

Chimie Analytique I: Chapitre 7

Les méthodes titrimétriques

7.1 Définition

La **titrimétrie** comprend l'ensemble des méthodes analytiques basées sur la détermination d'un réactif de concentration connu qui est nécessaire pour réagir complètement avec une solution de volume connu contenant la substance à analyser (l'analyte). Le réactif peut être une solution étalon (c-à-d une solution de concentration connue avec précision) (**titrage volumétrique**), un produit chimique (**titrage gravimétrique ou par précipitation**) ou un courant électrique de grandeur connue (**titrage coulométrique**).

Le **point d'équivalence** est le point du titrage où la quantité (en moles) de réactif étalon est égale à la quantité d'analyte.

La **détermination du point d'équivalence** repose sur le fait qu'aux environs de ce point, la concentration des réactifs libres varie très rapidement. Ce changement peut être mis en évidence soit par des moyens chimiques (à l'aide d'un indicateur) soit par des moyens physico-chimiques (p.ex. par une mesure électrochimique, photométrique etc.).

7.2 Variations sur un thème

On distingue plusieurs sortes de titrages, suivant le type de réaction impliqué:

- i) précipitation**
- ii) acide-base**
- iii) formation de complexes**
- iv) oxydo-réduction**

7.3 Relations algébriques

Lors d'un titrage, il est fréquent qu'on effectue des dilutions. Lors d'une dilution, le nombre de molécules de l'analyte reste constant. Dès lors:

$$V_{\text{conc}} \cdot c_{\text{conc}} = V_{\text{dil}} \cdot c_{\text{dil}}$$

c = concentration

$$\text{quantité de A (mol)} = V \text{ (en litres)} \cdot c_A \text{ (mol/l)}$$

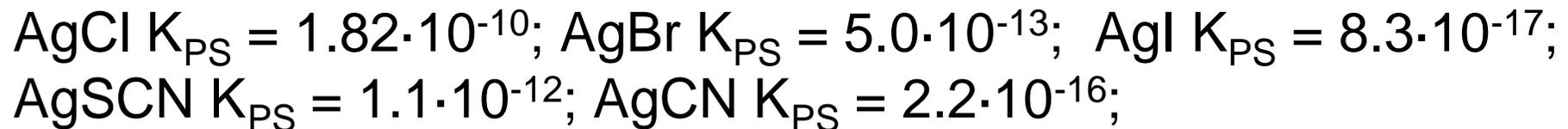
et

$$\text{quantité de A (mol)} = \text{masse de A (en grammes)} / M_W \text{ de A (g/mol)}$$

7.4 Titrage par précipitation: L'argentimétrie

Parmi les titrages par précipitation les plus courants, l'**argentimétrie** occupe une place de choix.

Ceci est dû au fait que le produit de solubilité des (pseudo)halogénures d'argent est petit.

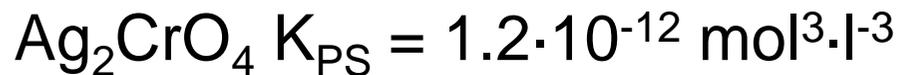


Trois approches distinctes existent: le titrage selon Mohr, le titrage selon Volhard et le titrage selon Fajans.

7.5 Titrage selon Mohr

Le titrage selon **Mohr** permet de quantifier les halogénures et les pseudohalogénures en solution.

Comme indicateur de fin de titrage, on utilise le chromate (CrO_4^{2-}) qui forme un composé rouge peu soluble Ag_2CrO_4 (chromate d'argent).



Attention aux unités (à la stoechiométrie):

Bien que le produit de solubilité $K_{\text{PS}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ soit comparable à ceux des (pseudo)halogénures d'argent, la **solubilité** est différente.

Afin d'effectuer un titrage de Mohr, il convient d'ajuster le pH entre 7-9.

A un pH trop acide, l'équilibre chromate–dichromate diminue sensiblement $[\text{CrO}_4^{2-}]$, ce qui empêche la formation du précipité rouge brique Ag_2CrO_4 .



A un pH trop basique, il se forme Ag_2O qui est insoluble.

Problèmes

i) Quelle est la concentration maximale d'argent dans une solution contenant

a) Cl^-

b) CrO_4^{2-}

$$\text{a) } S = \sqrt{K_{\text{PS}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.82 \cdot 10^{-10}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{b) } S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{PS}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6.69 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

On constate que malgré la différence des produits de solubilité, la $[\text{Ag}^+]$ requise pour que Ag_2CrO_4 précipite est cinq fois plus importante que pour que AgCl précipite!

ii) Quand est-ce que le Ag_2CrO_4 commence à précipiter en quantité appréciable?

Dès l'apparition de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$, les expressions des produits de solubilité s'appliquent simultanément. Leur rapport donne la relation

$$\frac{K_{\text{PS}}[\text{AgCl}]}{K_{\text{PS}}[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.82 \cdot 10^{-10}}{1.2 \cdot 10^{-12}}$$
$$[\text{Cl}^-] = 151.7 [\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}]$$

La concentration maximale de l'argent est dictée par la solubilité du sel le moins soluble, AgCl ; $S = 1.35 \cdot 10^{-5}\text{M}$

Dès lors, seulement lorsque le rapport des concentrations $[\text{Cl}^-]/[\text{CrO}_4^{2-}] < 2/1000$, le Ag_2CrO_4 commence à précipiter.

iii) Quelle doit être la concentration de Ag^+ pour que ce dernier précipite sous forme de Ag_2CrO_4 , si la concentration du chromate en solution est de $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$K_{\text{PS}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{PS}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{1.2 \cdot 10^{-9}} = 3.46 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Calcul de la concentration de chromate nécessaire pour faire précipité Ag_2CrO_4 à la fin des titration de chlorure, de bromure et de cyanure:

Mohr titration.xls

7.6 Titration selon Volhard

Le titrage selon **Volhard** permet d'introduire le concept du titrage en retour.

Le titrage en retour est recommandé lorsque la réaction à étudier est trop lente pour permettre un titrage direct ou qu'il n'existe pas d'indicateur approprié permettant de déterminer le point d'équivalence.

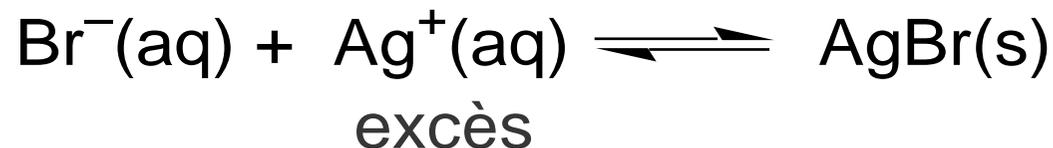
Dans un titrage en retour on ajoute un excès (connu) de réactif. On laisse ensuite réagir en s'assurant que la réaction est quantitative.

Le titrage de l'excès de réactif en retour permet de déterminer la quantité d'analyte présente avant le titrage.

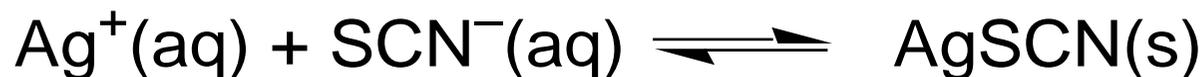
7.6 Titrage selon Volhard (cntd)

Principe:

Lors d'un titrage de Volhard, on ajoute un excès (quantité connue) d'argent à une solution contenant un (pseudo)halogénure.



Après réaction complète, le précipité $\text{AgX}(\text{s})$ est filtré. La solution est titrée en retour avec une solution étalon de SCN^{-}



7.6 Titrage selon Volhard (cntd)

Le Fe(III) sert d'indicateur car ce dernier forme un composé rouge brique (soluble) avec l'excès de SCN^- en solution.



Il faut travailler en milieu acide car $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_{\text{PS}} = 2 \cdot 10^{-39} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$
(Typiquement dans un titrage, on utilise $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$)

Problème

Une solution contenant une quantité inconnue de KBr est titrée selon Volhard. On y ajoute 100 ml de $[\text{AgNO}_3] = 0.095 \text{ M}$ (excès). Lors du titrage avec $[\text{KSCN}] = 0.100 \text{ M}$ en présence de Fe^{3+} la coloration rouge apparaît après addition de 18.3 ml. Déterminer la concentration de Br^- de la solution initiale.

On y ajoute 100 ml de $[\text{AgNO}_3] = 0.095 \text{ M}$ correspondant à 0.0095 mol Ag^+

0.0183 l de $\text{KSCN } 0.100\text{M}$ correspondant à 0.00183 mol SCN . (Excès ajouté de SCN par rapport à la quantité initiale de Br^- .)

$\text{Br}^- = 0.0095 \text{ mol} - 0.00183 \text{ mol} = 0.00767 \text{ mol Br}^-$

$M_w \text{ KBr} = 119.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantité de KBr présente dans l'échantillon:

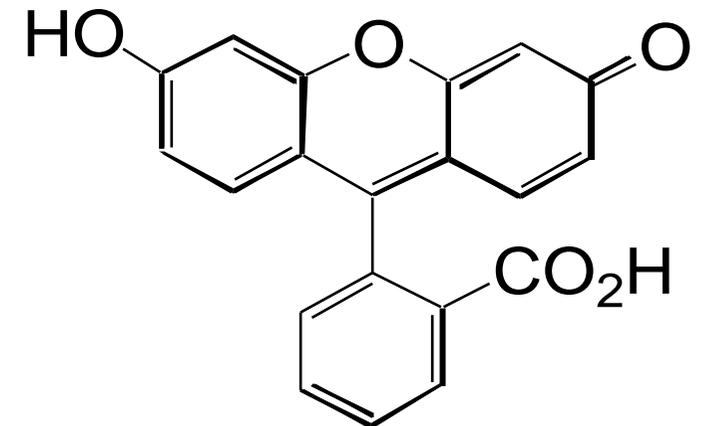
$0.00767 \text{ mol} \cdot 119.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 912.8 \text{ mg}$

7.6 Titrage selon Fajans

Le titrage selon **Fajans** permet d'introduire le concept des indicateurs d'absorption.

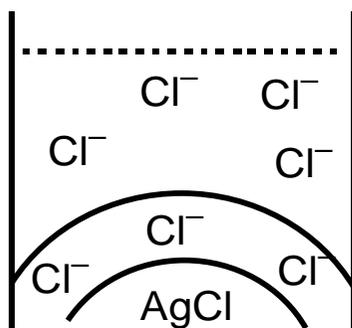
L'indicateur d'absorption est un composé organique qui tend à s'absorber sur la surface d'un solide (colloïde) lors d'un titrage par précipitation.

L'indicateur le plus souvent utilisé dans les titrages par précipitation est la fluorescéine. L'anion fluorescéinate (qui est **vert-jaunâtre**) forme avec l'argent un sel de couleur rouge intense qui est adsorbé à la surface du précipité colloïdal, suivant la charge de celui-ci.



Fluorescéine

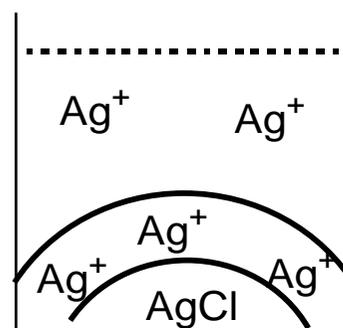
Début du titrage



Cl⁻ présent en excès

Surface du colloïde chargée –

Fin du titrage



Ag⁺ présent en excès

Surface du colloïde chargée +
Ind⁻ est absorbé sur le colloïde
AgInd est formé

Résumé: Les méthodes titrimétriques

Titration

Point d'équivalence

Titration par précipitation: L'argentimétrie

Mohr

Volhard

Fajans