

Compte rendu du TP 8

Ce que je dois retenir :

- Quand je propose une réaction de titrage, toujours me demander comment détecter l'équivalence.
- Pour un titrage indirect, je raisonne en quantité de matière et non en concentration.
- Pour un titrage indirect, le réactif analysé doit être limitant dans les réactions avant le titrage.
- Pour étudier la compétition d'un réactif entre deux réactions (c.a.d si ce réactif réagit par l'une ou l'autre), il faut que les deux bilans aient le même coefficient stoechiométrique pour le réactif étudié.

I Titrage des chlorures par la méthode de Mohr

Objectifs :

- Déterminer la concentration en chlorure dans la solution à analyser.

Protocole :

- Prélever 20 mL de la solution de NaCl à titrer.
- Ajouter quelques gouttes de solution de K_2CrO_4 à $140 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Titrer par la solution de nitrate d'argent à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Résultats :

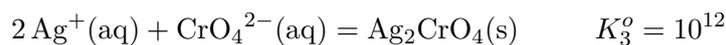
Le volume équivalent mesuré est de 11,2 mL.

Analyse :

La réaction de titrage est :



La réaction est détectée par l'apparition de chromate d'argent, précipité rouge brique, selon la réaction :



On peut donc écrire à l'équivalence :

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

On en déduit :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_T V_E}{V_p} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 11,2}{20} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II Titrage des chlorures par la méthode de Charpentier-Volhard

Objectifs :

- Déterminer la concentration en chlorure dans la solution à analyser.

Protocole :

- Introduire 50 ml de la solution de chlorure à analyser avec 50 ml de la solution de AgNO_3 à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Agiter quelques minutes.
- Verser ensuite dans la solution 5,0 ml d'acide nitrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques gouttes d'alun de fer III (solution de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$).
- Titrer par la solution de KSCN à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tout en agitant.

Résultats :

Le volume équivalent mesuré est de 12,3 mL. Le volume équivalent est peu fiable car l'apparition du complexe était compliquée à percevoir.

Analyse :

Il s'agit d'un titrage indirect. Les ions chlorure réagissent avec un excès d'ion argent selon :



On a alors :

$$\underbrace{n_{\text{Ag}^+, \text{tot}}}_{\text{Argent introduit}} = \underbrace{n_{\text{Cl}^-}}_{\text{Argent ayant réagi}} + \underbrace{n_{\text{Ag}^+, \text{f}}}_{\text{Argent en excès}}$$

On titre alors la quantité d'ion argent en excès par la réaction :



L'équivalence est détectée par la formation du complexe thiocyanatofer III selon :



On a à l'équivalence :

$$n_{\text{Ag}^+, \text{f}} = n_{\text{SCN}^-}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cl}^-} &= n_{\text{Ag}^+, \text{tot}} - n_{\text{Ag}^+, \text{f}} \\ &= n_{\text{Ag}^+, \text{tot}} - n_{\text{SCN}^-} \\ &= [\text{Ag}^+]V_1 - [\text{SCN}^-]V_E \end{aligned}$$

On a donc finalement :

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{[\text{Ag}^+]V_1 - [\text{SCN}^-]V_E}{V_p} \\ &= \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 50 - 5,0 \cdot 10^{-2} \times 11,2}{50} \\ &= 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

III Titrage de l'acidité totale d'un échantillon**Objectifs :**

— Déterminer l'acidité totale de l'échantillon à analyser.

Protocole :

- Dans un bécher, introduire 10 ml de la solution d'acide sulfurique à analyser, 2,0 ml de solution de KI à $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2,0 ml de solution de KIO_3 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Titrer par la solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

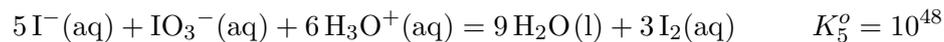
Résultat :

Solution d'acide chlorhydrique : Le volume équivalent mesuré est de 4,3 mL. C'est un volume équivalent bien faible, il faudrait réadapter le titrage.

Sprite : Le volume équivalent mesuré est de 3,0 mL pour 5 mL de sprite prélevé.

Analyse :

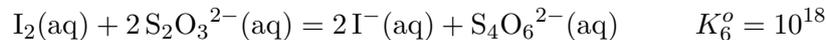
Il s'agit d'un titrage en retour. On commence à faire réagir tous les H_3O^+ disponibles selon la réaction :



Les H_3O^+ sont limitants. On a donc :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{6} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3}$$

On titre ensuite le diiode formé par les ions thiosulfates selon la réaction :



A l'équivalence, on a donc :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

On en déduit :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Et donc pour l'échantillon d'acide sulfurique :

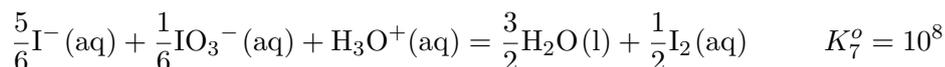
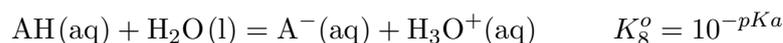
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_E}{V_p} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 4,3}{10} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et pour le sprite :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{tot}} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_E}{V_p} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \times 3,0}{5} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarques :

- Les H_3O^+ disponibles sont les H_3O^+ libres en solution mais également ceux sur les acides de pKa inférieur à 5-6. En effet, pour un hydrogène sur un acide AH, il faut déjà le détacher de l'acide avant de le faire réagir selon successivement :



L'enchaînement des deux réactions conduit alors à une réaction de constante :

$$K_9^o = K_8^o \times K_7^o = 10^{8-pKa}$$

Pour avoir cette réaction quantitative, il faut :

$$pKa < 5$$

- On aurait pu voir la différence entre H_3O^+ libre et H_3O^+ disponible avec une mesure du pH. Le pH ne reflète que les H_3O^+ libres alors que la mesure effectuée est liée à tous les H_3O^+ disponibles.