

## Sujet 5 : Titrage d'oxydoréduction / équivalence d'un titrage

### Introduction

- Les réactions d'**oxydoréduction**, fondées sur un **transfert d'électrons**, sont très utiles pour doser des espèces chimiques.
- Les **titrages redox** permettent de déterminer une concentration inconnue à partir d'une **réaction chimique stœchiométrique**.
- Le moment clé de l'expérience est le **point d'équivalence**, où les quantités de réactifs sont exactement celles nécessaires à la réaction complète.

**Problématique** : Comment fonctionne un titrage redox, comment repérer précisément l'équivalence, et comment exploiter cette information pour réaliser des dosages fiables et précis ?

### I. Le titrage d'oxydoréduction : un dosage fondé sur le transfert d'électrons

#### 1. Principe du titrage

- Un titrage consiste à faire réagir une espèce chimique de concentration inconnue (le **titré**) avec une autre de concentration connue (le **titrant**).
- L'ajout progressif du titrant permet de déterminer le **volume équivalent**, à partir duquel on peut **calculer la concentration du titré**. *(c'est l'objectif et le but du titrage !)*
- Un dosage par titrage est une méthode permettant de réaliser le dosage d'une espèce en solution (donc déterminer sa concentration inconnue) à l'aide d'une réaction chimique. On fait réagir l'espèce de concentration inconnue (appelée espèce titrée) avec une autre espèce (dite espèce titrante) dont on connaît la concentration. On peut alors remonter à la concentration initiale de l'espèce titrée lorsque l'on a versé exactement la bonne quantité d'espèce titrante pour atteindre l'équivalence *(dont on parlera en deuxième partie)*.
- L'objectif du titrage est donc de lier le volume de solution titrante utilisé à la concentration de la solution titrée par application de la stœchiométrie de la réaction.

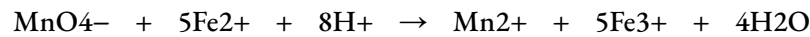
#### 2. Une réaction d'oxydoréduction

- Il s'agit d'une **réaction avec transfert d'électrons** entre deux couples oxydant/réducteur.
- Une **réaction d'oxydoréduction** implique un **transfert d'électrons** entre deux entités.
- Le **réducteur** perd des électrons (il s'oxyde), l'**oxydant** les capte (il se **réduit**).
- Cette complémentarité est modélisée sous forme de **couples rédox** :

**Ox/Red**

- Exemples :
  - $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
  - $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

- Exemple classique :



### 3. Conditions de validité d'un titrage

- La réaction doit être :
  - **totale** (avancement final maximal atteint),
  - **rapide** (pas d'attente entre deux gouttes),
  - et **unique** (pas de réaction concurrente).
  - Si une au moins de ces conditions n'est pas respectée, alors le titrage n'est pas la bonne méthode. Il faut alors en privilégier une autre *cf Distillation, spectrophotométrie etc*

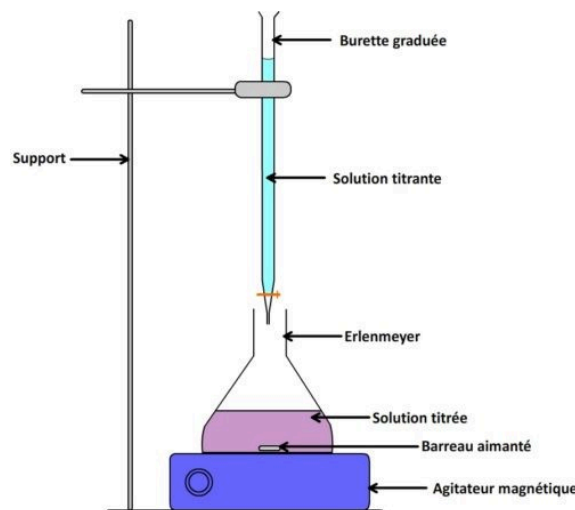
## II. L'équivalence : point clé du titrage et base du calcul de concentration

### 1. Définition chimique de l'équivalence

- L'équivalence du titrage est le moment du titrage, c'est-à-dire l'état initial du système Réactionnel pour lequel :
  - On a introduit les réactifs titrant et titré dans les proportions stœchiométriques de la réaction de support du titrage
  - Il y a changement de réactif limitant, ce qui s'accompagne d'une modification observable des propriétés du système réactionnel (couleur, pH *etc*)

### 2. Détection expérimentale

- Si le titrant est coloré : la couleur persiste après l'équivalence (exemple : le violet du permanganate).
- Le suivi de la réaction, et donc la **détermination du volume équivalent** peut se faire de différentes manières : colorimétrique, pH-métrie ou encore conductimétrique.



### 3. Exploitation : calcul de la concentration

En utilisant les données, on peut en déduire :

#### Equivalence d'un titrage

L'équivalence d'un titrage est le moment où les réactifs (espèces titrée et titrante) ont été introduits en proportions stoechiométriques.

On a alors :

$$\begin{aligned}\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} &\iff \frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_E}{b} \\ &\iff C_A = \frac{a}{b} \frac{C_B V_E}{V_A}\end{aligned}$$

- Précisions sur le titrage colorimétrique :
- Afin de suivre l'évolution de la réaction de titrage, et de pouvoir déterminer expérimentalement que l'équivalence du titrage a été atteinte, on peut utiliser un suivi colorimétrique. Le suivi colorimétrique est basé sur le fait que la solution titrée subit un changement de couleur au moment de l'équivalence.
- Ce changement de couleur peut être dû au fait que le réactif titré ou le réactif titrant sont colorés, ou bien dû à l'utilisation d'un indicateur coloré.
- Les indicateurs colorés sont des espèces colorées que l'on va ajouter à la solution titrante en très faible quantité, et qui ont la propriété de faire changer la couleur de la solution en fonction de l'évolution d'un certain paramètre du milieu comme le pH ou encore le potentiel électrochimique. (Hors-programme)

## III. Précision, limites expérimentales et analyse critique du titrage

### 1. Sensibilité au repérage de l'équivalence

- Si le changement de couleur est progressif, le repérage est plus difficile.
- En cas de virage net, le repérage est plus précis → méthode visuelle acceptable.
- Pour une meilleure précision, on utilise la **potentiométrie**.

### 2. Sources d'erreur potentielles

- Mauvaise lecture de volume (burette),
- Réaction secondaire ou parasite,
- Mauvais rinçage des instruments,
- Concentration du titrant mal connue.

### 3. Incertitudes et précisions

- L'incertitude sur le volume équivalent est souvent la principale source d'erreur.

- Le **nombre de chiffres significatifs** dans le résultat dépend de la précision de la burette.
- Répéter plusieurs fois l'expérience permet d'avoir une moyenne plus fiable.

Exemples de limites à commenter à l'oral : le choix du couple redox, le pH du milieu (important pour certains couples), la température (qui peut influencer la cinétique de réaction), etc.

## **Conclusion**

Le titrage par oxydoréduction repose sur une réaction rédox rapide et totale, qui permet d'atteindre un point d'équivalence mesurable. Ce point, une fois détecté, permet de remonter à la concentration inconnue du titré par un calcul stœchiométrique rigoureux.

Cette méthode, très utilisée en laboratoire et en industrie, allie rigueur chimique, simplicité de mise en œuvre et bonne précision, à condition de bien maîtriser les outils et les conditions expérimentales.