

Fiche de cours Titrages colorimétriques

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 PRINCIPE D'UN TITRAGE

Définition. **Titrer** une espèce, c'est déterminer sa quantité de matière, donc sa concentration, en la faisant réagir avec une espèce de concentration connue. L'espèce dont on cherche la concentration est le **réactif titré**; celle que l'on ajoute progressivement est le **réactif titrant**.

Notation. La **prise d'essai** est le volume V_0 de solution titrée, prélevé à la **pipette jaugée** et introduit dans l'erlenmeyer; la solution titrante, de concentration c_T connue, est versée à la **burette graduée**; V_E est le volume versé à l'équivalence.

Propriété — réaction support. la réaction utilisée doit être **rapide, totale et unique** (le titrant ne réagit qu'avec l'espèce titrée). En Première, c'est une réaction d'oxydoréduction.

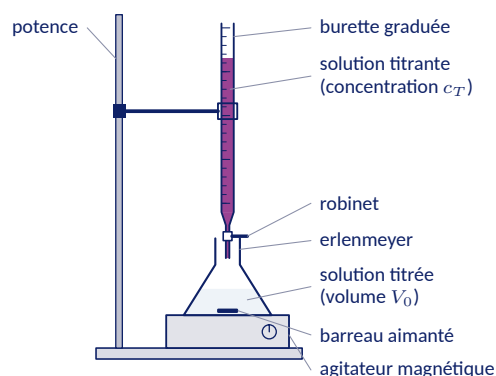


Figure 1 — Montage d'un titrage colorimétrique

Méthode — réaliser le titrage. rincer la burette avec la solution titrante, puis ajuster le zéro; rincer la pipette jaugée avec la solution titrée, prélever V_0 et l'introduire dans l'erlenmeyer avec le barreau aimanté (ajouter, si le protocole le prévoit, l'acide et l'indicateur); verser rapidement jusqu'au voisinage de l'équivalence, puis *goutte à goutte*; lire V_E au bas du ménisque; recommencer le titrage pour vérifier la valeur obtenue.

2 L'ÉQUIVALENCE

Définition. L'**équivalence** est l'instant du titrage où les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. Elle correspond au **changement de réactif limitant** :

- avant l'équivalence ($V < V_E$), le réactif *titrant* est limitant : il est entièrement consommé dès qu'il est versé, et il reste du réactif titré;
- après l'équivalence ($V > V_E$), le réactif *titré* est limitant : il a totalement disparu et le titrant s'accumule dans l'erlenmeyer.

Propriété — relation à l'équivalence. pour une réaction support d'équation $a A + b B \longrightarrow$ produits, où A est titré et B titrant :

$$\frac{n_{A,0}}{a} = \frac{n_{B,E}}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{c V_0}{a} = \frac{c_T V_E}{b} \quad \text{d'où} \quad c = \frac{a}{b} \times \frac{c_T V_E}{V_0}.$$

Méthode — établir la relation. dresser le tableau d'avancement à l'équivalence : les deux réactifs y sont *simultanément* épuisés, donc $n_{A,0} - a x_E = 0$ et $n_{B,E} - b x_E = 0$; éliminer x_E entre les deux égalités.

3 REPÉRER L'ÉQUIVALENCE À L'ŒIL

Propriété. Dans un titrage **colorimétrique**, l'équivalence est repérée par un **changement de couleur persistant** du contenu de l'erlenmeyer, provoqué par la disparition ou l'apparition d'une espèce colorée. On verse goutte à goutte au voisinage de V_E .

Remarque. Si aucune espèce n'est colorée, on ajoute un **indicateur** : l'**empois d'amidon** prend une teinte bleu foncé en présence de diiode; sa décoloration signale la disparition de I_2 .

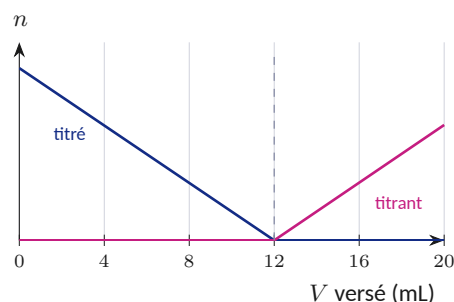


Figure 2 — Le réactif titré disparaît progressivement et s'annule en V_E ; le réactif titrant ne s'accumule qu'au-delà de V_E .

■ DONNÉES — Deux titrages de référence

- Ions permanganate versés dans une solution d'ions fer(II) : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Avant V_E , les ions MnO_4^- violets sont consommés et la solution reste pratiquement incolore (les ions Fe^{3+} formés ne donnent qu'une teinte jaune très pâle) ; à V_E , la première goutte en excès donne une teinte *rose persistante*.
- Ions thiosulfate versés dans une solution de diiode : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. La couleur brune du diiode disparaît à l'équivalence (ou le bleu de l'empois d'amidon).

4 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Légender le montage d'un titrage ; distinguer réactif titré et réactif titrant, et choisir la verrerie (pipette jaugée, burette).
- Écrire l'équation de la réaction support à partir des deux couples et justifier qu'elle convient.
- Établir la relation à l'équivalence à l'aide d'un tableau d'avancement, puis l'exploiter pour calculer une concentration.
- Expliquer le changement de couleur observé à l'équivalence et décrire l'évolution des quantités de matière au cours du titrage.
- En déduire une masse, une concentration en masse ou un pourcentage massique, et comparer à une valeur de référence (étiquette) par un écart relatif.

5 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — titrage du diiode par les ions thiosulfate

On titre $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium à $c_T = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; l'équivalence est repérée à $V_E = 12,4 \text{ mL}$. Ici $a = 1$ et $b = 2$, donc

$$c = \frac{1}{2} \times \frac{c_T V_E}{V_0} = \frac{1}{2} \times \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 12,4}{10,0} = 6,20 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

★ EXEMPLE — titrage des ions fer(II) par les ions permanganate

$V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ions Fe^{2+} acidifiée sont titrés par $c_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions MnO_4^- ; $V_E = 14,6 \text{ mL}$. Ici $a = 5$ (Fe) et $b = 1$ (Mn) :

$$c = 5 \times \frac{c_T V_E}{V_0} = 5 \times \frac{2,00 \times 10^{-2} \times 14,6}{20,0} = 7,30 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

★ EXEMPLE — du titrage au pourcentage massique

La solution précédente provenait d'un échantillon de produit anti-mousse pour gazon (sulfate de fer(II)) de masse $m_{\text{éch}} = 2,00 \text{ g}$, dissous dans une fiole jaugée de $100,0 \text{ mL}$. La quantité de fer vaut $n = cV = 7,30 \times 10^{-2} \times 0,1000 = 7,30 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $m = nM(\text{Fe}) = 7,30 \times 10^{-3} \times 55,8 = 0,407 \text{ g}$. Le pourcentage massique en fer est donc (sans arrondir m dans le calcul)

$$P = \frac{m}{m_{\text{éch}}} = \frac{0,4073}{2,00} = 20,4 \text{ \%}.$$

✗ PIÈGES

- Confondre V_0 (prise d'essai, connue et fixe) et V_E (volume versé à l'équivalence, lu sur la burette) : les deux interviennent dans la relation à l'équivalence.
- Écrire $cV_0 = c_T V_E$ sans tenir compte des nombres stœchiométriques : cette égalité n'est vraie que si $a = b$.
- Dire qu'à l'équivalence « les réactifs sont en quantités égales » : ils sont dans les *proportions stœchiométriques*.
- Prélever la prise d'essai à l'éprouvette graduée : seule la pipette jaugée donne la précision nécessaire.
- Oublier de remonter à la solution initiale (dilution, volume de la fiole) avant de conclure sur une masse ou un pourcentage massique.