

Titrages avec suivi colorimétrique

COURS • C05 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer un titrage d'un dosage par étalonnage et nommer les solutions titrée et titrante.
- Citer les qualités attendues d'une réaction support de titrage et écrire son équation à partir des demi-équations électroniques.
- Décrire et justifier le montage et le protocole d'un titrage (verrerie, titrage rapide puis précis).
- Définir l'équivalence et la relier au changement de réactif limitant et aux proportions stœchiométriques.
- Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs à l'équivalence, quels que soient les nombres stœchiométriques.
- Établir la composition du système avant et après l'équivalence à l'aide d'un tableau d'avancement.
- Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence (espèce colorée ou indicateur de fin de réaction).
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration, une masse ou un pourcentage massique.
- Tenir compte d'une dilution préalable et discuter la précision du résultat.

Cours

1. Qu'est-ce qu'un titrage ?

Titrer une espèce chimique A en solution, c'est déterminer sa quantité de matière (ou sa concentration) en la faisant réagir avec une espèce B dont on connaît précisément la concentration. On ajoute B progressivement jusqu'à ce que A soit entièrement consommée, et l'on mesure le volume de B qu'il a fallu verser.

Vocabulaire :

- la **solution titrée** contient l'espèce à titrer A ; on en prélève un volume précis, la **prise d'essai** V_A , placée dans un bécher ou un erlenmeyer ;
- la **solution titrante** contient le réactif titrant B, de concentration c_B connue ; elle est placée dans une **burette graduée** ;
- la **réaction support du titrage** est la réaction entre A et B.

À la différence d'un dosage par étalonnage, un titrage est **destructif** : l'espèce titrée est consommée. En échange, il ne nécessite pas de gamme d'étalons et peut être très précis, puisqu'il repose sur une mesure de volume.

2. La réaction support du titrage

La réaction choisie doit être :

- **totale** : le réactif limitant disparaît entièrement, sinon il resterait de l'espèce titrée à l'équivalence ;
- **rapide** : chaque goutte versée doit réagir aussitôt, sinon on dépasserait l'équivalence sans le voir ;
- **unique** (ou sélective) : le titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce titrée, sinon on consommerait du titrant pour autre chose.

En Première, les réactions support sont le plus souvent des **réactions d'oxydoréduction**. Rappels :

- un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons ; un **réducteur** est une espèce capable d'en céder ;
- un **couple oxydant / réducteur** se décrit par une **demi-équation électronique** : $\text{oxydant} + n e^- = \text{réducteur}$;
- une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant d'un autre couple. Pour écrire son équation, on multiplie les demi-équations de façon à **égaliser le nombre d'électrons échangés**, puis on les additionne (les électrons disparaissent du bilan).

Exemple : titrage des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide.

- Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- Couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ (à multiplier par 5)

Bilan : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Vérification : éléments conservés (1 Mn, 5 Fe, 4 O, 8 H de chaque côté) et charges conservées ($-1 + 10 + 8 = 17$ à gauche ; $2 + 15 = 17$ à droite).

Autres réactions support classiques :

- diiode et ions thiosulfate : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- eau oxygénée et ions permanganate : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- acide ascorbique (vitamine C) et diiode : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$

On rencontre aussi des titrages acido-basiques (étudiés en détail en Terminale), par exemple celui d'un acide par les ions hydroxyde : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Les ions H^+ (ou l'acide sulfurique qui les apporte) sont introduits **en excès** dans les titrages par le permanganate : ils ne limitent jamais la réaction et n'interviennent pas dans la relation à l'équivalence.

3. Montage et protocole

Déroulement d'un titrage colorimétrique

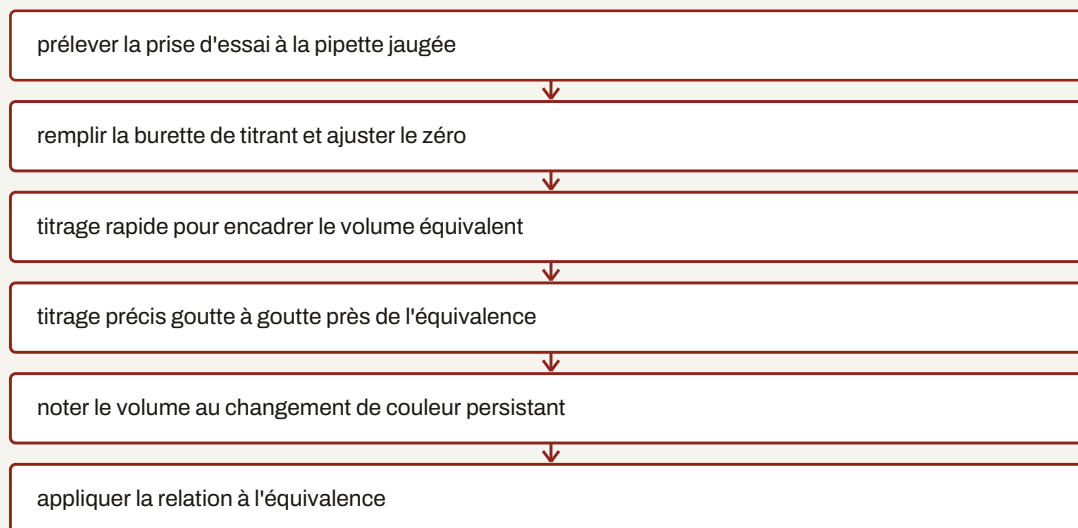


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Le montage comprend : une burette graduée (souvent 25 mL, graduée au 0,05 mL ou au 0,1 mL) fixée sur un support, un bécher ou un erlenmeyer contenant la prise d'essai, un agitateur magnétique avec son barreau aimanté, et un fond blanc (feuille de papier) pour bien voir les changements de couleur.

Points de protocole et leur justification :

- la prise d'essai est prélevée à la **pipette jaugée**, car sa valeur entre directement dans le calcul ;
- la burette est **rincée avec la solution titrante** (et non à l'eau, qui la diluerait), remplie, débarrassée de toute bulle d'air sous le robinet, puis ajustée au zéro, la lecture se faisant le regard au niveau du bas du ménisque ;
- on peut ajouter de l'eau distillée dans le bécher pour immerger une sonde ou mieux agiter : cela ne change pas la **quantité de matière** d'espèce titrée, donc pas le volume équivalent ;
- un premier **titrage rapide** (ajouts de 1 mL) permet d'encadrer le volume équivalent ; un second **titrage précis**, mené goutte à goutte à l'approche de ce volume, permet de le déterminer à une goutte près (environ 0,05 mL).

4. L'équivalence

On considère la réaction support $A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est l'espèce titrée et B l'espèce titrante.

Définition. L'**équivalence** est atteinte lorsque les réactifs A et B ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. Le volume de solution titrante versé à ce moment est le **volume équivalent**, noté V_E .

À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés : il n'en reste ni l'un ni l'autre. L'équivalence correspond à un **changement de réactif limitant** :

- **avant l'équivalence**, chaque goutte de titrant B est entièrement consommée : **B est le réactif limitant**, il reste de l'espèce titrée A dans le bécher ;

- après l'équivalence, A a entièrement disparu : A est le réactif limitant, le titrant B ajouté ne réagit plus et s'accumule dans le bécher.

État du bécher après un ajout de titrant

volume versé inférieur à V_E : titrant limitant, il reste de l'espèce titrée

volume versé supérieur à V_E : espèce titrée limitante, le titrant s'accumule

Repères complémentaires, sans séquence causale

Évolution qualitative des quantités de matière en fonction du volume V de titrant versé :

- la quantité d'espèce titrée A décroît linéairement avec V jusqu'à s'annuler à V_E , puis reste nulle ;
- la quantité de titrant B dans le bécher reste nulle jusqu'à V_E , puis croît linéairement ;
- la quantité de chaque produit croît linéairement jusqu'à V_E , puis reste constante.

C'est ce changement brutal de comportement à V_E qui permet de repérer l'équivalence : une espèce disparaît, ou une autre apparaît, et si elle est colorée, la couleur du milieu change.

5. La relation à l'équivalence

Établissement. Notons n_A la quantité d'espèce titrée initialement présente dans la prise d'essai et $n_{B,E} = c_B \cdot V_E$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. Faisons un tableau d'avancement à l'équivalence :

État	Avancement	a A	b B
initial	0	n_A	$n_{B,E}$
final	$x_{\max}$	$n_A - a \cdot x_{\max}$	$n_{B,E} - b \cdot x_{\max}$

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés en même temps : $n_A - a \cdot x_{\max} = 0$ et $n_{B,E} - b \cdot x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = n_A / a = n_{B,E} / b$.

Relation à l'équivalence : $n_A / a = n_{B,E} / b$, soit $c_A \cdot V_A / a = c_B \cdot V_E / b$.

On en déduit la concentration de l'espèce titrée :

$$c_A = (a / b) \cdot c_B \cdot V_E / V_A$$

Pour la réaction $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \dots$, avec Fe^{2+} titrée et MnO_4^- titrant : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E / 1$, soit $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot V_E$. Il faut 5 ions fer(II) pour consommer un ion permanganate.

Le piège des coefficients. Les nombres stœchiométriques divisent la quantité de matière de leur propre espèce. Une vérification simple : l'espèce dont le coefficient est le plus grand est celle dont il faut la plus grande quantité. Dans l'exemple, il faut plus de Fe^{2+} que de MnO_4^- , ce qui est bien le cas avec $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$.

6. Repérer l'équivalence par un changement de couleur

Dans un titrage **colorimétrique**, on repère l'équivalence à l'œil, grâce à un changement de couleur du milieu réactionnel. Trois situations se présentent.

- a) **Le titrant est la seule espèce colorée.** C'est le cas du permanganate (violet) qui titre des ions fer(II), de l'eau oxygénée ou de l'acide oxalique (tous incolores ou presque, comme les produits Mn^{2+} et, à faible concentration, Fe^{3+}). Avant l'équivalence, chaque goutte violette se décolore aussitôt, car MnO_4^- est consommé. Juste après l'équivalence, MnO_4^- n'est plus consommé : **la première goutte en excès donne une teinte rose-violet persistante.** L'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration.
- b) **L'espèce titrée est la seule espèce colorée.** C'est le cas du diiode (jaune à brun) titré par les ions thiosulfate (incolores), les produits I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ étant incolores. La couleur s'atténue au fil des ajouts et **disparaît à l'équivalence**, quand le dernier diiode est consommé. L'équivalence est repérée par la **disparition** d'une coloration.
- c) **Aucune espèce n'est assez colorée : on ajoute un indicateur.** Un **indicateur de fin de réaction** est une espèce introduite en très petite quantité, dont la couleur change quand l'un des réactifs disparaît ou apparaît. Deux exemples :
 - **l'empois d'amidon** (ou le thiodène) forme avec le diiode un complexe **bleu foncé** très intense, visible à des concentrations où le diiode seul serait presque incolore. Dans le titrage du diiode par le thiosulfate, on l'ajoute près de l'équivalence, quand la solution est jaune pâle : le bleu disparaît net à l'équivalence. Dans le titrage de la vitamine C par le diiode, le bleu apparaît à la première goutte de diiode en excès ;
 - un **indicateur coloré acido-basique** (phénolphtaléine, bleu de bromothymol) change de couleur dans une zone de pH appelée zone de virage. On le choisit de façon que ce changement se produise au voisinage de l'équivalence. La phénolphtaléine, par exemple, est incolore en milieu acide et rose en milieu nettement basique : dans le titrage d'un acide par les ions hydroxyde, la solution devient rose dès que HO^- est en excès.

La couleur doit **persister** quelques secondes sous agitation : une teinte qui apparaît puis disparaît signale seulement un excès local de titrant à l'endroit où tombe la goutte.

Un indicateur est introduit en quantité très faible (quelques gouttes) : la quantité de titrant qu'il consomme est négligeable devant celle qui réagit avec l'espèce titrée.

7. Exploiter un titrage

Les étapes de l'exploitation sont toujours les mêmes :

- étape 1 : écrire l'équation de la réaction support (à partir des demi-équations si nécessaire) ;
- étape 2 : calculer la quantité de titrant versée à l'équivalence : $n_{B,E} = c_B \cdot V_E$;
- étape 3 : appliquer la relation à l'équivalence pour obtenir n_A dans la prise d'essai ;
- étape 4 : en déduire la concentration $c_A = n_A / V_A$;
- étape 5 : remonter, si besoin, à la solution d'origine (facteur de dilution, rapport entre le volume total et la prise d'essai) ;
- étape 6 : convertir en masse ($m = n \cdot M$), en concentration en masse ($C_m = c \cdot M$) ou en pourcentage massique, selon la question.

Dilution préalable. Si la solution d'origine est trop concentrée, le volume équivalent dépasserait celui de la burette. On la dilue d'un facteur F connu avant de titrer, puis on multiplie la concentration trouvée par F .

Prise d'essai et volume total. Si un solide (comprimé, poudre) est dissous dans une fiole jaugée de volume V_{tot} et qu'on titre une prise d'essai V_A , la quantité totale vaut $n_{\text{tot}} = n_A \cdot V_{\text{tot}} / V_A$.

Précision. Le volume équivalent est connu à une goutte près, soit environ 0,05 mL. L'incertitude relative sur V_E vaut donc environ $0,05 / V_E : 0,5 \%$ pour $V_E = 10$ mL, mais 5% pour $V_E = 1$ mL. On choisit donc les concentrations et la prise d'essai de façon que V_E soit compris environ entre 10 mL et 20 mL (pour une burette de 25 mL). On compare enfin le résultat à une valeur de référence par un écart relatif : $| \text{valeur mesurée} - \text{valeur de référence} | / \text{valeur de référence}$.

Composition du système à un instant quelconque. Pour un volume V de titrant versé, on calcule $n_B = c_B \cdot V$, on identifie le réactif limitant (B si $V < V_E$, A si $V > V_E$), on calcule x_{max} , puis les quantités finales de chaque espèce. Les espèces spectatrices (ions qui ne réagissent pas, H^+ en excès) ne sont pas prises en compte dans la relation, mais elles sont présentes dans le bécher.

Exemples résolus

Exemple 1 : titrage des ions fer(II) par le permanganate

Énoncé. On titre $V_A = 20,0$ mL d'une solution d'ions fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium de concentration $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut $V_E = 12,5$ mL. a) Comment repère-t-on l'équivalence ? b) Déterminer la concentration en ions fer(II) de la solution titrée.

Résolution. a) MnO_4^- est la seule espèce colorée (violette). Avant l'équivalence, il est le réactif limitant et se décolore dès qu'il tombe dans le bécher. Après l'équivalence, Fe^{2+} a disparu, MnO_4^- n'est plus consommé : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une teinte rose-violet persistante.

b) Réaction support : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Quantité de titrant versée à l'équivalence : $n(\text{MnO}_4^-)_E = c \cdot V_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Relation à l'équivalence : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)_E / 1$, donc $n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times 2,50 \times 10^{-4} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Concentration : $c(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{2+}) / V_A = 1,25 \times 10^{-3} / 20,0 \times 10^{-3} = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c(\text{Fe}^{2+}) = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exemple 2 : masse de vitamine C dans un comprimé

Énoncé. Un comprimé de vitamine C est annoncé à 500 mg d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). On le dissout dans une fiole jaugée de 200,0 mL. On prélève $V_A = 10,0$ mL de cette solution, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et on titre par une solution de diiode à $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution devient bleue de façon persistante pour $V_E = 14,0$ mL. Réaction support : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$. a) Expliquer l'apparition de la couleur bleue. b) Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé et la comparer à l'indication.

Résolution. a) Avant l'équivalence, le diiode versé est le réactif limitant : il est entièrement consommé, le milieu reste incolore. Après l'équivalence, l'acide ascorbique a disparu ; le diiode en excès forme avec l'amidon un complexe bleu foncé. **La première goutte de diiode en excès fait apparaître la couleur bleue.**

b) $n(\text{I}_2)_E = c \cdot V_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Coefficients 1 et 1 : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ dans la prise d'essai = $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 200,0 mL (20 fois le volume de la prise d'essai) : $n_{\text{tot}} = 1,40 \times 10^{-4} \times 200,0 / 10,0 = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Masse : $m = n_{\text{tot}} \cdot M = 2,80 \times 10^{-3} \times 176 = 0,493 \text{ g}$. **$m \approx 493$**

mg. Écart relatif : $|493 - 500| / 500 = 1,4 \%$, compatible avec l'indication du fabricant.

Exemple 3 : composition du système avant et après l'équivalence

Énoncé. Un bécher contient $n_0 = 5,0 \times 10^{-4}$ mol de diiode. On le titre par une solution de thiosulfate de sodium à $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Réaction support : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. a) Calculer le volume équivalent. b) Établir la composition du système (I_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) après ajout de 6,0 mL puis de 12,0 mL de titrant, et préciser la couleur du milieu.

Résolution. a) Relation à l'équivalence : $n(\text{I}_2) / 1 = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{E}} / 2$, donc $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{E}} = 2 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V_{\text{E}} = n / c = 1,0 \times 10^{-3} / 0,100 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ L}$. $V_{\text{E}} = 10,0 \text{ mL}$

b) Pour $V = 6,0 \text{ mL}$ (avant l'équivalence) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versée}} = 0,100 \times 6,0 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le thiosulfate est limitant : $x_{\text{max}} = 6,0 \times 10^{-4} / 2 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Espèce	I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
quantité finale (mol)	$5,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-4} = 2,0 \times 10^{-4}$	0	$2 \times 3,0 \times 10^{-4} = 6,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$

Il reste du diiode : **le milieu est encore jaune-brun.**

Pour $V = 12,0 \text{ mL}$ (après l'équivalence) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versée}} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Le diiode est limitant : $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Espèce	I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
quantité finale (mol)	0	$1,20 \times 10^{-3} - 2 \times 5,0 \times 10^{-4} = 2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-4}$

Le diiode a disparu, les autres espèces sont incolores : **le milieu est incolore.** On vérifie que les quantités de produits n'augmentent plus après l'équivalence (x_{max} est fixé par le diiode).

Méthodes et pièges

- **Méthode type** : équation de la réaction support, $n_{\text{titrant}} = c \cdot V_{\text{E}}$, relation à l'équivalence $n_{\text{A}} / a = n_{\text{B,E}} / b$, concentration dans la prise d'essai, puis retour à la solution d'origine (dilution, volume de la fiole) et conversion en masse.
- Écris la relation à l'équivalence avec les quantités de matière divisées par **leur propre** coefficient, et vérifie-la par le bon sens : l'espèce au plus grand coefficient est celle dont il faut le plus.
- N'oublie pas de convertir les volumes en litres quand c est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $12,5 \text{ mL} = 12,5 \times 10^{-3} \text{ L}$.
- L'eau ajoutée dans le bécher ne change pas V_{E} ; en revanche, rincer la burette à l'eau dilue le titrant et fausse le résultat.
- Ne confonds pas « équivalence » et « fin du titrage » : à l'équivalence, il ne reste aucun des deux réactifs, pas un excès de titrant. Le changement de couleur se voit à la goutte qui suit.
- Dans un titrage par le permanganate, la couleur doit persister : une décoloration lente au début peut tromper si l'on verse trop vite.
- Les ions H^+ sont en excès : ils n'apparaissent pas dans la relation à l'équivalence.

- Si l'énoncé fait dissoudre un comprimé dans une fiole puis titrer une prise d'essai, multiplie par le rapport $V_{\text{fiole}} / V_{\text{prise}}$ pour revenir au comprimé entier.
- Choisis des concentrations qui donnent V_E entre 10 et 20 mL environ : un volume équivalent de 1 ou 2 mL donne une incertitude relative trop grande.

Vers le PASS

En PASS, les titrages reviennent en chimie générale avec les **titrages acido-basiques** suivis par pH-métrie (courbes de titrage, demi-équivalence, solutions tampons, acides polyfonctionnels comme l'acide phosphorique ou les acides aminés), et dans les méthodes de biochimie. Le raisonnement de ce chapitre reste le socle : relation à l'équivalence avec les bons coefficients, changement de réactif limitant, conversions rapides entre volumes, concentrations et masses. Les QCM de PASS testent souvent un titrage indirect (en retour), une dilution oubliée ou un coefficient stœchiométrique mal placé, avec des valeurs numériques choisies pour un calcul mental.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

- Pour chaque réaction support, écrire la relation à l'équivalence (A titrée, B titrant) :
 a) I_2 (titrée) + $2 S_2O_3^{2-}$ (titrant) $\rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ b) MnO_4^- (titrant) + $5 Fe^{2+}$ (titrée) + $8 H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$ c) $2 MnO_4^-$ (titrant) + $5 H_2O_2$ (titrée) + $6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$ d) $Cr_2O_7^{2-}$ (titrant) + $6 Fe^{2+}$ (titrée) + $14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 6 Fe^{3+} + 7 H_2O$
- On titre $V_A = 10,0$ mL d'une solution d'ions fer(II) par une solution de permanganate à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut 8,0 mL. Calculer la concentration en ions fer(II).
- On titre $V_A = 20,0$ mL d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut 16,0 mL. Calculer la concentration en diiode.
- Prévoir la couleur du milieu avant et après l'équivalence dans chacun des titrages suivants, et dire comment on repère l'équivalence :
 a) ions fer(II) titrés par le permanganate ; b) diiode titré par le thiosulfate, sans indicateur ; c) vitamine C titrée par le diiode, en présence d'empois d'amidon.
- Les couples MnO_4^- / Mn^{2+} et O_2 / H_2O_2 interviennent dans le titrage de l'eau oxygénée par le permanganate en milieu acide.
 a) Écrire les deux demi-équations électroniques. b) En déduire l'équation de la réaction support et vérifier la conservation des charges.

Niveau 2 : type bac

- On veut vérifier la concentration d'une eau oxygénée commerciale. On la dilue 10 fois, puis on titre $V_A = 10,0$ mL de solution diluée, acidifiée, par une solution de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent vaut $V_E = 17,6$ mL. Réaction support : celle de l'exercice 5.
 a) Comment repère-t-on l'équivalence ? b) Calculer la concentration en H_2O_2 de la solution diluée, puis de l'eau oxygénée commerciale. c) En déduire sa concentration en masse ($M(H_2O_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

7. Une solution antiseptique contient du diiode. On en titre $V_A = 10,0$ mL par une solution de thiosulfate de sodium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut 12,4 mL.

a) Écrire l'équation de la réaction support à partir des couples I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. b) Pourquoi ajoute-t-on de l'empois d'amidon lorsque la solution devient jaune pâle ? Quel changement de couleur observe-t-on alors à l'équivalence ? c) Calculer la concentration en diiode et la concentration en masse ($M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

8. On titre, à chaud, une solution contenant $n_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par une solution de permanganate à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réaction support : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (H^+ en excès). a) Calculer le volume équivalent. b) Établir la quantité de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnO_4^- , Mn^{2+} et CO_2 après ajout de 10,0 mL de titrant. Quelle est la couleur du milieu ? c) Même question après ajout de 25,0 mL.

9. On titre l'acide éthanoïque d'un vinaigre. Le vinaigre est dilué 10 fois ; on titre $V_A = 10,0$ mL de solution diluée par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence de phénolphthaléine. La solution devient rose de façon persistante pour $V_E = 12,0$ mL.

Réaction support : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$. a) Pourquoi a-t-on dilué le vinaigre (burette de 25 mL) ? b) Calculer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre. c) En déduire sa concentration en masse ($M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et la masse d'acide contenue dans 100 mL de vinaigre.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Titration en retour. On dissout un échantillon contenant de l'acide ascorbique ($M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), puis on ajoute 20,0 mL de solution de diiode à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (en excès). Le diiode restant est ensuite titré par une solution de thiosulfate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 8,6$ mL.

Réactions : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$; $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. a) Calculer la quantité de diiode introduite. b) Calculer la quantité de diiode restant après la réaction avec l'acide ascorbique. c) En déduire la masse d'acide ascorbique dans l'échantillon. d) Donner un intérêt d'un titrage en retour.

11. Un élève veut titrer 10,0 mL d'une solution d'ions fer(II) de concentration voisine de $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de permanganate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (burette de 25 mL graduée au 0,05 mL).

a) Prévoir le volume équivalent. b) Estimer l'incertitude relative sur V_E si on le lit à une goutte près (0,05 mL). Conclure. c) Proposer une modification du protocole et évaluer la nouvelle incertitude relative. d) Pourrait-on plutôt augmenter la prise d'essai ? Quelle limite rencontrerait-on ?

12. Un comprimé contenant du sulfate de fer(II) est annoncé à 80 mg de fer. On le dissout en milieu acide dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On titre 20,0 mL de cette solution par du permanganate à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 5,7$ mL. Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Calculer la masse de fer dans le comprimé. b) Dire si chaque affirmation est vraie ou fausse, en justifiant : (1) Avec une prise d'essai de 10,0 mL, le volume équivalent aurait été de 2,85 mL. (2) L'acide sulfurique est le réactif titrant. (3) Si une partie des ions fer(II) s'est oxydée à l'air en ions fer(III) avant le titrage, la masse de fer trouvée est sous-estimée. (4) À l'équivalence, le bécher contient des ions permanganate en excès.

Corrigés

1. On applique $n_A / a = n_{B,E} / b$.

a) $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})_E / 2$ b) $n(Fe^{2+}) / 5 = n(MnO_4^-)_E$, soit $n(Fe^{2+}) = 5 \cdot n(MnO_4^-)_E$ c) $n(H_2O_2) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, soit $n(H_2O_2) = (5/2) \cdot n(MnO_4^-)_E$ d) $n(Fe^{2+}) / 6 = n(Cr_2O_7^{2-})_E$, soit $n(Fe^{2+}) = 6 \cdot n(Cr_2O_7^{2-})_E$

2. $n(MnO_4^-)_E = 1,0 \times 10^{-2} \times 8,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

$n(Fe^{2+}) = 5 \times 8,0 \times 10^{-5} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(Fe^{2+}) = 4,0 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c(Fe^{2+}) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

3. $n(S_2O_3^{2-})_E = 5,0 \times 10^{-2} \times 16,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})_E / 2 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(I_2) = 4,0 \times 10^{-4} / 20,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c(I_2) = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

4. a) Avant l'équivalence, le permanganate versé est consommé : milieu quasi incolore (légèrement jaune à cause des ions Fe^{3+}). Après, MnO_4^- s'accumule : milieu rose-violet. **Équivalence : apparition d'une teinte rose-violet persistante.**

b) Avant l'équivalence, il reste du diiode : milieu jaune-brun qui pâlit. Après, tout le diiode est consommé et les autres espèces sont incolores. **Équivalence : disparition de la couleur jaune.** c) Avant l'équivalence, le diiode versé est consommé par la vitamine C : milieu incolore. Après, le diiode en excès forme avec l'amidon un complexe bleu. **Équivalence : apparition d'une couleur bleue persistante.**

5. a) $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ (réduction de l'oxydant MnO_4^-) ;

$H_2O_2 = O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ (oxydation du réducteur H_2O_2). b) Pour échanger 10 électrons, on multiplie la première par 2 et la seconde par 5 : $2 MnO_4^- + 16 H^+ + 10 e^- + 5 H_2O_2 \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 O_2 + 10 H^+ + 10 e^-$. On simplifie les électrons et $10 H^+$ de chaque côté : $2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$ Charges : à gauche $2 \times (-1) + 6 \times (+1) = +4$; à droite $2 \times (+2) = +4$. Conservées. (Éléments : 2 Mn ; O : $8 + 10 = 18$ et $10 + 8 = 18$; H : $10 + 6 = 16$ et 16.)

6. a) MnO_4^- est la seule espèce colorée : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une teinte rose-violet persistante.

b) $n(MnO_4^-)_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 17,6 \times 10^{-3} = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Relation : $n(H_2O_2) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, donc $n(H_2O_2) = (5/2) \times 3,52 \times 10^{-4} = 8,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Solution diluée : $c_1 = 8,80 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 8,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Solution commerciale : $c = 10 \times c_1 = 0,880 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $c = 0,880 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ c) $C_m = c \cdot M = 0,880 \times 34,0 = 29,9 \text{ g} \cdot L^{-1}$. $C_m \approx 29,9 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (soit environ 3 % en masse).

7. a) $I_2 + 2 e^- = 2 I^-$; $2 S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2 e^-$. Les électrons échangés sont déjà égaux (2) :

$I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$ b) Près de l'équivalence, la teinte jaune pâle du diiode devient trop faible pour repérer précisément sa disparition. L'amidon forme avec le diiode restant un complexe **bleu foncé**, très visible : à l'équivalence, la solution passe du bleu à l'incolore. On ne l'ajoute pas dès le début car le complexe, formé avec beaucoup de diiode, se détruit plus lentement. c) $n(S_2O_3^{2-})_E = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4 \times 10^{-3} = 2,48 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(I_2) = 2,48 \times 10^{-4} / 2 = 1,24 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $c(I_2) = 1,24 \times 10^{-4} / 10,0 \times 10^{-3} = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $C_m = 1,24 \times 10^{-2} \times 253,8 = 3,15 \text{ g} \cdot L^{-1}$. $c(I_2) = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $C_m \approx 3,15 \text{ g} \cdot L^{-1}$

8. a) Relation : $n(H_2C_2O_4) / 5 = n(MnO_4^-)_E / 2$, donc $n(MnO_4^-)_E = (2/5) \times 1,00 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$V_E = 4,00 \times 10^{-4} / 2,00 \times 10^{-2} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ L}$. $V_E = 20,0 \text{ mL}$ b) $V = 10,0 \text{ mL} < V_E$: $n(\text{MnO}_4^-)$ versée = $2,00 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, MnO_4^- est limitant. $x_{\text{max}} = 2,00 \times 10^{-4} / 2 = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,00 \times 10^{-3} - 5 \times 1,00 \times 10^{-4} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{MnO}_4^-) = 0$; $n(\text{Mn}^{2+}) = 2 \times 1,00 \times 10^{-4} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 10 \times 1,00 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Milieu incolore** (le permanganate a disparu). c) $V = 25,0 \text{ mL} > V_E$: $n(\text{MnO}_4^-)$ versée = $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; l'acide oxalique est limitant : $x_{\text{max}} = 1,00 \times 10^{-3} / 5 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0$; $n(\text{MnO}_4^-) = 5,00 \times 10^{-4} - 2 \times 2,00 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{Mn}^{2+}) = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2) = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Milieu rose-violet** (permanganate en excès).

9. a) Sans dilution, le volume équivalent serait 10 fois plus grand, soit 120 mL : **il dépasserait la capacité de la burette** (25 mL).

b) $n(\text{HO}^-)_E = 0,100 \times 12,0 \times 10^{-3} = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Coefficients 1 et 1 : $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans 10,0 mL. Solution diluée : $c_1 = 1,20 \times 10^{-3} / 10,0 \times 10^{-3} = 0,120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Vinaigre : $c = 10 \times 0,120 = 1,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c = 1,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ c) $C_m = 1,20 \times 60,0 = 72,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans 100 mL = 0,100 L : $m = 72,0 \times 0,100 = 7,20 \text{ g}$. $C_m = 72,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; **7,20 g d'acide pour 100 mL de vinaigre**

10. a) $n(\text{I}_2)_{\text{introduit}} = 5,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

$n(\text{I}_2)_{\text{introduit}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ b) Le diiode restant est titré : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E = 0,100 \times 8,6 \times 10^{-3} = 8,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 8,6 \times 10^{-4} / 2 = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$. **$n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$** c) Le diiode consommé par l'acide ascorbique (coefficients 1 et 1) : $n = 1,00 \times 10^{-3} - 4,3 \times 10^{-4} = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$. $m = 5,7 \times 10^{-4} \times 176 = 0,100 \text{ g}$. **$m \approx 100 \text{ mg}$** d) Le titrage en retour est utile quand la réaction directe est lente, quand l'équivalence directe est difficile à voir, ou quand l'espèce titrée est instable (l'acide ascorbique s'oxyde à l'air) : on la fait réagir **rapidement et totalement avec un excès connu**, puis on titre cet excès par une réaction rapide et bien repérable.

11. a) $n(\text{Fe}^{2+}) \approx 5 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{MnO}_4^-)_E = n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $V_E = 1 \times 10^{-4} / 0,100 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$.

$V_E \approx 1,0 \text{ mL}$ b) Incertitude relative $\approx 0,05 / 1,0 = 0,05$, soit **5 %** : c'est beaucoup trop pour un titrage, une seule goutte représente 5 % du volume. c) On dilue la solution titrante 10 fois ($c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $V_E \approx 10 \text{ mL}$, incertitude relative $\approx 0,05 / 10 = 0,005$, soit **0,5 %**, dix fois plus faible. d) Pour obtenir $V_E \approx 10 \text{ mL}$ avec le titrant à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faudrait une prise d'essai de 100 mL : c'est possible en principe, mais cela demande beaucoup de solution, un grand récipient et une homogénéisation plus lente. **Diluer le titrant est la solution la plus simple.**

12. a) $n(\text{MnO}_4^-)_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 5,7 \times 10^{-3} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

$n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20,0 mL = $5 \times 5,7 \times 10^{-5} = 2,85 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 100,0 mL : $n_{\text{tot}} = 2,85 \times 10^{-4} \times 100,0 / 20,0 = 1,425 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m(\text{Fe}) = 1,425 \times 10^{-3} \times 55,8 = 7,95 \times 10^{-2} \text{ g}$. **$m(\text{Fe}) \approx 80 \text{ mg}$** , conforme à l'indication. b) (1) **Vrai** : la quantité de Fe^{2+} est divisée par 2, donc V_E aussi : $5,7 / 2 = 2,85 \text{ mL}$ (même si ce volume serait mesuré avec une moins bonne précision). (2) **Faux** : le titrant est l'ion permanganate, placé dans la burette ; l'acide sulfurique apporte les ions H^+ en excès. (3) **Vrai** : seuls les ions Fe^{2+} réagissent avec MnO_4^- ; les ions Fe^{3+} formés à l'air ne sont pas titrés, donc la quantité de fer trouvée est inférieure à la quantité réelle. (4) **Faux** : à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, il ne reste ni Fe^{2+} ni MnO_4^- . L'excès de MnO_4^- n'apparaît qu'avec la goutte suivante, c'est elle qui colore la solution.