

Résolution de problèmes de titrage

Il existe trois types courants de titrage : les titrages directs, indirects et en retour.

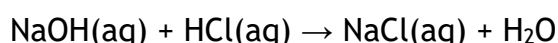
Titrages directs :

Dans les titrages directs, le titrant réagit directement avec l'analyte au cours du titrage. On calcule la concentration de l'analyte en effectuant un bilan stoechiométrique (analyte et titrants sont en quantités stoechiométriques au point d'équivalence) entre les nombres de moles du titrant et de l'analyte, puis en convertissant ces nombres de moles en quantités mesurables (concentrations, volumes,...).

Exemple :

20,00 ml d'une solution d'HCl de concentration inconnue est titrée à l'aide de NaOH 1,000 M. Le terme du titrage survient après ajout de 10,00 ml de la solution de NaOH.

La réaction est:



Le bilan stoechiométrique nous indique donc que au point d'équivalence

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

On ne connaît pas directement les nombres de mole, mais on peut les relier à des quantités connues:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}; \quad n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

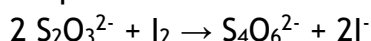
$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} \rightarrow c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}} = 1,000 \text{ M} \cdot 10,00 \text{ ml} / 20,00 \text{ ml} = 0,5000 \text{ M}$$

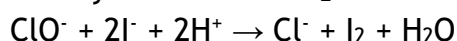
Titrages indirects :

Dans les titrages indirects, on transforme l'analyte qui ne peut pas être directement titré (normalement parce qu'il n'existe pas de moyen de détecter le terme du titrage) en un analyte secondaire titrable.

Par exemple, on utilise souvent les titrages indirects dans les titrages redox pour lesquels il n'existe que très peu d'indicateurs colorés indiquant le terme du titrage. Une exception est l'I₂ dont la présence peut être révélée par de l'amidon. On peut ainsi faire des titrages redox de solution d'I₂ (analyte secondaire), un oxydant, à l'aide de solutions titrées de S₂O₃²⁻ (le titrant), un réducteur selon l'équation :



Les titrages indirects nous permettent d'étendre les titrages redox à tous les oxydants. Par exemple, le titrage de l'eau de javel NaOCl, un oxydant, par S₂O₃²⁻ ne peut pas être directement effectué car il n'existe aucun moyen de détecter le terme du titrage. On transforme donc d'abord NaOCl en un autre oxydant titrable, l'analyte secondaire I₂ à l'aide de la réaction :



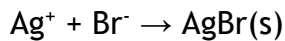
Remarquons que l'analyte secondaire est un **produit** de la réaction de l'analyte primaire. La résolution du problème d'un titrage indirect implique d'effectuer deux

bilans stoechiométriques. Le premier pour déterminer la quantité d'analyte secondaire (ici I_2) à partir de la consommation de titrant (ici $S_2O_3^{2-}$). Le deuxième pour déterminer la quantité d'analyte primaire (ici ClO^-) à partir de la quantité d'analyte secondaire (ici I_2).

Titrages en retour :

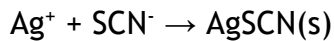
Dans les titrages en retour, on fait réagir l'analyte avec un analyte secondaire titrable, dont on titre l'excès.

Par exemple, la méthode de Volhard est un titrage en retour utilisé pour titrer les ions halogénures tels que Br^- . L'analyte secondaire est Ag^+ que l'on ajoute en excès à la solution de Br^- induisant la précipitation de $AgBr$:



Notons que dans un titrage en retour l'analyte secondaire est un **réactif** dans la réaction avec l'analyte primaire.

L'excès de Ag^+ peut maintenant être titré à l'aide d'une solution titrée de SCN^- :



Lors de la résolution d'un problème de titrage en retour, on détermine tout d'abord l'excès d'analyte secondaire par un bilan stoechiométrique :

$$lci : n_{Ag^+, \text{ en excès}} = n_{SCN^-}$$

Puis, on calcule la quantité d'analyte secondaire ayant réagit :

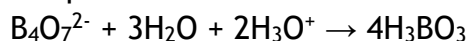
$$n_{Ag, \text{ ayant réagit}} = n_{Ag \text{ initial}} - n_{Ag^+, \text{ en excès}}$$

On détermine enfin la quantité d'analyte primaire par un bilan stoechiométrique :

$$lci : n_{Br^-} = n_{Ag, \text{ ayant réagit}}$$

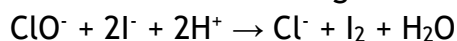
Exercices :

1) On titre 20,00 ml d'une solution de tétraborate $B_4O_7^{2-}$ à l'aide d'une solution titrée d'HCl 0,1 M dont le facteur est 1,045 en utilisant l'indicateur mixte Tashiro. L'équation de la réaction de titrage est :

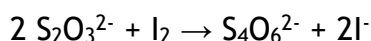


Le virage est observé après ajout de 15,05 ml de la solution titrée. Calculer la concentration en tétraborate.

2) On cherche à déterminer le pourcentage massique de NaOCl dans une solution aqueuse d'eau de Javel. Pour cela on fait tout d'abord réagir 1,000 g de la solution d'eau de Javel avec 2 g de KI selon la réaction



Puis on titre l'iode I_2 à l'aide d'une solution de thiosulfate 0,1000 M selon la réaction



Le virage est observé après ajout de 5,65 ml de la solution titrée. Calculer le pourcentage massique de NaOCl.

3) On cherche à déterminer la concentration en sel de cuisine NaCl d'une solution à l'aide de la méthode de Volhard. Pour cela on fait réagir 10,00 ml de la solution saline avec 20,00 ml d' $AgNO_3$ 0,1000 M. On titre l'excès d' Ag^+ à l'aide d'une

solution de SCN^- 0,05000 M. Le virage est observé après ajout de 17,60 ml de la solution titrée. Calculer la concentration molaire en NaCl de la solution saline.