

FICHE 7 : TITRAGE COLORIMÉTRIQUE^[1]

Un **titrage colorimétrique** est une méthode rapide de détermination de concentration d'espèces chimiques en solution. Il est fondé sur une réaction de titrage **rapide, unique et quantitative**.

La **détection du point de fin de titrage** est **visuelle** : l'expérimentateur apprécie un **changement de couleur de la solution** selon sa perception. Il estime ainsi la valeur du **volume équivalent**.

I. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Un titrage colorimétrique peut être envisagé dans les cas suivants :

- Le **réactif titrant et/ou le réactif titré (de concentration inconnue) est coloré**. Par exemple, une solution aqueuse contenant des ions permanganate MnO_4^- est de couleur violette.
- Un **indicateur coloré est ajouté à la solution à titrer**. C'est une espèce chimique qui change de couleur selon le pH du milieu (indicateurs colorés acido-basiques comme l'hélianthine) ou le potentiel de la solution (indicateurs colorés redox comme le bleu de méthylène).
- Un **indicateur de fin de réaction est ajouté à la solution à titrer**. C'est une espèce chimique qui interagit **spécifiquement** avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en formant une espèce colorée par complexation (le noir ériochrome T qui complexe les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou par précipitation (les ions chromate CrO_4^{2-} qui précipitent avec les ions Ag^+ sous forme du sel orange de Ag_2CrO_4).

Cette fiche étudie particulièrement les indicateurs colorés.

I.1 INDICATEURS COLORES

I.1.1 Utilisation d'un indicateur coloré

Lors d'un titrage acido-basique (respectivement redox), le pH (respectivement le potentiel) du milieu évolue en fonction du volume de réactif titrant versé. Le **changement de couleur** doit se produire sur une gamme de pH (respectivement de potentiel) aussi étroite que possible et de manière **réversible**. L'indicateur coloré doit être ajouté à la solution à titrer en **quantité aussi faible que possible**, afin de perturber le moins possible le titrage. Il doit cependant être présent en quantité suffisante pour colorer la solution. Ceci implique que les formes colorées de l'indicateur absorbent fortement dans le visible.

I.1.2 Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré acido-basique est un **couple acide/base** : les solutions aqueuses des formes acide et basique ont des couleurs différentes. Il est caractérisé par son pK_a et par une zone de pH autour du pK_a , appelée **teinte sensible ou zone de virage**. Celle-ci correspond à une zone de pH dans laquelle l'œil perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes. L'étendue de cette zone dépend des coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique mais correspond approximativement à la zone $[pK_a - 1 ; pK_a + 1]$.

Un indicateur coloré acido-basique est **adapté** à un titrage si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage.

L'expérience montre que lors d'un titrage acido-basique, la méthode colorimétrique avec l'indicateur coloré n'est adaptée que si le saut de pH à l'équivalence est supérieur à 2 unités de pH.

Indicateur	pK_a à 25°C	Couleurs des solutions		zone de virage
		milieu acide	milieu basique	
Hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphthaleïne	9,6	incolor	rose	8,0 – 9,9

I.1.3 Indicateur coloré redox

Un indicateur coloré redox est un **couple oxydant/réducteur** : les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Il est caractérisé par son **potentiel standard E°** . Un indicateur coloré redox est **adapté** à un titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.

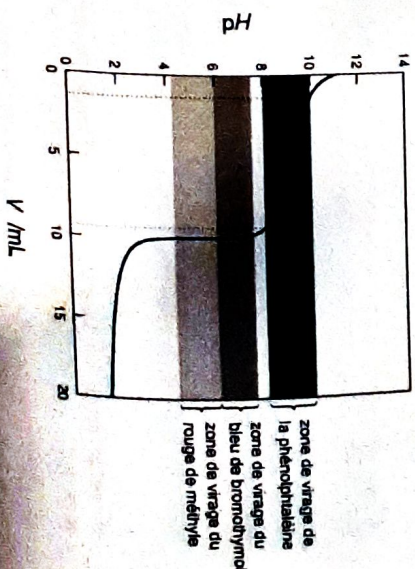
Pour les indicateurs colorés redox, les zones de virage ne sont pas précises, car ce sont des plages de potentiel étroites.

Indicateur	E° E.S.H. / V à 25°C et pH = 0	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolor
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolor

I.1.4 Exemple de choix d'un indicateur coloré

L'indicateur coloré doit être choisi de sorte à **estimer le plus précisément possible l'équivalence** et donc à **minimiser l'erreur de titrage**.

Considérons le titrage de 10 mL d'une solution d'ammoniaque de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La figure suivante montre une simulation de la variation du pH en fonction du volume de solution d'acide versée et les zones de virage de trois indicateurs colorés.



Le volume équivalent (V_{eq}) est égal à 10,00 mL. Soient V_{min} et V_{max} les valeurs du volume de solution titrante versée correspondant au début et à la fin de la zone de virage. L'indicateur coloré utilisé est adapté au titrage si le volume équivalent est compris dans l'intervalle $[V_{min} ; V_{max}]$.

Par exemple, si pour repérer l'équivalence de ce titrage on utilise :

- la **phénolphaléine** : V_{eq} n'est pas inclus dans l'intervalle [1,5 mL ; 9 mL] indiqué sur la figure. Cet indicateur colore n'est donc pas adapté au titrage.
- le **bleu de bromothymol** : V_{eq} est inclus dans [9,75 mL ; 10,00 mL]. Cet indicateur colore est adapté MAIS l'estimation du volume équivalent se fait avec une erreur de titrage ΔV_{image} de 0,25 mL, supérieure à celle liée à l'utilisation de la verrerie. Dans ce cas, l'incertitude sur la concentration est donc principalement due à la détermination trop approximative du point de fin de titrage.
- le **rouge de méthyle** : l'intervalle [V_{min} ; V_{max}] vaut [9,95 mL ; 10,05 mL] : Le volume d'une goutte le passage de la teinte basique à la teinte acide se fait donc à la goutte est estimé à 0,05 mL, près soit une erreur de titrage de 0,05 mL inférieure à celle liée à l'utilisation de la verrerie, cette dernière devenant ici l'erreur principale.

I.2 INDICATEURS DE FIN DE RÉACTION

Les indicateurs de fin de réaction sont souvent spécifiques d'un composé donné. En particulier, certaines conditions d'utilisation sont à respecter sous peine de ne pas observer un changement de couleur franc. Par exemple, le noir érochrome T, ou NET, est un diacide noté H_2In^- de $pK_a = 6,2$ et $11,6$. H_2In^- est rose, HIn^- bleu et In^{3-} orange. Lors du titrage complexométrique des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau, la couleur de la solution avant l'équivalence est due aux complexes calcium-NET et magnésium-NET de couleur rose. Après l'équivalence, elle est due au NET libre. Pour détecter un changement de couleur franc à l'équivalence, il faut se placer dans une zone de pH comprise entre 7,2 et 10,6 à l'aide d'un tampon ammoniacal : la solution passe alors du rose au bleu.

II. MISE EN ŒUVRE PRATIQUE

Un titrage colorimétrique s'effectue comme suit :

- 1) Effectuer un premier titrage rapide. Estimer grossièrement le volume équivalent.
- 2) Effectuer un deuxième titrage précis. Pour cela, verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à un volume inférieur d'environ 2 mL au volume équivalent estimé lors du titrage rapide. Ensuite, ajouter goutte à goutte le réactif titrant en maintenant une agitation douce. Le changement de couleur doit se faire à la goutte près.

La fin de titrage correspond à un changement persistant de la coloration de la solution. Certaines pratiques expérimentales simples aident à repérer le point de fin de titrage et à estimer le plus précisément possible le volume équivalent :

- préparation de **tubes témoins** (un tube contenant les espèces chimiques colorées présentes avant l'équivalence, un autre avec celles présentes après l'équivalence) ;
- utilisation d'une feuille de papier blanc placée sous le bécher contenant la solution à titrer pour mieux visualiser le changement de couleur.

LU DANS LES RAPPORTS DU JURY...

« La phénolphaléine est presque systématiquement choisie pour les dosages base forte/acide fort (ENS2010) »

« Le choix d'un indicateur colore pour un dosage donné leur est difficile malgré les documents mis à leur disposition. (CCP2015/2017) »

« Le choix de l'indicateur colore pour un titrage acido-basique pose toujours problème. Encore trop de candidats proposent un indicateur colore dont la zone de virage inclut le pK_a du couple acide-base mis en jeu dans la réaction support du titrage. Une simple analyse des espèces majoritaires dans le milieu à l'équivalence permet au minimum de prévoir si le pH à l'équivalence sera acide, neutre ou basique. (Centrale2017) »

« Pour les titrages suivis par colorimétrie, rapides à mettre en œuvre, le jury attend au minimum un titrage rapide, puis un titrage précis à la goutte près. Deux titrages concordants sont bien entendus appréciés. (Centrale2017) »

[1] Largement inspiré de *Techniques expérimentales en chimie*, sous la coordination de M. Emond, Dunod, Paris, 2012.