

Chap XIII : Titrage colorimétrique

I- Introduction : titrage ou dosage ?

Le dosage consiste à déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique en solution.

Pour cela il existe plusieurs méthodes :

- le titrage par colorimétrie ;
- le dosage par étalonnage ;
- le titrage par mesure d'une grandeur physique.

Le terme « dosage » désigne l'ensemble des méthodes qui ont pour objectif de déterminer la concentration d'une espèce chimique.

Un titrage est une technique de dosage qui permet de trouver la quantité de matière présente dans un milieu, c'est à dire la concentration inconnue d'une espèce chimique, en réalisant une réaction avec un autre réactif, dont un paramètre physique mesurable changera lors de la disparition complète d'un des réactifs. Le paramètre observable peut être la couleur, un potentiel électrique ou la conductivité électrique du milieu réactionnel. Cependant, le titrage fait intervenir une réaction chimique qui détruit l'échantillon, contrairement au dosage par étalonnage.

Un **titrage**, ou dosage par titrage, consiste donc à **déterminer, à l'aide d'une réaction, la concentration d'une espèce chimique dans une solution ou sa quantité de matière dans un certain volume de solution.**

Remarque :

Le dosage par étalonnage d'une espèce chimique colorée a été étudié dans le chapitre I, paragraphe III en utilisant la loi de Beer-Lambert travaillée au cours du TP 2.

II- Principe du titrage par colorimétrie

1- mise en œuvre :

La solution à analyser est nommée **solution titrée**. Elle contient l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration ou la quantité de matière, nommée **espèce titrée** ou **réactif titré**.

Cette espèce va réagir avec une autre espèce chimique, nommée **espèce titrante** ou **réactif titrant**, présente dans une **solution titrante** dont on **connaît parfaitement la concentration**.

La mise en présence du réactif titrant et du réactif titré donne lieu à la **réaction support du titrage**, qui doit être totale et rapide.

La solution titrante est progressivement apportée, à l'aide d'une **burette graduée** (fig. 1), au mélange réactionnel dans lequel a été introduit un volume précis de solution titrée.

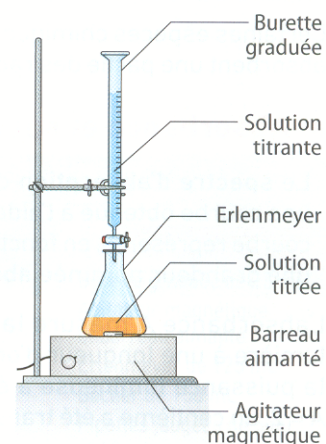
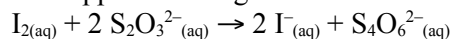


Fig. 1 : état initial du montage de titrage

Exemple :

On titre une solution de diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

La réaction support de titrage est :



La solution titrée est la solution de diiode, la solution titrante est la solution de thiosulfate de sodium.

Le réactif titré est le diiode I_2 , le réactif titrant est l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Remarques :

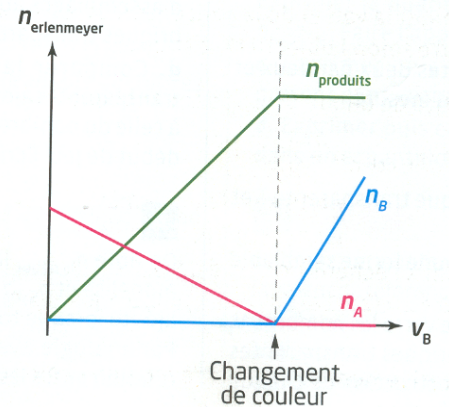
- Pour un titrage par colorimétrie, on peut utiliser un erlenmeyer vu qu'aucun instrument de mesure n'est nécessaire (voir fig.1)
- Les dosages se font à la goutte près. Il est donc recommandé d'effectuer un premier dosage rapide de manière à situer approximativement le volume de solution titrante versé à l'équivalence. Le deuxième dosage se fera alors lentement et précisément (goutte à goutte) lorsqu'on sera proche de ce volume à l'équivalence.

2- évolution des quantités de réactifs et de produits :

Au début du titrage, le réactif titré (**noté A** sur le schéma) est présent dans le mélange réactionnel et le réactif titrant (**noté B** sur le schéma) ne s'y trouve pas. Lors de l'ajout de solution titrante, le réactif titré est progressivement consommé. Le réactif titrant, sitôt apporté, est consommé.

Lorsqu'on a apporté juste assez de réactif titrant pour consommer tout le réactif titré initialement présent, ni l'un, ni l'autre ne sont présents. Cet état précis du titrage est nommé **équivalence** du titrage.

Si l'on continue d'ajouter du réactif titrant après l'équivalence, la réaction de titrage ne peut plus se produire puisque le réactif titré n'est plus présent. Le réactif titrant est alors apporté en excès.



Définitions de l'équivalence :

À l'équivalence, le **réactif titrant et le réactif titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques** de la réaction support du titrage.

Avant l'équivalence, le réactif limitant de cette réaction est le réactif titrant; après l'équivalence, c'est le réactif titré.

L'équivalence est donc l'état du titrage où le **réactif limitant de la réaction change**.

Exemple :

Dans l'exemple du titrage ci-dessus : avant l'équivalence, c'est l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ qui est le réactif limitant ; après l'équivalence c'est le diiode I_2 . A l'équivalence, l'ion thiosulfate et le diiode ont été apportés dans les proportions stœchiométriques.

Le **volume équivalent** du titrage, souvent noté V_{eq} est le volume de solution titrante apporté à l'équivalence.

III- Exploitation du titrage colorimétrique

1- Repérage de l'équivalence du titrage :

Il existe plusieurs méthodes de détermination du volume équivalent.

En Première, nous ne traiterons que les deux cas suivants :

• Cas où le réactif titré est la seule espèce chimique colorée :

Avant l'équivalence, la coloration du mélange réactionnel disparaît progressivement lors de l'ajout de solution titrante. L'équivalence est atteinte lorsque la **coloration a entièrement disparu**.

• Cas où le réactif titrant est la seule espèce chimique colorée :

Avant l'équivalence, l'ajout de la solution titrante colorée n'apporte pas de couleur au mélange réactionnel, car le réactif titrant est consommé immédiatement après ajout. À la goutte où sa coloration ne disparaît pas, on atteint l'équivalence (on la dépasse même, d'une goutte maximum). On dit que l'équivalence est atteinte à la **persistance de la couleur** du réactif titrant dans le mélange réactionnel.

Exemple :

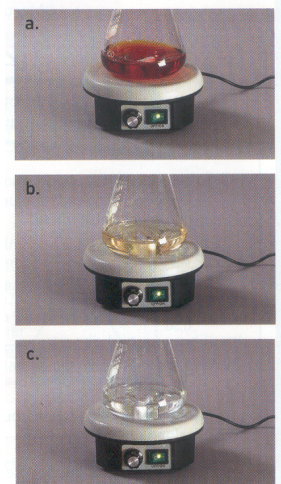
Dans l'exemple précédent, le diiode, réactif titré, étant la seule espèce colorée, l'équivalence est repérée à la disparition de la couleur jaune (fig. 2).

- a- au début du titrage ;
- b- juste avant l'équivalence ;
- c- à l'équivalence.

2- Relation entre les quantités de réactifs :

Les informations nécessaires à l'exploitation du titrage sont :

- les réactifs titré et titrant, l'équation de la réaction support du titrage ;
- le volume V_A de solution titrée apporté initialement ;
- la concentration C_B de la solution titrante ;
- le volume équivalent du titrage V_{eq} .



Méthode pour obtenir la quantité de matière n_1 de réactif titré :① Calculer la quantité de matière de réactif titrant apportée à l'équivalence, $n_B = C_B \cdot V_{\text{eq}}$.② En étudiant la stœchiométrie de la réaction support du titrage, en déduire la quantité de matière n_1 de réactif titréinitialement présente : $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$

On peut utiliser un tableau d'avancement à l'équivalence afin d'obtenir la relation entre les quantités de matière apportées à l'équivalence.

On en déduit ensuite la concentration $C_A = \frac{n_A}{V_A}$ de la solution titrée.

Exemple :

Dans l'exemple du titrage précédent, la réaction support du titrage est : $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-(aq)} \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-(aq)}$

Si la quantité de matière de réactif titrant $S_2O_3^{2-}$ apportée à l'équivalence est $n_B = C_B \cdot V_{\text{eq}}$ alors vu la stœchiométrie de la réaction, cette quantité de matière est le double de celle de diiode initialement présente.

La quantité de matière de diiode initiale est donc $n_A = \frac{n_B}{2}$ soit $n_A = \frac{C_B \cdot V_{\text{eq}}}{2}$

Cela se retrouve à l'aide du tableau d'avancement partiel suivant :

A l'équivalence :		$I_{2(aq)}$	+	$2 S_2O_3^{2-(aq)}$	\rightarrow	...
avancement	quantité de matière de ...	$I_{2(aq)}$		$S_2O_3^{2-(aq)}$		
0	... apportée à l'équivalence	$C_A \cdot V_A$		$C_B \cdot V_{\text{eq}}$		
x_{max}	... présente à l'équivalence	$C_A \cdot V_A - x_{\text{max}}$		$C_B \cdot V_{\text{eq}} - 2 x_{\text{max}}$		

La concentration de la solution titrée est donc $C_A = \frac{n_A}{V_A}$ soit $C_A = \frac{C_B \cdot V_{\text{eq}}}{2V_A}$

Remarque :

- voici une vidéo qui explique comment obtenir l'égalité entre les quantités de matière des réactifs :

<https://www.youtube.com/watch?v=bM6MxpASy9g>

- On peut à partir de l'égalité entre les quantités de matière des réactifs, directement écrire l'égalité entre les concentrations de solutions titré et titrante :

En effet, on a : $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$ d'où : $\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_{\text{eq}}}{b}$ soit : $C_A = \frac{a}{b} \frac{C_B \times V_{\text{eq}}}{V_A}$

Conseil : Ne pas retenir de « formule » mais refaire le raisonnement à chaque fois et bien rédiger.

3- Incertitudes de mesure :

La mise en œuvre d'un titrage est empreinte d'incertitudes de mesure liées :

- au matériel utilisé, ici, la verrerie de précision ;
- à la méthode, ici l'appréciation de la lecture des volumes et du changement de couleurs.

Afin de diminuer les incertitudes de mesure, le prélèvement d'un échantillon de solution titrée s'effectue avec une **pipette jaugée** à un ou deux traits. La **burette graduée** de 25 mL utilisée est le plus souvent graduée tous les 0,1 mL.

Pour limiter les erreurs, on peut aussi réaliser **deux titrages consécutifs**.

De même, afin d'améliorer la précision sur la valeur du volume versé à l'équivalence, **plusieurs mesures** peuvent être réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. La valeur la plus représentative correspond alors à la **valeur moyenne de cette série de mesures**.

Enfin, la prise en compte de l'écart-type expérimental permet de réaliser un **traitement statistique** de ces mesures afin d'estimer l'**incertitude-type** notée $u(V_{\text{eq}})$ et se rapprocher au plus près de la valeur attendue.

L'incertitude type sur une mesure x , notée $u(x)$ est donnée par la relation :

$u(x) = \frac{S_{n-1}}{\sqrt{n}}$ avec n le nombre de mesures effectuées et S_{n-1} l'écart type expérimental (parfois noté σ).