

Titrage colorimétrique

Cours de sciences physiques - niveau 1re

*Combien y a-t-il d'acide éthanoïque dans une bouteille de vinaigre, de vitamine C dans un comprimé, de fer dans un minerai ? Pour répondre, le chimiste n'a pas besoin de peser chaque molécule : il fait réagir l'espèce à connaître avec une espèce de concentration connue et il repère, à l'œil, le moment précis où la première est épuisée. Ce **titrage colorimétrique** est l'une des techniques de dosage les plus utilisées au laboratoire.*

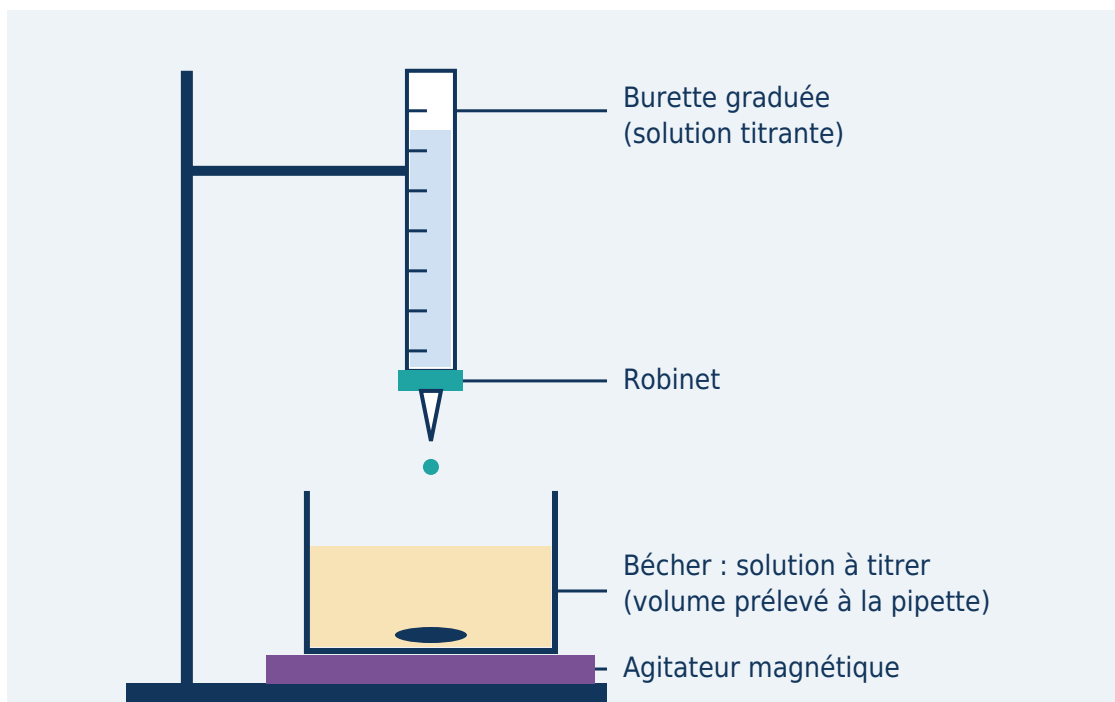
Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Le titrage colorimétrique : principe et vocabulaire

Doser une espèce chimique, c'est déterminer sa concentration (ou sa quantité de matière) dans une solution. On distingue les dosages **par étalonnage**, qui comparent une grandeur mesurée (absorbance, conductivité) à celle de solutions connues, et les dosages **par titrage**, qui reposent sur une transformation chimique. Dans un titrage, l'échantillon est détruit : on parle de dosage destructif.

DÉFINITION

Un **titrage** consiste à faire réagir l'espèce dosée, appelée **espèce titrée** (volume V_A prélevé, concentration C_A inconnue), avec une espèce de concentration connue C_T , l'**espèce titrante**, versée progressivement à la burette. La transformation utilisée est la **réaction support du titrage**.



Montage de titrage : le titrant est versé goutte à goutte dans le bécher agité par le barreau aimanté.

La réaction support et ses conditions

Toutes les transformations ne conviennent pas pour un titrage. La réaction support doit être :

- **rapide** : le titrant versé réagit immédiatement, sinon on ne sait pas quand s'arrêter ;
- **totale** : le réactif limitant disparaît complètement, ce qui rend l'équivalence nette ;
- **unique** (ou sélective) : l'espèce titrée ne participe qu'à cette réaction, sans réaction parasite qui fausserait le bilan.

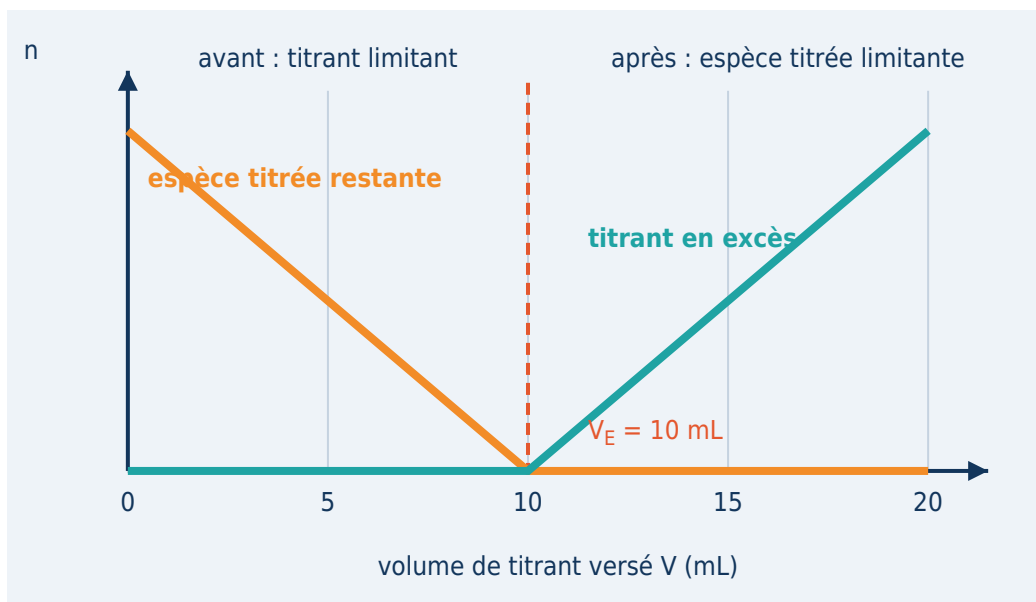
Les réactions d'oxydo-réduction et les réactions acido-basiques sont souvent de bons candidats. Exemple classique : le titrage des ions fer (II) par les ions permanganate, d'équation $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

L'équivalence et la relation de titrage

DÉFINITION

À l'**équivalence**, les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de l'équation de la réaction support : l'espèce titrée et l'espèce titrante sont toutes deux entièrement consommées. Le volume de titrant versé à ce moment est le **volume équivalent** V_E .

Avant l'équivalence, le réactif limitant est le titrant : chaque goutte versée est consommée et l'espèce titrée est en excès. Après l'équivalence, c'est l'espèce titrée qui est limitante et le titrant s'accumule dans le bécher. L'équivalence correspond donc à un **changement de réactif limitant**.



Quantités de matière présentes dans le bécher : à $V = V_E$, l'espèce titrée et le titrant ont tous deux disparu.

FORMULE À RETENIR

Pour une réaction support $a A + b B \rightarrow \text{produits}$ (A titrée, B titrante), à l'équivalence :

$$n_{A,\text{initial}} \div a = n_{B,\text{versé}} \div b \quad \text{soit} \quad C_A \times V_A \div a = C_T \times V_E \div b$$

C en mol/L, V en L (ou les deux volumes dans la même unité), n en mol.

APPLICATION NUMÉRIQUE

On titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'équivalence est obtenue pour $V_E = 12,4 \text{ mL}$.

Quantité de titrant versé : $n(\text{MnO}_4^-) = C_T \times V_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4 \times 10^{-3} = 2,48 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

D'après l'équation, $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{MnO}_4^-) = 1,24 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Concentration : $C_A = n(\text{Fe}^{2+}) \div V_A = 1,24 \times 10^{-3} \div 20,0 \times 10^{-3} = \mathbf{6,20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$.

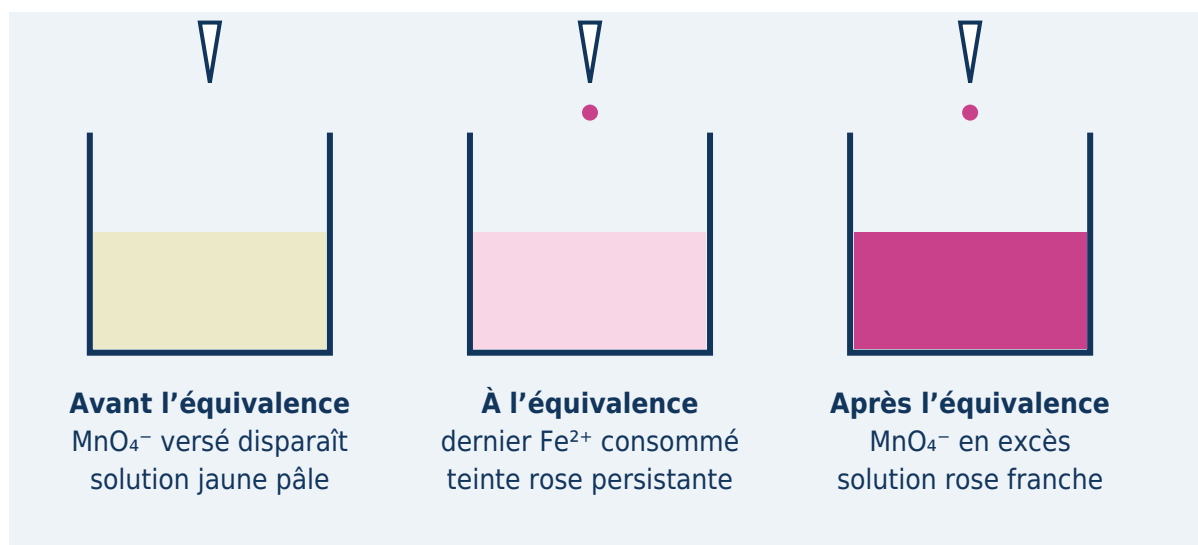
Repérer l'équivalence par un changement de couleur

Le titrage est dit **colorimétrique** lorsque l'équivalence se repère à un changement de couleur du mélange. Trois situations se rencontrent.

- **Une espèce du système est colorée** : les ions permanganate sont violets, les ions Mn^{2+} presque incolores. Tant que le titrant est consommé, la solution reste incolore ; la première goutte en excès la teinte en rose persistant. Le titrant joue lui-même le rôle d'indicateur : on parle d'**auto-indication**.
- **On ajoute un indicateur coloré** : la phénolphtaléine, incolore en milieu acide et rose en milieu basique, signale la fin d'un titrage acide-base ; l'empois d'amidon

devient bleu-noir en présence de diiode.

- **La couleur d'un produit disparaît** : le diiode, brun en solution, est consommé par les ions thiosulfate et la solution se décolore.



Auto-indication du permanganate : la première goutte en excès colore durablement la solution.

MÉTHODE

On commence par un **titrage rapide** (ajouts de 1 mL) pour encadrer V_E , puis on fait un ou plusieurs **titrages précis** : ajout rapide jusqu'à environ 1 mL avant l'équivalence, puis goutte à goutte. La goutte de la dernière apparition de la couleur donne V_E .

Exploiter les résultats et estimer l'incertitude

Une mesure n'a de sens que si on sait quelle confiance lui accorder. Le volume équivalent est lu à la burette graduée en 0,1 mL : l'incertitude de lecture est de l'ordre de 0,05 mL, et une goutte représente environ 0,05 mL. On répète le titrage plusieurs fois : si les volumes obtenus sont **concordants** (écart d'au plus 0,2 mL), on calcule leur moyenne $\bar{V}_E$ et l'écart-type s des mesures. L'incertitude-type sur la moyenne de N mesures vaut $u(V_E) = s \div \sqrt{N}$.

PROPRIÉTÉ

Pour comparer un résultat C_{exp} à une valeur de référence $C_{\text{réf}}$, on calcule l'**écart relatif** $|C_{\text{exp}} - C_{\text{réf}}| \div C_{\text{réf}}$ ou l'**écart normalisé** $z = |C_{\text{exp}} - C_{\text{réf}}| \div u(C)$. Le résultat est considéré comme **compatible** avec la référence si $z < 2$.

On exprime le résultat avec un nombre de chiffres significatifs cohérent : celui de la donnée la moins précise. Avec $V_E = 12,4$ mL (3 chiffres significatifs), on ne garde que 3 chiffres sur la concentration.

ERREUR FRÉQUENTE

Oublier les coefficients stœchiométriques : dans le titrage des ions fer (II), $n(\text{Fe}^{2+})$ vaut

Fiche en ligne : sciences-physiques-pdf.fr/titrage-colorimetrique-cours-sciences-premiere/ · Cours, exercices, TP et contrôles corrigés de sciences physiques sur sciences-physiques-pdf.fr · page 4/5

5 fois $n(\text{MnO}_4^-)$ et non $n(\text{MnO}_4)$. Autre piège : mélanger des millilitres et des litres dans la relation $C \times V$. Enfin, la solution à titrer est mesurée avec une **pipette jaugée**, jamais avec une éprouvette.

L'essentiel à retenir

- Un titrage détermine une concentration grâce à une réaction support rapide, totale et unique.
- La solution titrante est dans la burette ; la solution titrée, de volume V_A exact, est dans le bécher.
- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $n_A/a = n_B/b$.
- Le volume équivalent V_E se repère par un changement de couleur (auto-indication ou indicateur coloré).
- Titrage rapide d'abord, puis titrages précis goutte à goutte ; on répète pour estimer l'incertitude.
- On compare à une référence par l'écart relatif ou l'écart normalisé (compatible si $z < 2$).