'équation

$$n = \frac{m}{M}$$

où  $n$  est la quantité en moles,  $m$  est la masse en grammes, et  $M$  est la masse molaire en grammes par mole.

La masse molaire du chlorure d'argent peut être calculée en additionnant les masses molaires moyennes des atomes qui le composent :

$$M_{(\text{AgCl})} = M_{(\text{ag})} + M_{(\text{cl})}$$

$$M_{(\text{AgCl})} = 108 + 35,5$$

$$M_{(\text{AgCl})} = 143,5 \text{ g/mol}$$



# Titration par gravimétrie

On peut alors substituer le nombre de moles et la masse molaire dans l'équation :

$$n = \frac{1,54}{143,5}$$

$$n = 0,010 \text{ moles}$$

À partir de l'équation chimique équilibrée, on peut voir qu'une mole de NaCl produit une mole de AgCl. Par conséquent, le nombre de moles de NaCl est égal au nombre de moles de AgCl :

$$n_{(\text{NaCl})} = n_{(\text{AgCl})}$$

$$n_{(\text{NaCl})} = 0,010 \text{ moles}$$

On peut maintenant calculer la masse de NaCl en utilisant l'équation

$$n = \frac{m}{M}$$

Et en isolant  $m$  :

$$n \times M = m$$



# Titration par gravimétrie

La masse molaire de NaCl est

$$M_{(\text{NaCl})} = M_{(\text{Na})} + M_{(\text{Cl})}$$

$$M_{(\text{NaCl})} = 23 + 35,5$$

$$M = 58,5 \text{ g/mol}$$

On peut maintenant utiliser les valeurs de  $M$  et  $n$  pour calculer la masse de NaCl :

$$n \times M = m$$

$$0,010 \times 58,5 = m$$

$$0,585 \text{ g} = m$$

Maintenant que nous connaissons la masse de NaCl dans l'échantillon, nous pouvons la convertir en pourcentage de la masse totale :

$$\% \text{ en masse de NaCl} = \frac{\text{masse de NaCl dans l'échantillon}}{\text{masse totale de l'échantillon}} \times 100\%$$

$$\% \text{ en masse de NaCl} = \frac{0,585}{2,45} \times 100\%$$

$$\% \text{ en masse de NaCl} = 23,87\%.$$

En arrondissant à l'entier le plus proche, on trouve que le pourcentage en masse de NaCl est de 24%.



# Titration complexométrique



**Le titrage complexométrique est une forme de titrage dans laquelle on transforme un ion libre en complexe coloré .**



## Un complexe ?

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés par coordination des molécules neutres ou des anions appelés ligands ou coordinats .



# Titrage complexométrique

## Intérêt

- la détermination d'un mélange de différents ions métalliques en solution.

## Indicateur de complexométrie

- capable de produire un changement de couleur net pour détecter le point final du titrage.

## Le point d'équivalence

- déterminé lors du changement net de couleur de la solution

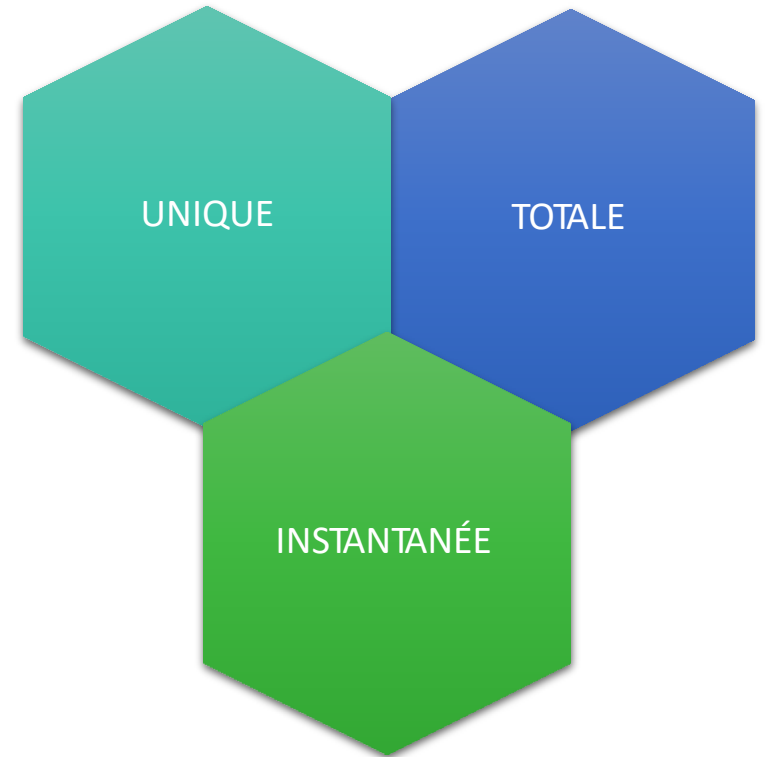
# Titrage complexométrique

## Conditions d'utilisation le titrage complexométrique:

La réaction doit être rapide et totale

Aucune réaction perturbatrice ne doit se produire en même temps

L'indicateur complexométrique, doit être capable de déterminer le point d'équivalence avec une bonne précision, sa zone de virage doit être lisible.

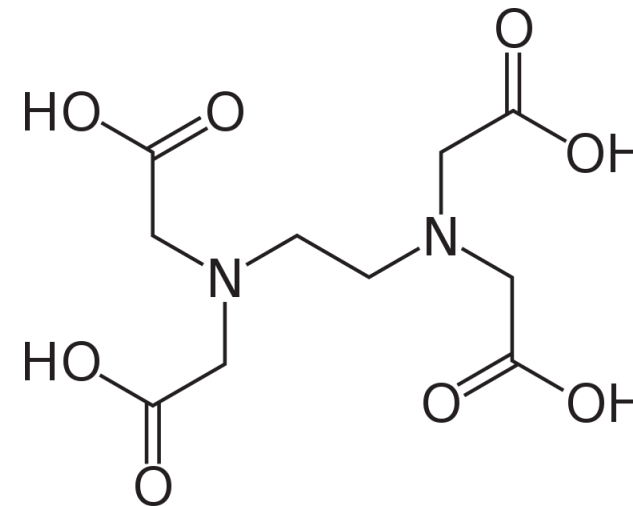


## Remarque :

En travaillant dans des conditions où les constantes de solubilité des complexes sont très faibles (c'est à dire les constantes de formation très élevées), on va pouvoir considérer que les réactions de complexation des cations par l'**EDTA** sont totales

**En pratique, l'EDTA est souvent utilisé comme titrant.**

L'EDTA, acide éthylène diamine tétraacétique, a quatre groupes carboxyle et deux groupes amine qui peuvent agir comme donneurs d'électrons, grâce aux doublets non liants (une pair d'électron non liant) de l'oxygène et de l'azote

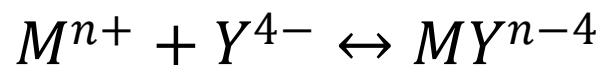


# Titrages complexométrique

La forme est totalement protonée de l'**EDTA** et généralement notée  $H_6Y^{2+}$ , la forme est totalement déprotonée  $Y^{4-}$

Les formes majoritaires sont respectivement selon les pH croissants :  $H_6Y^{2+}$  ;  $H_5Y^+$  ;  $H_4Y$  ;  $H_3Y^-$  ;  $H_2Y^{2-}$  ;  $HY^{3-}$  ;  $Y^{4-}$

En général, on caractérise la formation des complexes EDTA cation métallique  $M^{n+}$  en utilisant la constante de formation (  $K_f$  ) par rapport à la forme  $Y^{4-}$  libre présente dans le milieu



$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] [Y^{4-}]}$$

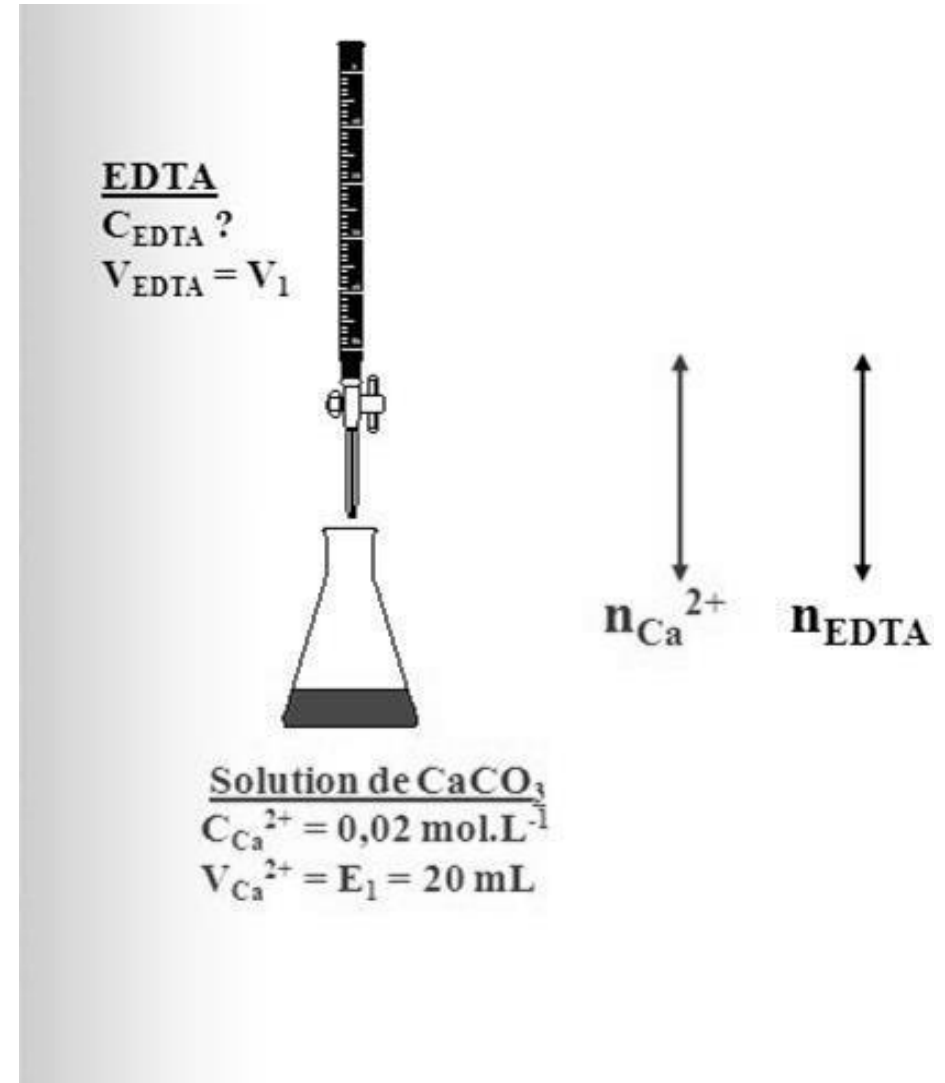
# Titrage complexométrique



## Exercice 1

On titre une solution de  $\text{CaCO}_3$  d'une concentration  $C_2 = 0,02 \text{ mol/l}$  avec une volume de 20 ml par l'EDTA de concentration inconnue

1) Déterminer la concentration de l'EDTA inconnu, sachant que le volume versée à l'équivalence est  $V_{eq} = 10 \text{ ml}$





# Titrage complexométrique



$$C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_2 \times V_E$$

$$= \frac{C_2 \times V_E}{V_{\text{EDTA}}}$$

$$\frac{0,02 \times 20 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$$

$$0,04 \text{ mol/l}$$