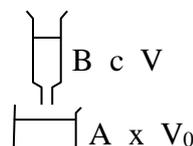
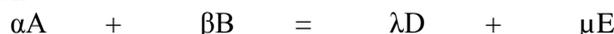


## Quelques rappels sur les titrages

Lorsque l'on effectue un titrage en chimie, il y a quasiment toujours une réaction « prépondérante » : celle qui est la principale responsable des évolutions des différentes concentrations. C'est elle que l'on nomme « la réaction de titrage ». Sa constante est en général tellement grande devant 1 que l'on peut considérer que la réaction est quasiment totale.

Comment l'identifier ? il s'agit de celle qui a la plus grande constante de réaction  $K^\circ$  (et mettant en jeu des espèces en concentrations initiales non négligeables). En pratique : celle qui a comme réactif le plus fort des acides ( $pK_a$  le plus faible) et la plus forte des bases ( $pK_a$  le plus grand ou  $pK_b$  le plus faible), ou bien le plus fort des oxydants ( $E^\circ$  le plus élevé) et le plus fort des réducteurs ( $E^\circ$  le plus petit).

Nous noterons la réaction :

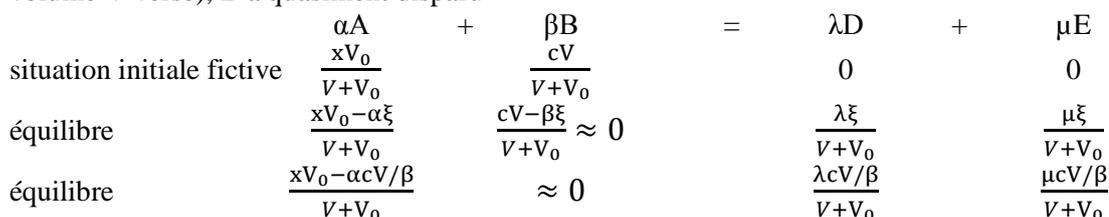


Supposons que A soit dans le bécher, avec une concentration initiale  $x$  inconnue, et un volume initial  $V_0$ , et que B soit dans la burette, avec une concentration initiale  $c$ . Notons  $V$  le volume versé depuis la burette dans le bécher. Notons  $V_e$  la valeur de  $V$  à l'équivalence.

Pour connaître les concentrations dans le bécher lorsque la burette indique un volume global versé  $V$ , il faut faire un bilan de matière. Pour chaque volume  $V$  versé, on peut toujours imaginer une situation initiale fictive, pour laquelle toutes les molécules (ou ions) A initialement présentes dans le bécher sont encore sous forme A, et toutes les molécules (ou ions) B qui sont descendues dans le bécher depuis la burette, sont encore sous forme B. Ce n'est bien sûr pas la réalité : quand on fait passer  $V$  de 12 mL à 12,5 mL, les molécules de B qui étaient présentes dans les 12 premiers mL ont déjà réagi depuis longtemps. Mais la situation initiale fictive permet de simplifier l'étude quantitative. Dans cette situation initiale fictive, D et E ne sont pas présents (sauf si l'un des deux est le solvant).

### 1°) Calculs des concentrations pour un **volume versé inférieur à celui de l'équivalence** : $V < V_e$ .

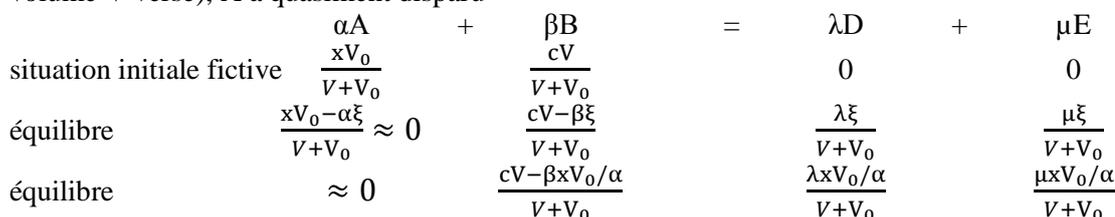
Avant l'équivalence, A est en excès par rapport à B. Puisque la réaction est quasi-totale, à l'équilibre (pour un volume  $V$  versé), B a quasiment disparu



Bien entendu, la concentration en B à l'équilibre n'est pas tout à fait nulle. Elle peut se calculer à l'aide des autres concentrations et d'une loi d'action de masse.

### 2°) Calculs des concentrations pour un **volume versé supérieur à celui de l'équivalence** : $V > V_e$ .

Après l'équivalence, A est en défaut par rapport à B. Puisque la réaction est quasi-totale, à l'équilibre (pour un volume  $V$  versé), A a quasiment disparu



Bien entendu, la concentration en A à l'équilibre n'est pas tout à fait nulle. Elle peut se calculer à l'aide des autres concentrations et d'une loi d'action de masse.

### 3°) Calcul de la concentration $x$ .

A l'équivalence, les réactif A et B sont introduits en proportions stoechiométriques, et disparaissent quasiment totalement tous les deux, d'où  $xV_0 - \alpha\xi \approx 0$  et  $cV_e - \beta\xi \approx 0$ . Ainsi, l'équation de dosage est  $\frac{xV_0}{\alpha} = \frac{cV_e}{\beta}$ , d'où

$$x = \frac{\alpha}{\beta} c \frac{V_e}{V_0}$$

**Remarque importante** : ne pas confondre « équivalence » et « équilibre ». Pour chaque volume  $V$  versé, la réaction conduit à un équilibre chimique. Mais seule la valeur  $V_e$  de  $V$  correspond à l'équivalence.