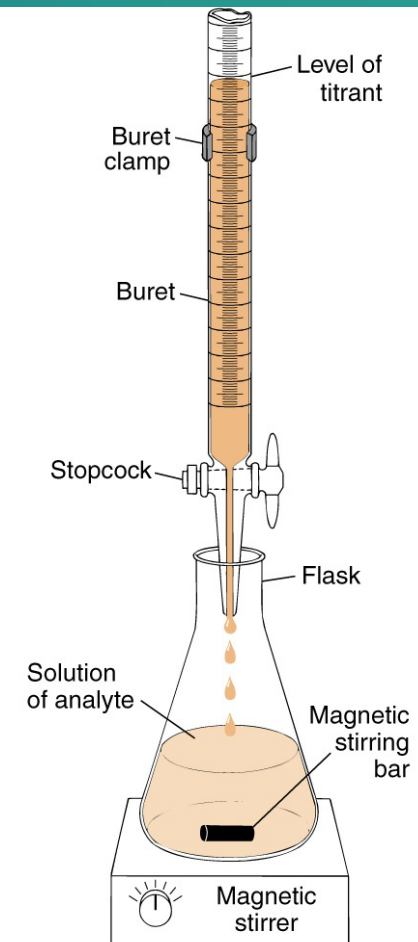
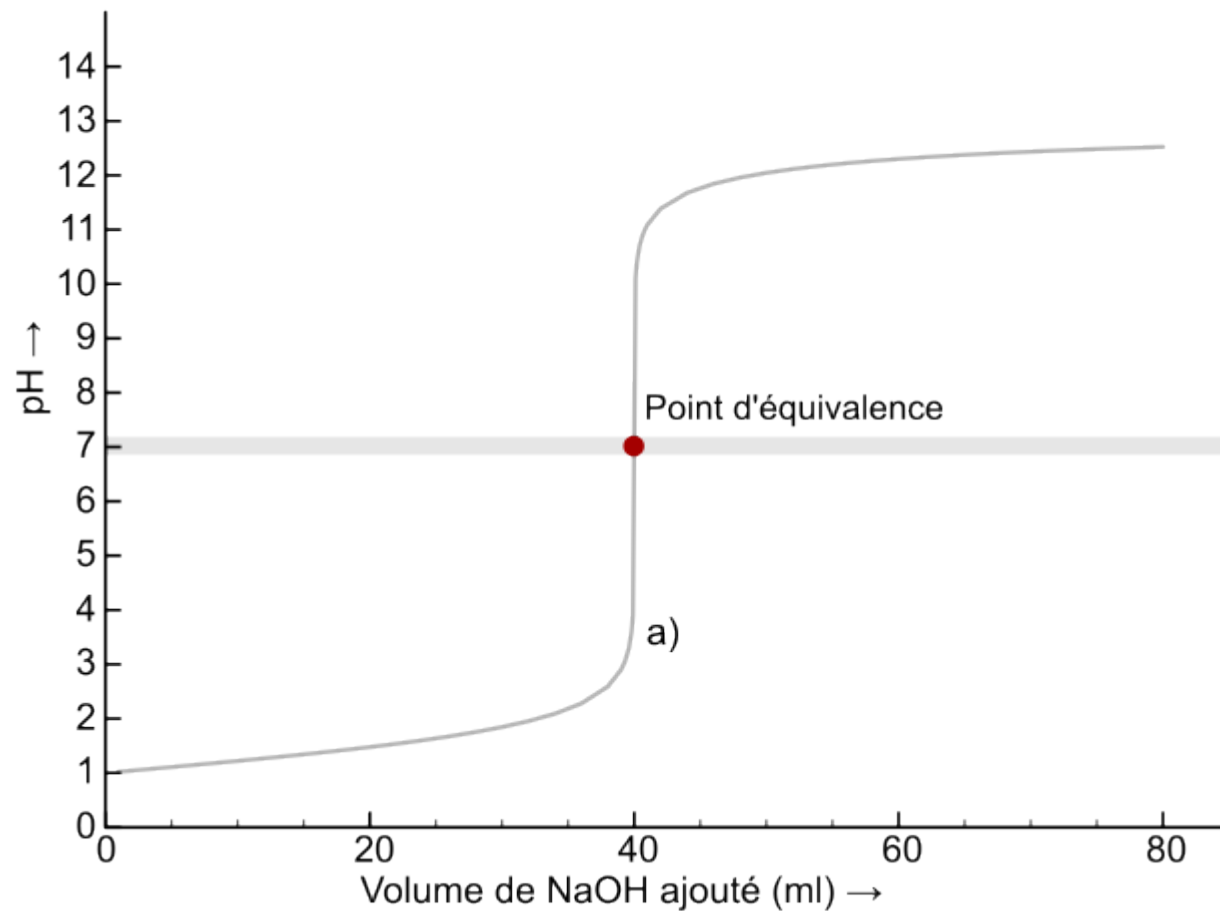


Infos généraux

Semaine	Thème	
8	Analyse quantitative par gravimétrie	
9	Equilibre chimique – le principe de LE CHATELIER	
10	Titrages de neutralisation acide-base I	
11	Titrages de neutralisation acide-base II	
12	Titrages complexométriques	Retour-Rapport (semaines 10+11) 18.3.2026 8:00 heures
13	Titrages d'oxydoréduction	
14	Cellules galvaniques	
16	Titrages redox par potentiométrie	
17	Titrages argentimétriques	Retour-Rapport (semaine 13) 22.4.2026 8:00 heures
18	Examen pratique	

Analyse quantitative par volumétrie

Titrimétrie



Les titrages

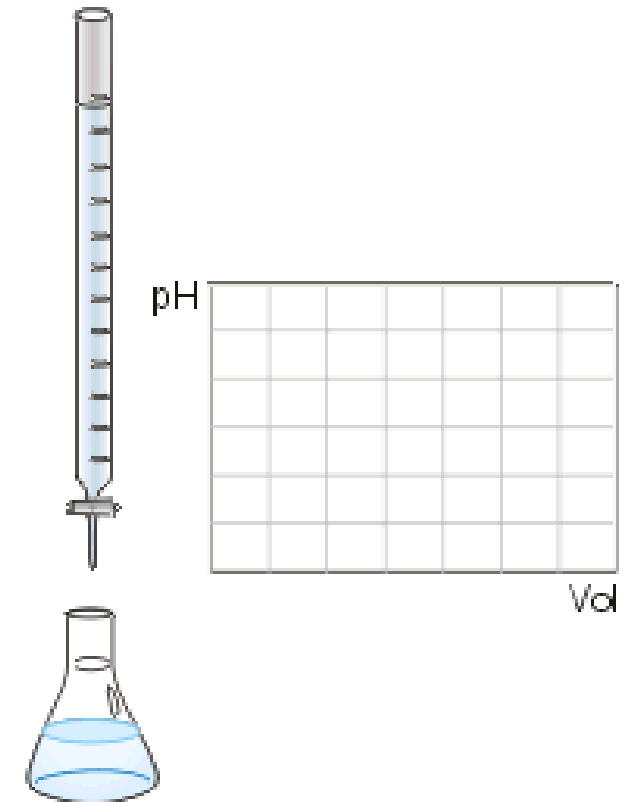
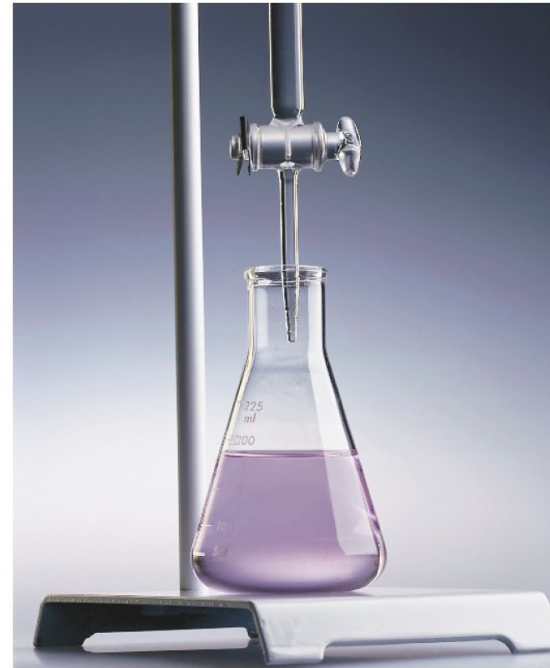
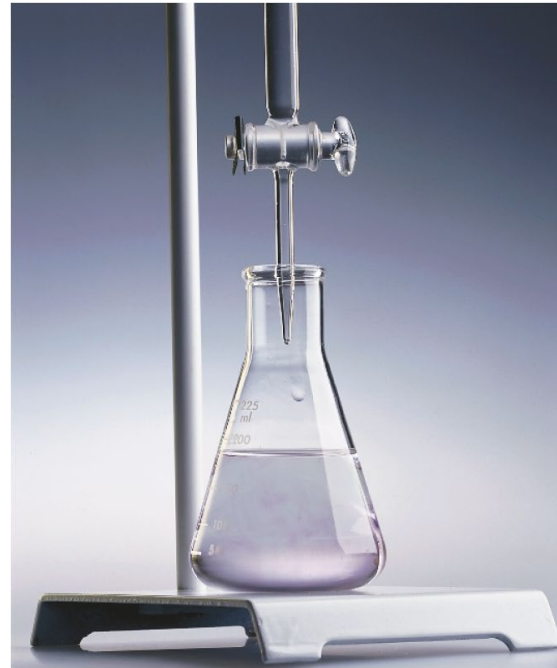
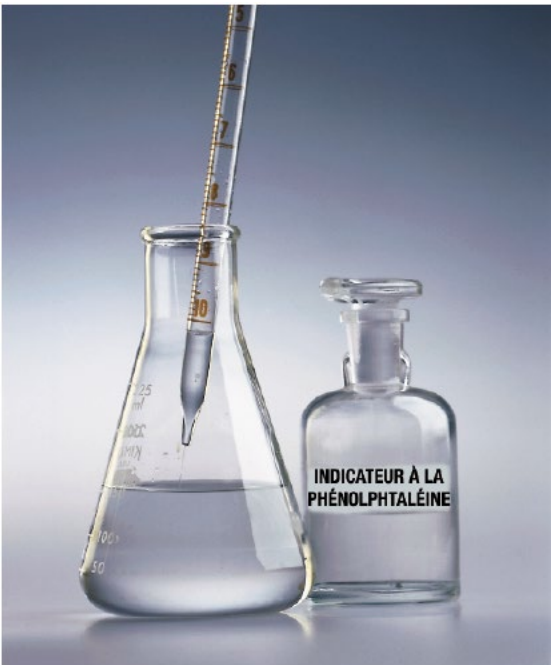
La **titrimétrie** est une technique permettant de déterminer la concentration d'un soluté à l'aide d'une autre solution contenant un soluté de concentration connue appelée **solution standard** ou **solution titrée**.

Le réactif de la solution standard est choisi de manière **à réagir de manière quantitative, rapide et bien définie** avec le soluté de concentration inconnue.

En titrimétrie, on ajoute progressivement des volumes connus de la solution standard **jusqu'à ce que le soluté de concentration inconnue soit complètement consommé**.

La disparition du soluté à déterminer est signalée par **le changement brusque d'une propriété physique observable** (pH, couleur).

Déroulement d'un titrage



Le point d'équivalence

Le **point d'équivalence** est le point du titrage pour lequel la réaction entre le soluté à déterminer et la solution standard est **stoechiométrique**.

Avant le point d'équivalence, il se trouve encore du soluté à déterminer dans le récipient de mesure; au point d'équivalence, il n'y a plus ni soluté ni réactif dans le récipient de mesure; après le point d'équivalence, il se trouve un excès du réactif de la solution standard dans le récipient de mesure.

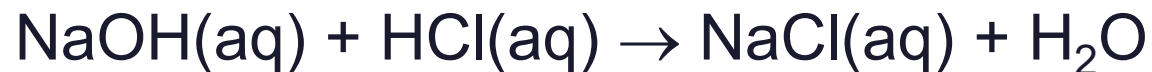
Le **terme du titrage** est le point du titrage correspondant à un changement abrupt de la quantité mesurable (couleur,...). Si l'indicateur est choisi de manière judicieuse, **le terme du titrage et le point d'équivalence coïncident**.

Détermination de la concentration inconnue

La détermination du **point d'équivalence** permet de calculer la concentration inconnue: la réaction étant **stoechiométrique**, on effectue un **bilan stoechiométrique**.

Exemple: 20,00 ml d'une solution d'HCl de concentration inconnue est titrée à l'aide de NaOH 1,000 M. Le terme du titrage survient après ajout de 10,00 ml de la solution de NaOH.

La réaction est:



Le bilan stoechiométrique nous indique donc que au point d'équivalence

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

Détermination de la concentration inconnue (suite)

On ne connaît pas directement les nombres de mole, mais on peut les relier à des quantités connues:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \Leftrightarrow c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}} = 1,000 \text{ M} \cdot 10,00 \text{ ml} / 20,00 \text{ ml} = 0,5000 \text{ M}$$

Avantages et domaine d'application de la titrimétrie

Les principaux **avantages** de la titrimétrie sont

- **Précision**: l'erreur statistique est souvent plus faible qu'en analyse instrumentale
- **Rapidité**
- **Appareillage et coûts d'utilisation bon marché**
- **Possibilités d'automatisation**
- **Large domaine d'applications**

Désavantage:

- **Peu sensible**. Limitée aux composants majeurs ($>1\%m$) et mineurs ($>10^{-2} \%m$) d'un mélange. Pour les traces, il faut utiliser les méthodes d'analyse instrumentale.

Types de titrages

On peut séparer les différents titrages volumétriques suivant le type de réaction utilisé:

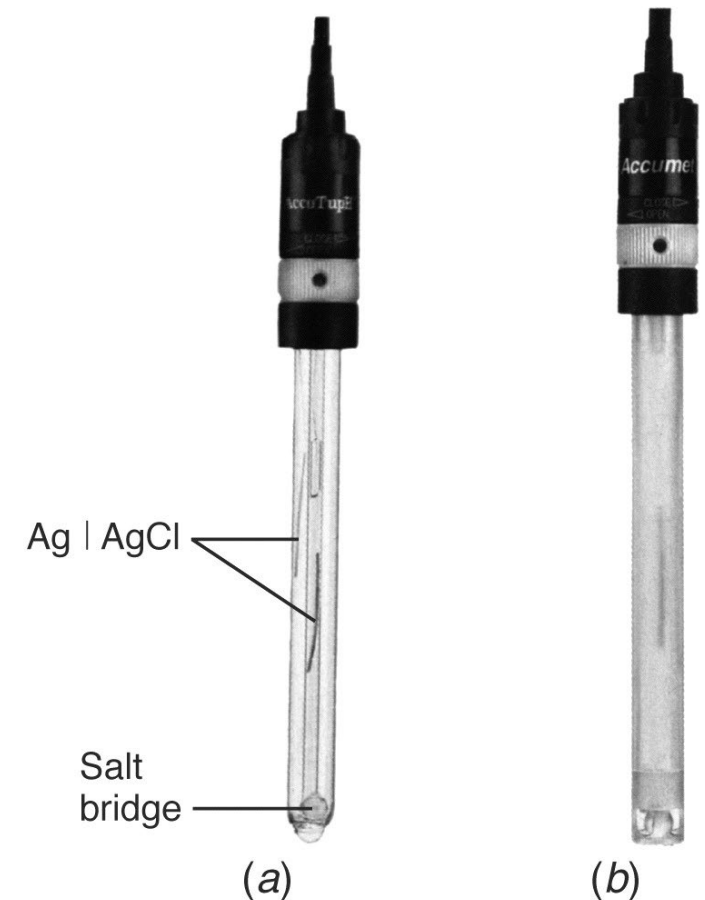
- **Titrages acidimétriques**: la réaction est une réaction acide-base. Application: dosage d'acides et de bases, de ions possédant des propriétés acido-basiques, ...
- **Titrages complexométriques**: la réaction est une réaction de complexation entre un ion et un chélate. Application: dosage des alcalino-terreux,
- **Titrages par précipitation**: la réaction est une réaction de précipitation. Application: dosage des halogénures (argentimétrie), ...
- **Titrages redox**: la réaction est une réaction d'oxydo-réduction. Application: dosage d'oxydants et de réducteurs.

Les titrages potentiométriques

Dans les **titrages potentiométriques**, on suit l'avancement d'un titrage à l'aide de **mesures de différence de potentiel**.

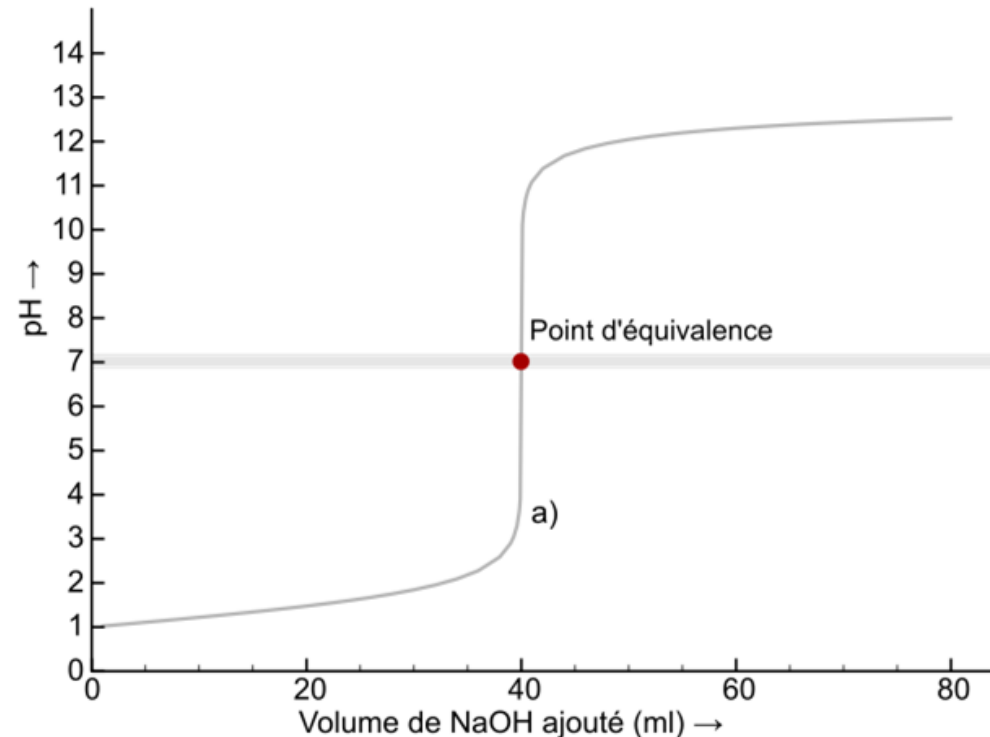
Les **électrodes** utilisées à cet effet sont variées et fonctionnent selon des principes différents. Fondamentalement, elles utilisent le principe d'une cellule galvanique.

Probablement, l'électrode la plus connue et **l'électrode à pH**.



Les courbes de titrage

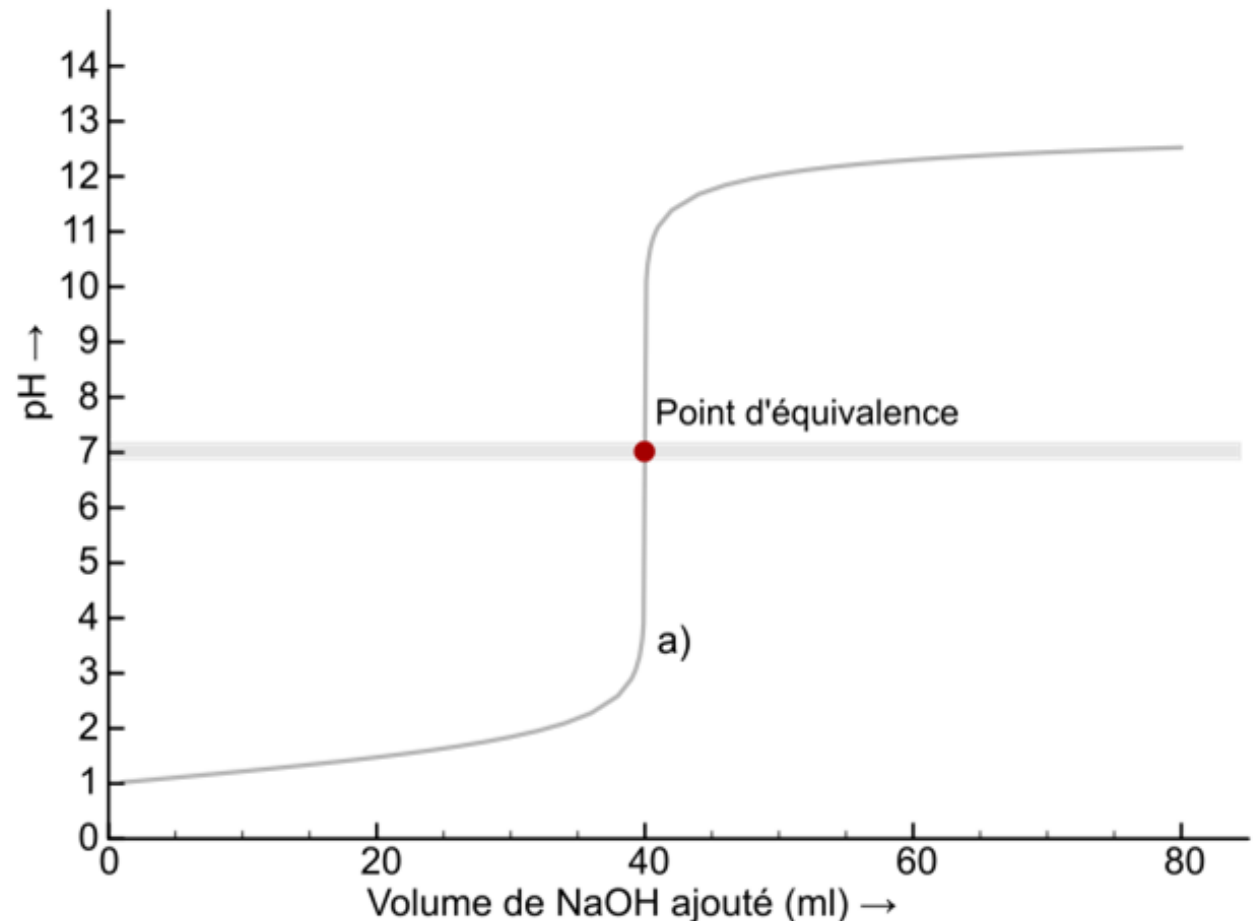
Les mesures potentiométriques permettent de tracer une **courbe de titrage** décrivant l'évolution du titrage en fonction du volume de solution standard ajouté



Titrages acidimétriques: titrage acide fort-base forte

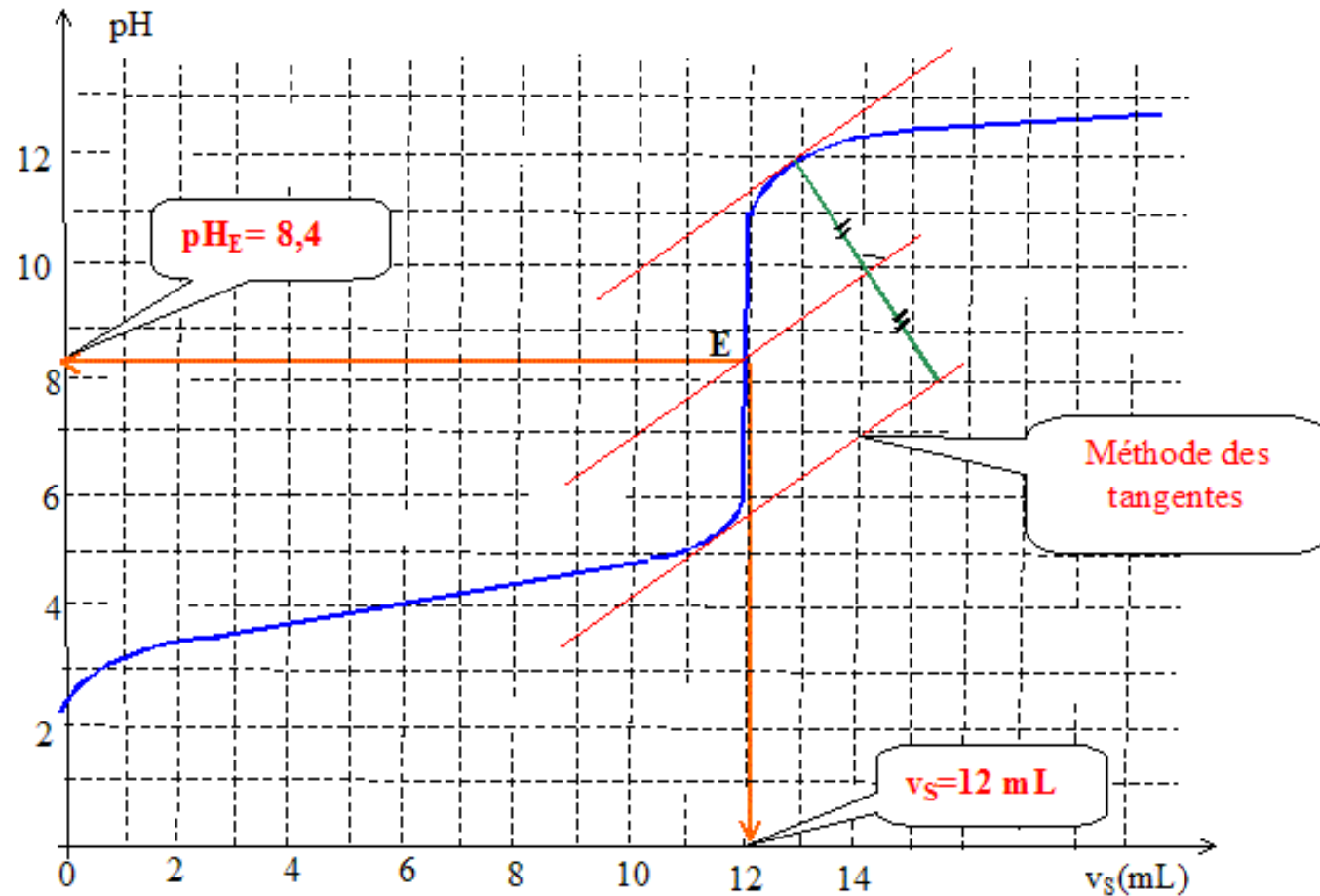
Exemple: titrage de 40,00 mL d'une solution HCl 0,100 M par NaOH 0,100 M. Au point d'équivalence, le pH = 7.

Autour du point d'équivalence, la courbe de titrage est logarithmique car $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.



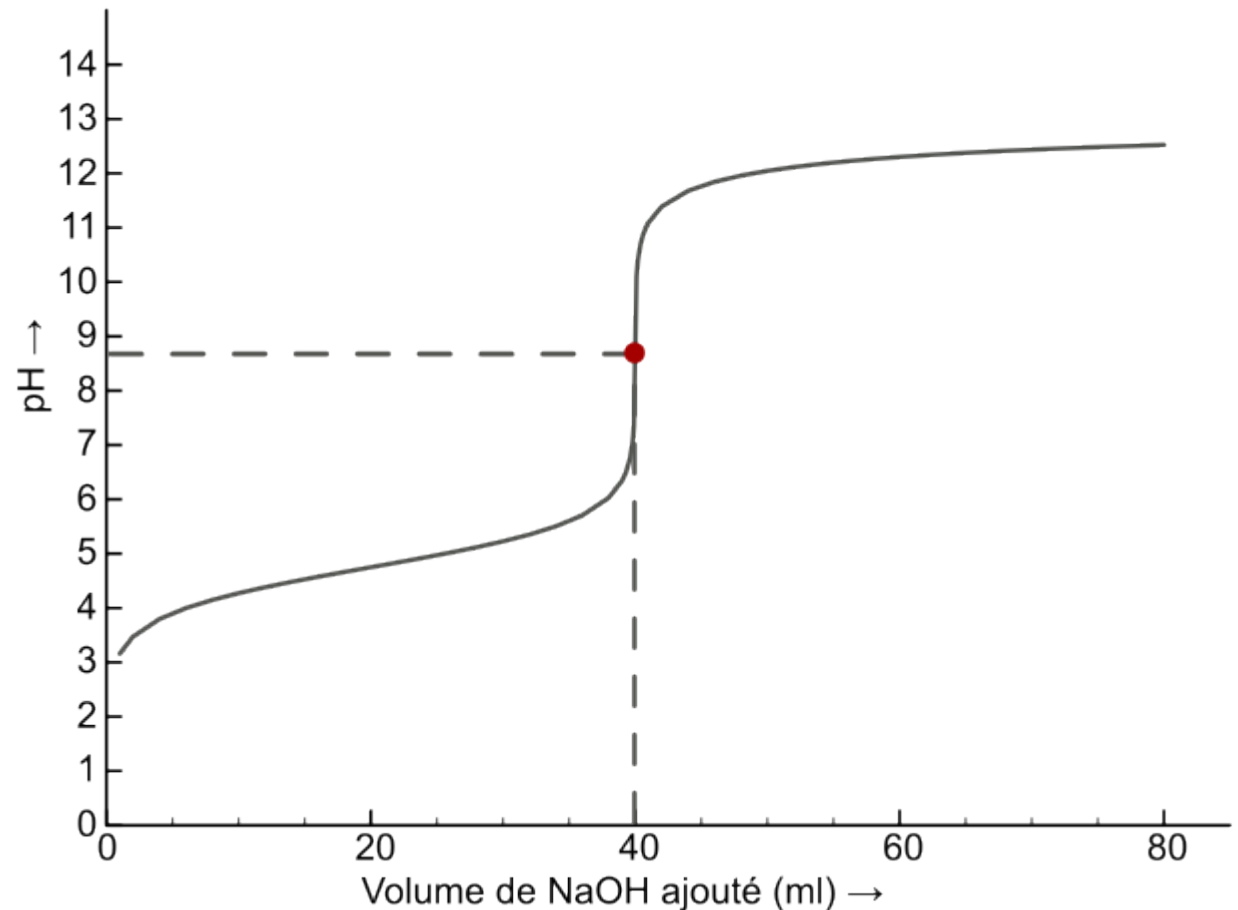
Détermination du point d'équivalence

Le **point d'équivalence** se situe au point d'inflexion de la courbe, là où le changement de pH est le plus abrupt. On peut le déterminer notamment **par la méthode des tangentes**:



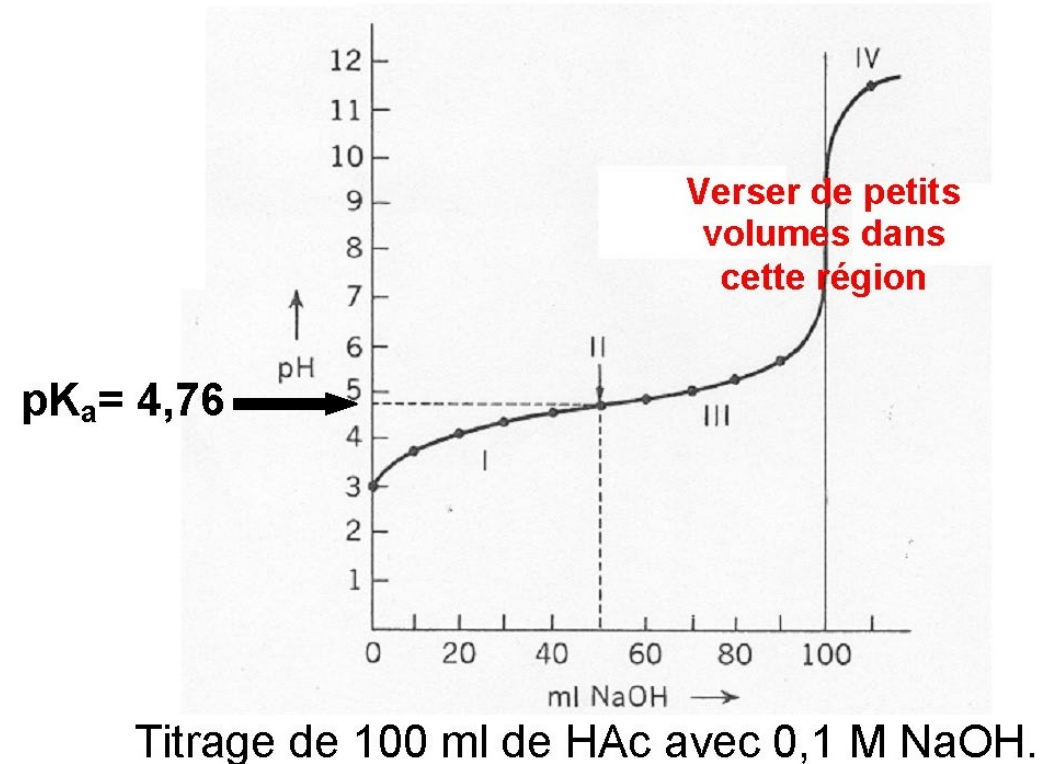
Titration acide faible - base forte

Exemple: titrage de 40,00 mL d'une solution de CH_3COOH 0,100 M par NaOH 0,100 M. Au point d'équivalence, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,100\text{M}$, donc **le pH est au-dessus de 7**, car CH_3COO^- est une base faible.



Détermination du pK_a d'un acide faible

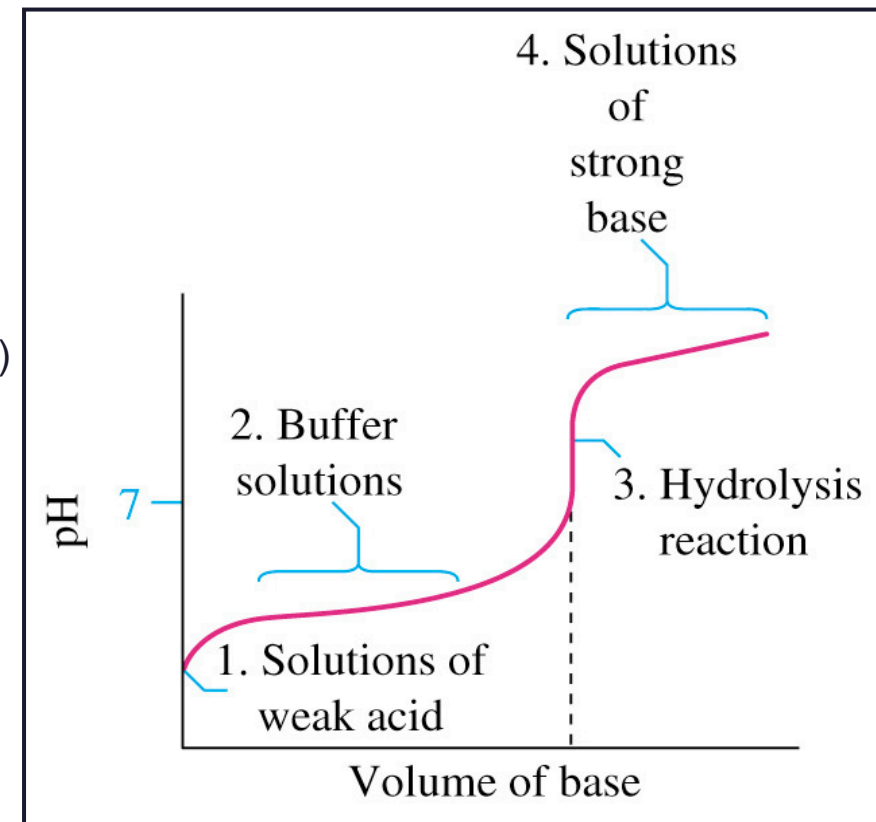
Avant le point d'équivalence, on observe un plateau qui résulte des propriétés tampon du mélange CH_3COOH / CH_3COO^- . Au point de demi-titrage, $\text{pH} = pK_a$ de l'acide faible.



Réaction entre l'acide faible et la base forte titrante

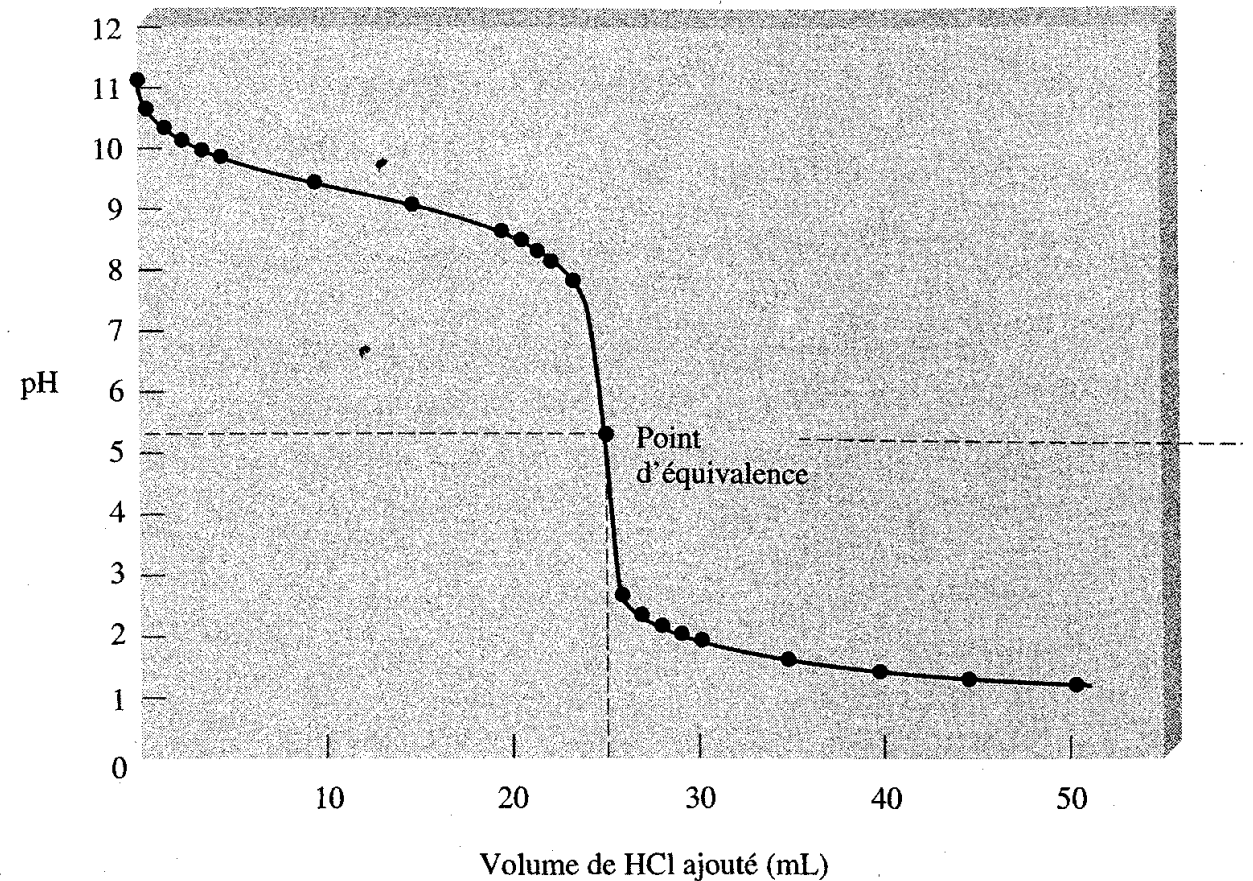


Equilibre entre l'acide faible et sa base faible conjuguée



Titration base faible - acide fort

Exemple: titrage de 25,00 mL d'une solution de NH_3 0,100 M par HCl 0,100 M. Au point d'équivalence, $[\text{NH}_4^+] = 0,100\text{M}$, donc **le pH est au-dessous de 7**, car NH_4^+ est un acide faible.



Les indicateurs acido-basiques

Les indicateurs sont en général **des acides ou bases organiques faibles dont la couleur varie selon la forme ionisée ou non-ionisée.**

La prédominance d'une forme ou d'une autre dépend du pH de la solution. Les indicateurs ne changent pas tous de couleur au même pH; **il faut donc choisir l'indicateur approprié à un titrage particulier.**

Les indicateurs sont ajoutés en très petite quantité de façon à ne pas perturber le pH.



Les indicateurs acido-basiques

La couleur d'un indicateur change **dans un intervalle de \pm une unité de pH autour de son pK_a** , sa **zone de virage**. En-dehors de cet intervalle, l'indicateur est présent exclusivement sous une des deux formes (avec une couleur précise).

L'état de l'indicateur suivant le pH peut être décrit à l'aide du principe de Le Chatelier



L'équilibre est perturbé par la contrainte H_3O^+ :

Si le pH est acide, l'équilibre est poussé vers la gauche:

$[\text{HIn}] > 10 \cdot [\text{In}^-] \Rightarrow$ la solution a la couleur de HIn

Si le pH est basique, l'équilibre est poussé vers la droite:

$[\text{In}^-] > 10 \cdot [\text{HIn}] \Rightarrow$ la solution a la couleur de In^-

Les indicateurs acido-basiques

Dans la **zone de virage** (± 1 unité de pH autour du pK_a), le rapport entre $[HIn]$ et $[In^-]$ peut être calculé à l'aide de l'équation de Henderson-Hasselbalch:

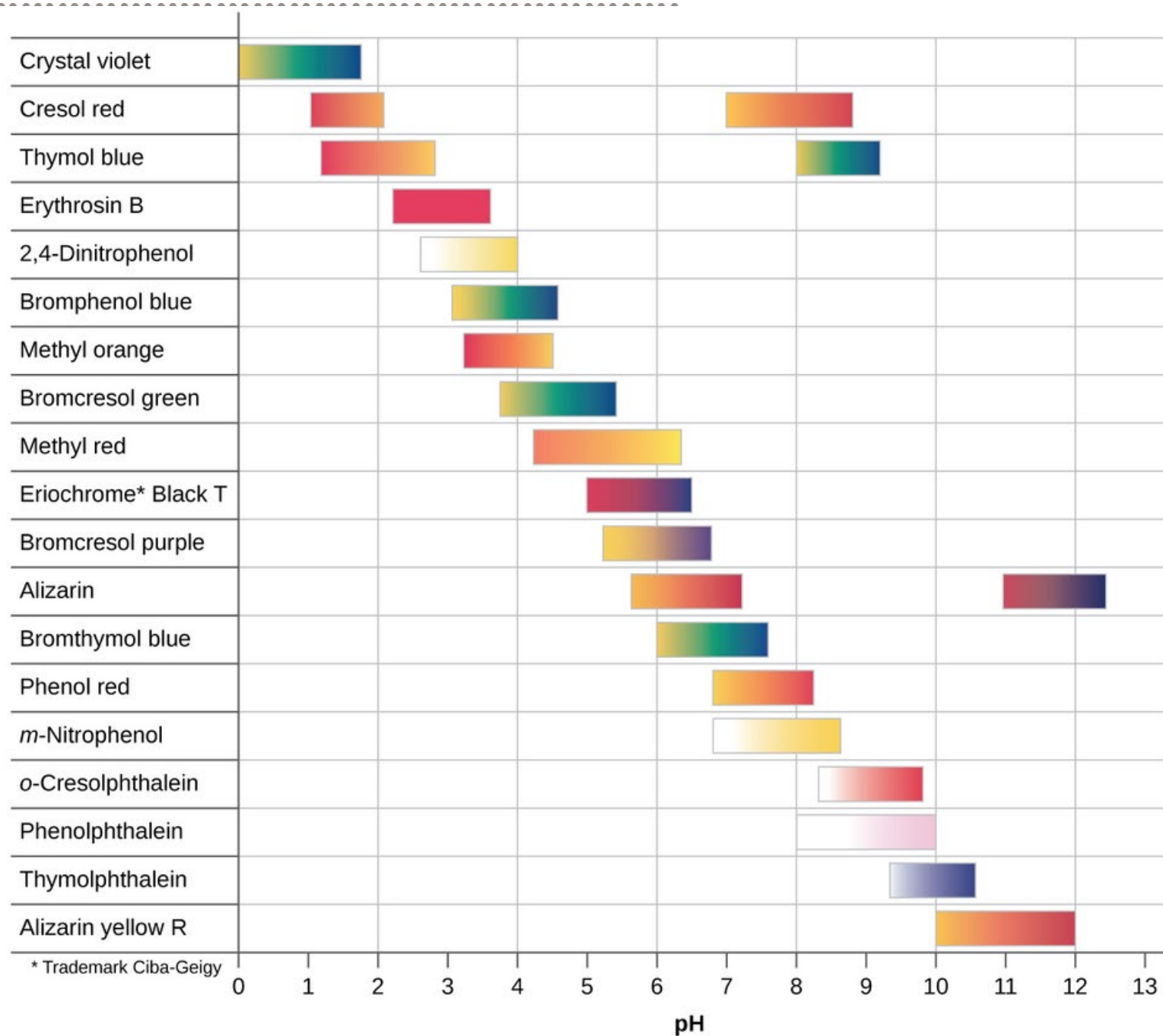
$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

On a donc une concentration $[HIn] = [In^-]$ et une couleur intermédiaire lorsque

$$pH = pK_a$$

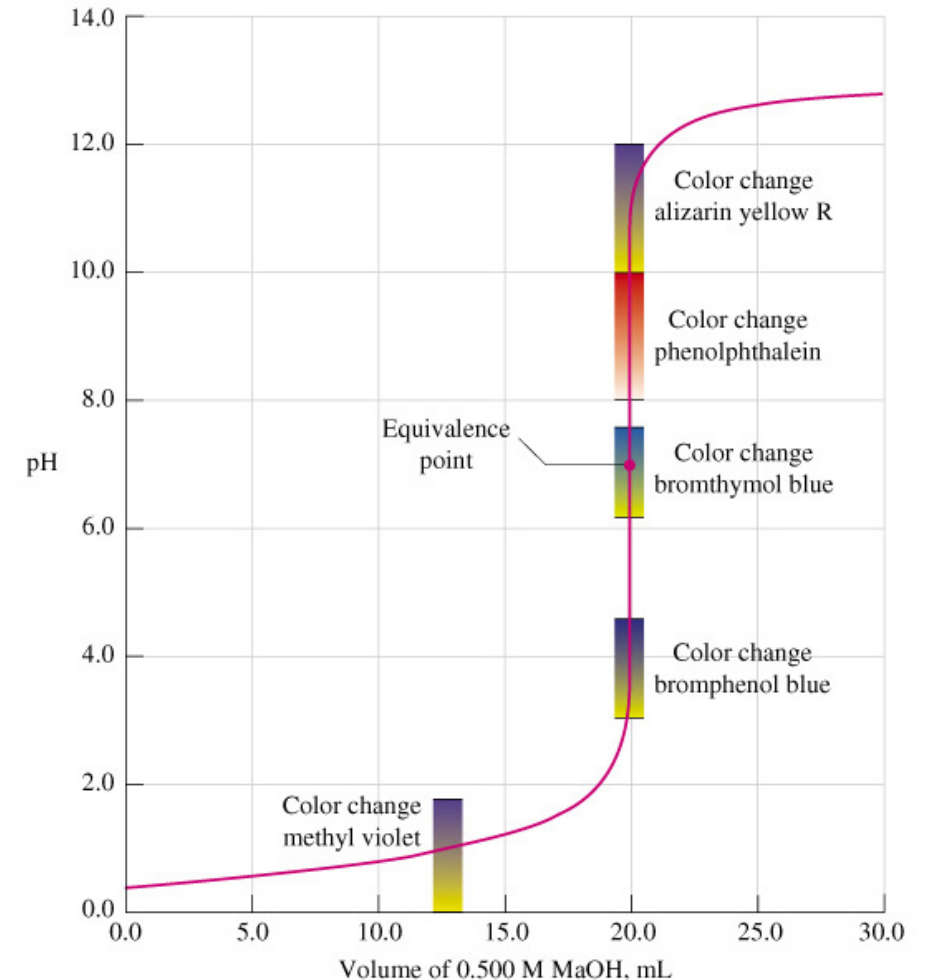
Zones de virage et couleurs de quelque indicateurs

CC BY SA 4.0 OpenStax



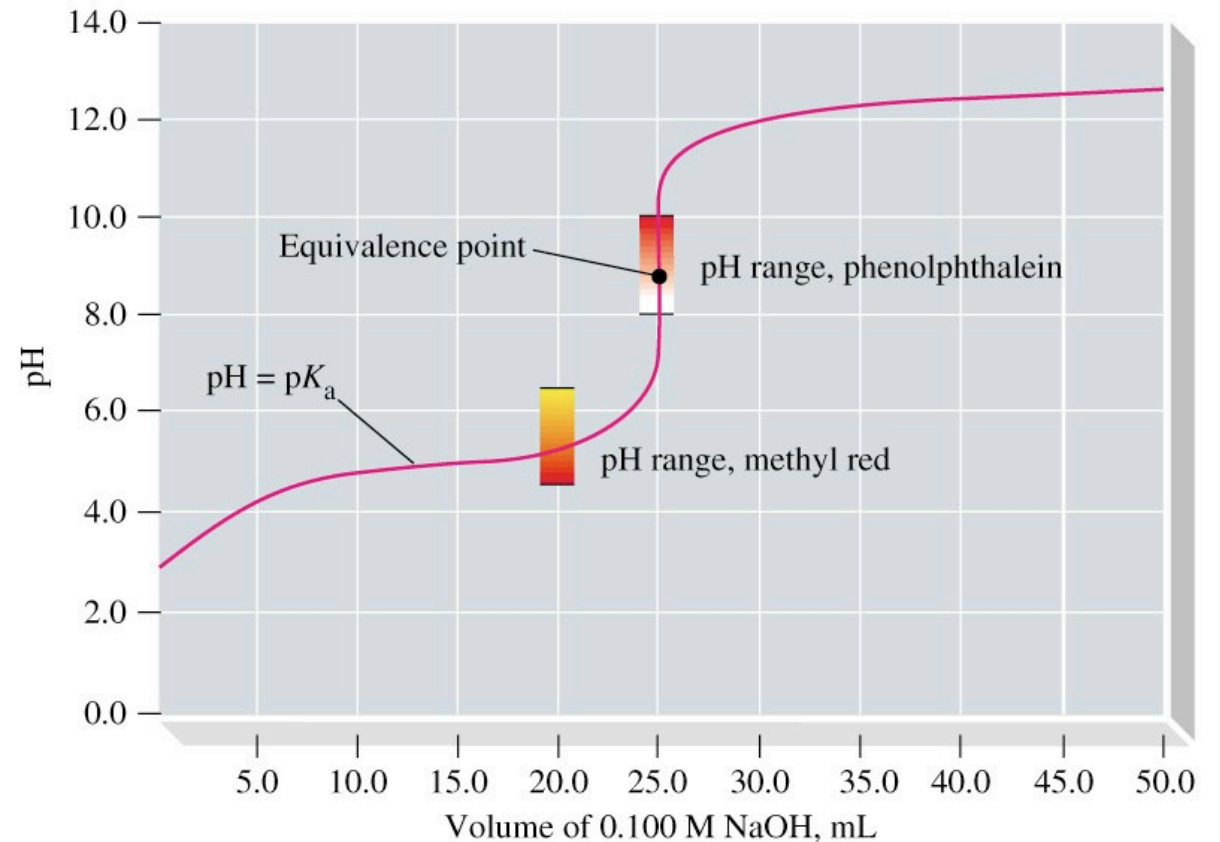
Indicateurs pour titrations acide fort/base forte

Le bleu de bromothymol est l'indicateur idéal, car son pK_a correspond au pH au point d'équivalence. La phénophtaléine et le bleu de bromophénol seraient ici aussi adéquats car leur zone de virage est compris dans la partie abrupte de la courbe contrairement au violet de méthyle (pH trop bas) et à l'alizarine jaune (pH trop haut).



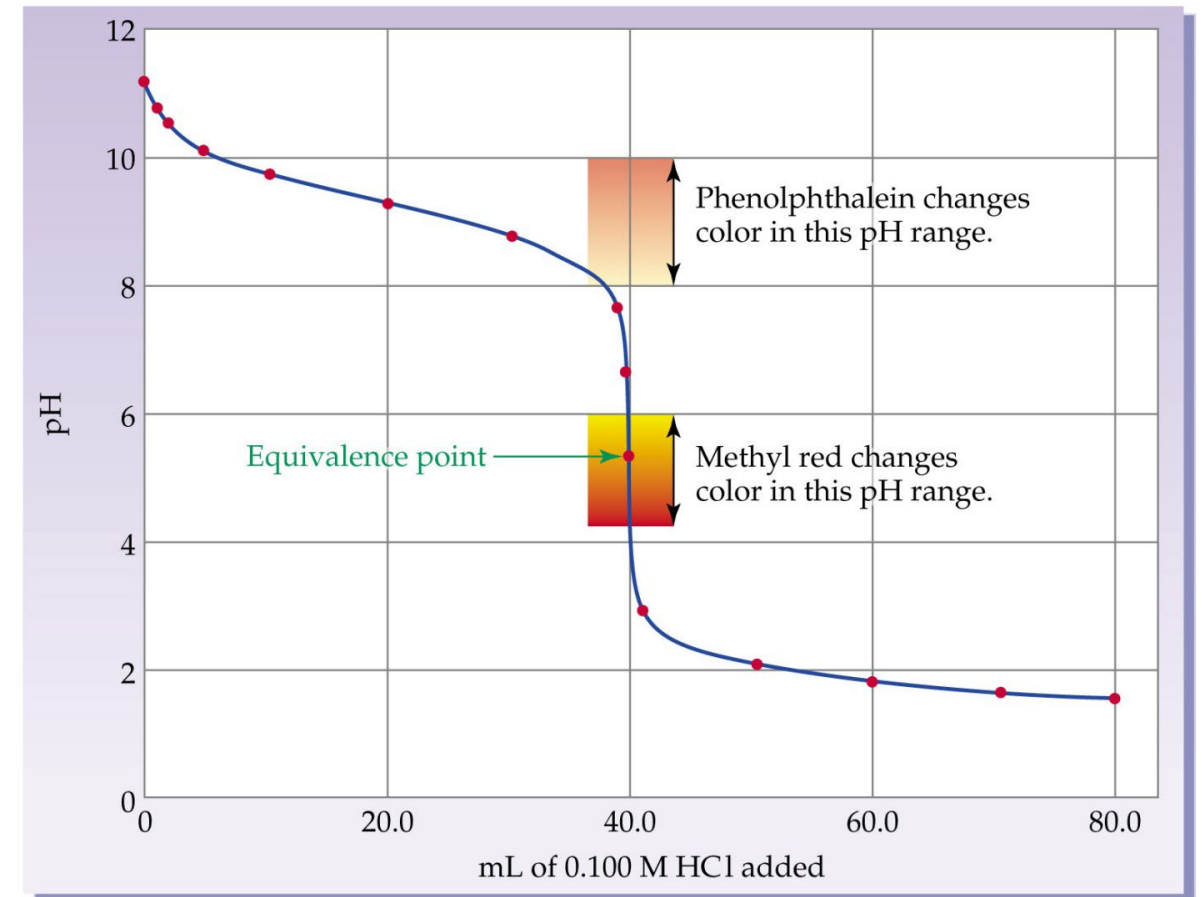
Indicateurs pour titrations acide faible par base forte

Le pK_a de l'indicateur doit être au-dessus de 7. Ici la phénophtaléine est l'indicateur idéal.



Indicateurs pour titrations base faible par acide fort

Le pK_a de l'indicateur doit être en-dessous de 7. Ici le méthyl orange est l'indicateur idéal.




Devoir

Preparer exercice 1 pour
Tetraborate

▼ LSE2_BETA

Salle pour la theorie VS-ENP.19.NRS04

 Gravimetrie V2b PDF

 LeChatelier V2b PDF

 Exercises Titrages PDF

Titration semaine 10 + 11

Aujourd'hui : Calibration 0,1 mol L⁻¹ solution de NaOH

Semaine prochaine :

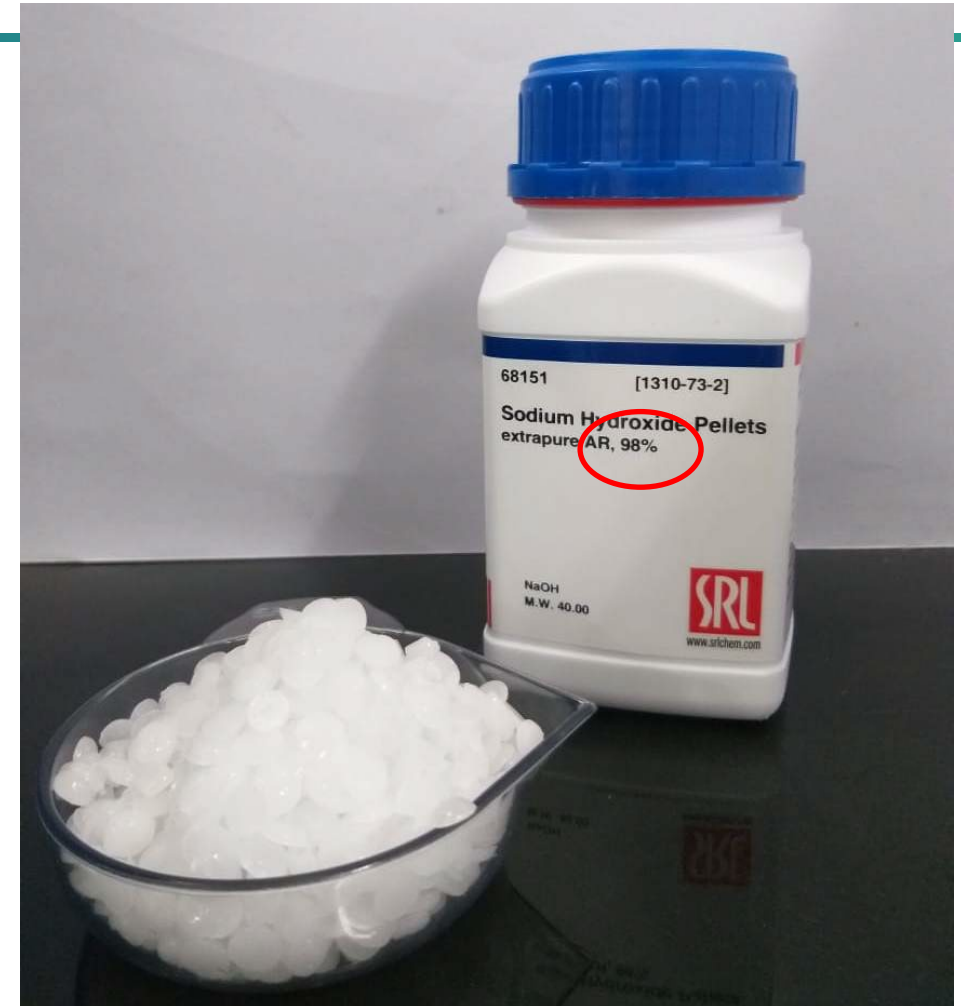
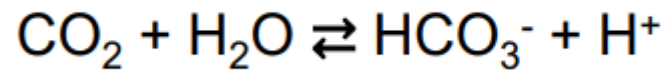
- Détermination de la teneur en acide acétique du vinaigre
- teneur en eau de la solution de tétraborate avec vos solutions de NaOH

Pourquoi calibrer?

Sodium Hydroxyde n'est pas pure,
normalement on achète 98-99% pure.

Sodium Hydroxyde est hygroscopique

CO₂ est dissous dans l'eau déminéralisé.



Substance étalon pour la calibration

Hydrogénophthalate de potassium

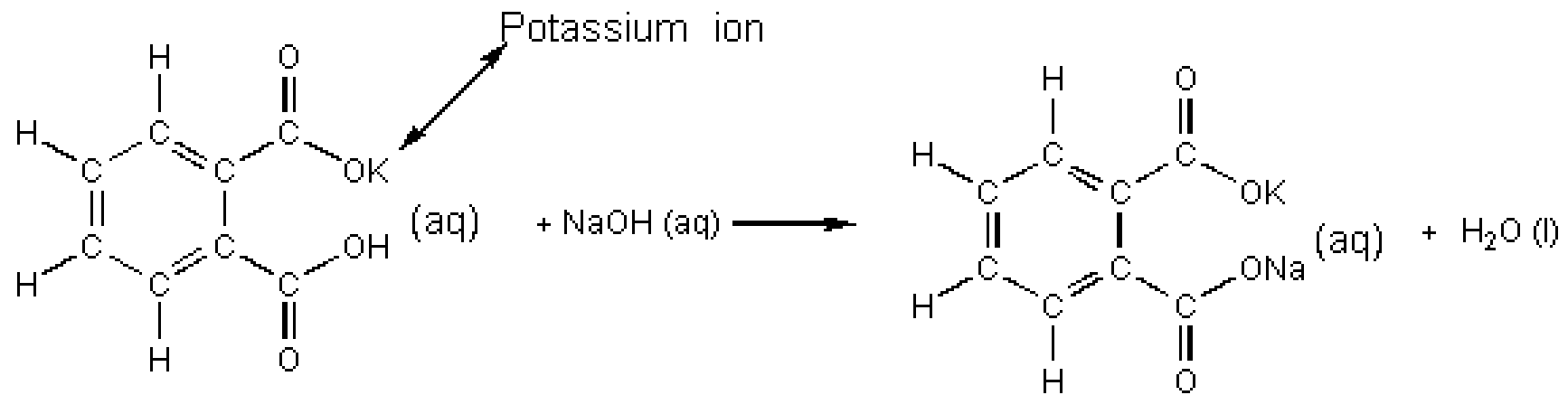


Figure 1. Neutralization reaction of potassium hydrogen phthalate with sodium hydroxide forming sodium potassium phthalate and water.