

## Titrages

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 avril 2020

*Merci à Solène Legrand, Vincent Wieczny et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.*

**Mots-clés** : titrage, équivalence, point de fin de titrage, titrage colorimétrique, titrage pH-métrique, titrage conductimétrique.

**Niveau** : L1

**Pré-requis** :

- Acido-basicité en solution aqueuse [L1]
- Conductivité ionique [L1]
- Notions de titrage (équivalence) [secondaire]
- pH-métrie [secondaire]
- Incertitudes de type A et de type B [L1]
- Utilisation de Regressi [secondaire - L1]

**Bibliographie** :

- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie* [Niveau : \*\* ]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 12 [Niveau : \* ]
- Cachau, *Des expériences de la famille acide-base* [Niveau : \* ]
- Définitions IUPAC de titrage (*titration*) [Niveau : \* ]

## Plan proposé

<b>I - La réaction de titrage</b>	<b>2</b>
A/ Les différents types de titrages . . . . .	2
B/ Conditions sur la réaction de titrage . . . . .	2
C/ Préparation d'un titrage . . . . .	3
<b>II - Détermination du point de fin de titrage</b>	<b>3</b>
A/ Point de fin de titrage . . . . .	3
B/ Titrage pH-métrique . . . . .	3
C/ Titrage colorimétrique . . . . .	6
D/ Titrage conductimétrique . . . . .	7
<b>III - Prise de recul</b>	<b>7</b>
A/ Les limites des méthodes de titrage . . . . .	8
B/ Incertitudes . . . . .	8

## Introduction pédagogique

Ce cours se situe juste après la séquence sur la chimie des solutions (traitant des réactions acido-basiques, d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation et de la conductivité ionique). Il permet aux élèves de développer une autonomie vis-à-vis des titrages et d'adopter un esprit critique quant aux résultats (incertitudes et limites de la méthode).

On considère comme exemple directeur une réaction acido-basique simple : le titrage de l'acide acétique par la soude. Les autres types de titrages seront vus en TP.

Cette leçon se situe entre le cours et le TP. On fait ainsi beaucoup appel aux logiciels qui pourront être utilisés au cours des manipulations.

### Difficultés :

- faire la différence entre titrage et dosage, entre équivalence et point de fin de titrage ;
- prendre du recul sur les résultats, bien que les élèves soient invités à le faire depuis le secondaire.

### Exemples de TP :

- Titrage potentiométrique du fer (II) par le permanganate de potassium ;
- Titrage de Mohr ;
- Titrage indirect de l'eau de Javel par iodométrie ;
- Titrage pH-métrique et conductimétrique de l'acide phosphorique.

## Introduction

Dans l'industrie, en particulier agroalimentaire, il est fondamental de pouvoir déterminer les concentrations de certains composés dans un produit, dans le cadre du contrôle qualité. Par exemple, il peut être intéressant de déterminer la concentration en acide acétique d'un vinaigre pour vérifier qu'elle est en accord avec ce qui est écrit sur l'étiquette et que le vinaigre n'a pas été frelaté. Pour cela, on peut recourir à des méthodes de titrage.

**Définition – Titrage** : détermination de la quantité d'un composé, à **titrer**, par ajout de petites quantités d'un autre composé **titrant** avec lequel il réagit.

**Remarque** – On confond souvent dosage et titrage. Le titrage est une méthode de dosage.

**Objectifs** – Comprendre et savoir reproduire la démarche pour réaliser un titrage.

Avoir du recul et savoir évaluer les incertitudes sur des résultats expérimentaux.

## I - La réaction de titrage

### A/ Les différents types de titrages

**Définition – Titrage direct** : l'espèce à titrer réagit directement avec l'espèce titrante.

*Exemple* : titrage de l'acide acétique par la soude  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

**Définition – Titrage indirect** : on fait réagir l'espèce à titrer avec une première espèce présente en excès. On titre le produit obtenu par une seconde espèce, par un titrage direct.

*Exemple* : titrage de l'eau de Javel par iodométrie

- $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

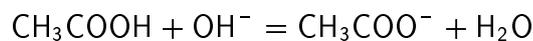
**Définition – Titrage en retour** : on fait réagir l'espèce à titrer avec une première espèce présente en excès, mais de concentration connue. On titre ensuite l'excès par une seconde espèce, par un titrage direct.

*Exemple* : titrage d'un ester

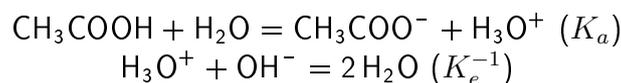
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

### B/ Conditions sur la réaction de titrage

**Exemple** – Titrage de l'acide acétique par la soude :



La réaction de titrage doit être **quantitative**. Ici, la réaction est la somme de demi-équations acido-basiques :



La constante thermodynamique associée vaut donc :

$$K = K_a \times \frac{1}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} \gg 1 \quad (1)$$

La réaction est bien quantitative.

Une réaction de titrage doit également être **rapide et unique**, c'est-à-dire que c'est la seule réaction pouvant influencer la grandeur mesurée qui a lieu.

## C/ Préparation d'un titrage

Connaissant la réaction de titrage et ayant une idée de la concentration de l'espèce à titrer, on peut établir le protocole du titrage.

On utilise généralement des burettes de 25 mL. On cherche alors à obtenir un volume équivalent  $V_{eq}$  compris entre 15 et 20 mL pour minimiser les incertitudes.

### I Exemple – Titrage de l'acide acétique contenu dans un vinaigre par la soude

On utilise alors la condition d'équivalence : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$c_{vin} V_0 = c_{NaOH} V_{eq} \quad (2)$$

On connaît précisément la concentration en soude :  $c_{NaOH} = 1,00 \text{ mol/L}$ , et une valeur approchée de la concentration en acide acétique dans le vinaigre :  $c_{vin} = 0,83 \text{ mol/L}$  (vinaire à 5°).

### I Application numérique – $V_0 = 20,5 \text{ mL}$ .

## II - Détermination du point de fin de titrage

### A/ Point de fin de titrage

On notera la différence entre l'équivalence et le **point de fin de titrage**.

**Définition – Equivalence** : point théorique où les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

**Point de fin de titrage** : point où une propriété physico-chimique de la solution est brutalement modifiée. Ce point dépend de la méthode de titrage utilisée.

On utilise ainsi souvent le terme "volume équivalent", de manière abusive. On devrait plutôt utiliser le terme "**volume de fin de titrage**". On définit alors l'**erreur de titrage** comme la différence entre le volume équivalent et le volume de fin de titrage. Si elle est négative, on parle de **titrage par excès** ; sinon, on parle de **titrage par défaut**. Cependant, il est difficile d'estimer l'erreur de titrage si l'on ne fait pas des études de métrologie approfondies.

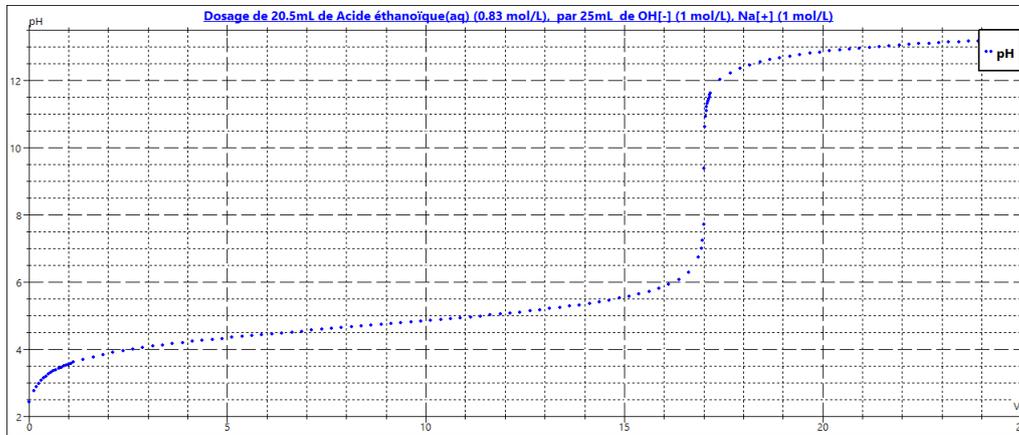
### B/ Titrage pH-métrique

**Définition – Titrage pH-métrique** : le titrage est suivi par mesure du pH de la solution titrante au fur et à mesure des ajouts.

Pour effectuer ce titrage, on utilise un pH-mètre. Il s'agit en fait d'un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence. Celle-ci est reliée au pH par une relation affine.

### | Exemple – Titration de l'acide acétique par la soude

On peut modéliser l'allure de la courbe de titrage grâce au logiciel Dozzaqueux :



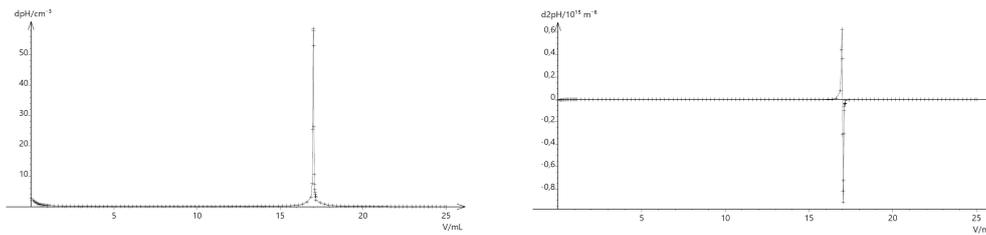
### Aspects pratiques

- Ce n'est pas nécessaire de prendre autant de points avant et après l'équivalence. En revanche, il est fondamental de resserrer les points proche de l'équivalence (on verse la solution titrante par ajouts de 1 mL) pour limiter les erreurs de traitement des données ;
- Lors des ajouts, il faut garder les yeux fixés sur la burette pour ajouter un volume précis. Ce n'est pas la peine de regarder le bécher.

**Remarque** – Ce n'est pas la peine d'étalonner le pH-mètre si on effectue un titrage pH-métrique et que la valeur du pH, notamment à la demi-équivalence ne nous intéresse pas.

**Analyse des résultats** On peut utiliser le logiciel Regressi pour analyser les résultats du titrage. Pour cela, il existe plusieurs méthodes :

- la **méthode des tangentes**, vue au lycée. Attention ! Cette méthode n'est valable que si la stœchiométrie de la réaction de titrage est de 1 pour 1 ;
- la **méthode de la dérivée** : on trace la dérivée du pH en fonction du volume versé (figure 1a). Elle est maximale à la fin du titrage. On peut aussi tracer la dérivée seconde du pH en fonction du volume versé (figure 1b). Alors, elle est nulle à la fin du titrage.



(a) Tracé de la dérivée du pH en fonction du volume versé.

(b) Tracé de la dérivée seconde du pH en fonction du volume versé.

Figure 1 – Résultats obtenus par la méthode de la dérivée.

— la **méthode de Gran** : on trace  $10^{-\text{pH}}V = f(V)$  (démonstration dans le Fosset (p. 766) - figure 2). La fin du titrage se repère par l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

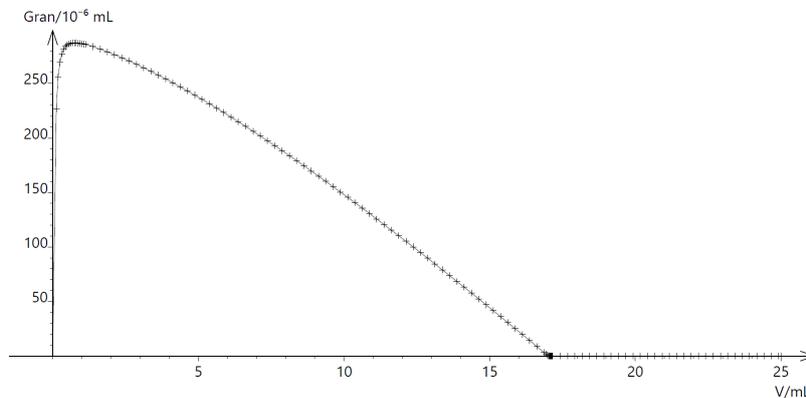


Figure 2 – Résultats obtenus par la méthode de Gran.

## C/ Titrage colorimétrique

**Définition – Titrage colorimétrique** : titrage dont la détection du point de fin de titrage est visuelle, par changement de couleur de la solution.

On peut distinguer plusieurs types de titrages colorimétriques :

— l'un des réactifs est coloré. Lorsqu'il est consommé, sa couleur disparaît. Si l'espèce à titrer est colorée, la solution est colorée avant l'équivalence et incolore après. Si l'espèce titrante est colorée, la solution est incolore avant l'équivalence et colorée après.

*Exemple* : Titrage par le permanganate de potassium.

— on ajoute un **indicateur coloré** à la solution à titrer. Cette espèce change de couleur si une propriété physique de la solution varie (pH, potentiel).

*Exemple* : Utilisation de la phénolphtaléine pour le titrage de l'acide acétique par la soude.

- on ajoute un **indicateur de fin de réaction** à la solution à titrer. Cette espèce réagit spécifiquement avec l'espèce à titrer ou avec le produit de la réaction entre celle-ci et l'espèce titrante, formant un complexe ou un précipité. On peut ainsi repérer l'équivalence par apparition ou disparition d'une couleur ou d'un précipité.  
*Exemple* : Utilisation du noir ériochrome T pour le titrage des cations par l'EDTA, titrage par la méthode de Mohr.

### | Exemple – Titrage de l'acide acétique par la soude

Pour ce titrage, on utilise un indicateur coloré. Celui-ci doit avoir une zone de virage la plus **étroite** possible et son changement de couleur doit être **réversible** et **rapide**. Il est ajouté en quantités suffisantes pour observer une couleur, mais pas trop pour ne pas perturber la réaction : ici, il peut capter des protons.

Pour l'exemple, l'indicateur coloré à utiliser est la phénolphthaléine, car sa zone de virage se trouve entre des pH de 8 et 10, en plein dans le saut de pH. Si l'on ne connaît pas l'allure de la courbe de titrage pH-métrique, on peut estimer le pH à l'équivalence et choisir un indicateur coloré dont la zone de virage est centrée sur ce pH.

Cette technique est très facile à mettre en œuvre et rapide à effectuer. Cependant, la plupart des indicateurs colorés sont toxiques. Il faut donc y faire attention quand on les manipule.

### Aspects pratiques

- On se focalise cette fois sur le bécher pour bien détecter le changement de couleur. Pour cela, on peut utiliser un bécher témoin ou mettre un papier blanc sous le bécher ;
- On peut réaliser une chute de burette rapide pour déterminer grossièrement le volume de fin de titrage, puis effectuer une chute plus lente au niveau de l'équivalence pour le déterminer précisément.

## D/ Titrage conductimétrique

| **Définition – Titrage conductimétrique** : le titrage est suivi par la mesure de la conductivité de la solution titrante au fur et à mesure des ajouts.

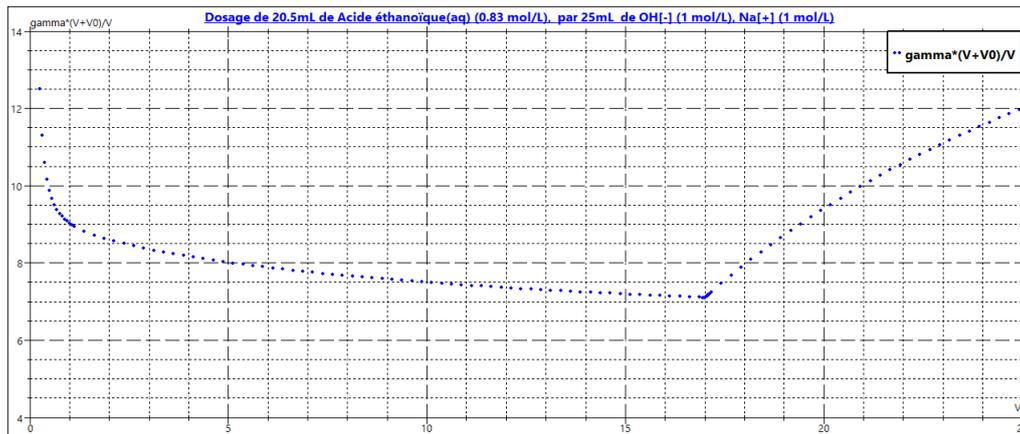
Pour effectuer un tel titrage, on utilise une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre, équivalent à un ohmmètre.

| **Remarque** – Il n'y a pas d'électrode de référence dans ce montage !

On peut modéliser l'allure de la courbe de titrage grâce au logiciel Dozzaqueux :

### Aspects pratiques

- Contrairement au titrage pH-métrique, il n'est pas nécessaire de resserrer les points au niveau de l'équivalence. Cependant, il faut prendre plusieurs points régulièrement espacés (environ 4-5) avant et après l'équivalence ;



- On trace non pas l'allure de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume versé  $V$ , mais la conductivité corrigée  $\sigma' = \sigma \frac{V+V_0}{V}$  pour prendre en compte la dilution de la solution titrante au cours du titrage.

**Remarque** – Ce n'est pas la peine d'étalonner le conductimètre lorsque l'on effectue un titrage conductimétrique.

**Analyse des résultats** On utilise de nouveau le logiciel Regressi. On trace les asymptotes des portions de droites avant et après l'équivalence. Leur intersection correspond au point de fin de titrage.

### III - Prise de recul

#### A/ Les limites des méthodes de titrage

- Titration colorimétrique : cette méthode est simple et rapide à effectuer. Cependant, elle nécessite de bien connaître la réaction de titrage pour le choix de l'indicateur coloré ou de fin de titrage ;
- Titration pH-métrique : la relation affine entre le pH et la différence de potentiel entre les électrodes de verre et de référence n'est pas valable sur tout le domaine de pH. En milieu trop acide, on ne peut faire l'approximation :  $\text{pH} = \log[\text{H}_3\text{O}^+]$  (on verra ça en L2). Pour des pH supérieurs à 11, les contre-ions alcalins ( $\text{Na}^+$  dans l'exemple du cours) peuvent fausser la mesure de l'électrode de verre car leur concentration est bien supérieure à celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On parle d'**ions interférant**. Cette erreur est qualifiée d'**alcaline**.

#### B/ Incertitudes

Dans le cadre du titrage de l'acide acétique, on pourrait réaliser un traitement statistique pour obtenir des incertitudes de type A. Cependant, la mesure est très répétable et cela ne permet pas de corriger les erreurs systématiques dues à la mesure. On privilégie donc des incertitudes de type B. Pour cela, on peut utiliser le logiciel GUM MC.

Pour cela, il faut d'une part considérer les incertitudes dues au matériel utilisé. Les incertitudes sur la verrerie sont alors prépondérantes sur celles des appareils. Puis, on estime l'incertitude sur la mesure du point de fin de titrage. Elle peut être donnée par le logiciel Regressi dans le cas du titrage conductimétrique. Pour le titrage colorimétrique, on peut estimer que la détermination du volume de fin de titrage se fait à la goutte près. Pour le titrage pH-métrique, cela dépend de la méthode utilisée. Pour la méthode de la dérivée, on considère que le point de fin de titrage se trouve entre les deux points avant et après le maximum. L'incertitude est donc de l'ordre du millilitre. Cette méthode est ainsi moins précise que la colorimétrie.

On remarque que chaque méthode donne des volumes de fin de titrage différents, dont les intervalles de confiance sont parfois disjoints. Cela ne signifie qu'une méthode est meilleure qu'une autre. Cela souligne plutôt la différence entre équivalence (point théorique lié à l'équation-bilan de la réaction) et points de fin de titrage (points expérimentaux correspondant au changement d'une propriété physico-chimique, dépendant de la méthode et de l'expérimentateur).

## Conclusion

Pour choisir une méthode de titrage, on suit les étapes suivantes :

1. On étudie la réactivité de l'espèce à titrer. Cela permet de choisir la réaction de titrage et l'espèce titrante ;
2. On choisit la méthode de suivi entre ce qui est possible pour la réaction de titrage et les contraintes qui nous sont imposées (matériel, temps, précision, ...);
3. Une fois le titrage effectué, on évalue les incertitudes sur la concentration de l'espèce à titrer.

L'inconvénient des titrages est qu'il s'agit d'une méthode de dosage destructive. On verra par la suite d'autres méthodes de dosage non destructives, intéressantes si on a une quantité limitée de produit d'intérêt.