



**Universit édu Burundi**  
**Facult édes Sciences**  
**D épartement de Chimie**

**SYLLABUS DU COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE**  
**( CHI2414)**

Baccalaur éat II en Sciences Chimiques et Sciences de la terre

Volume horaire : 4 Cr édits : 60 heures  
(Th éorie : 30 heures, Travaux pratiques : 30 heures)

Pr épar épar:

Prof. Christophe NIYUNGEKO

Ann ée Acad émique 2023 – 2024

**Email : christophe.niyungeko@ub.edu.bi**

## **Avant- propos**

Ce cours a pour objectif principal de fournir une base solide qui soutient les principes fondamentaux de chimie que requiert le domaine de la chimie analytique. Il vise à présenter une gamme de techniques modernes d'analyse chimique. Aussi, comme les étudiants de Baccalauréat II en Sciences Chimiques et Sciences de la Terre entreront dans le laboratoire de chimie analytique, l'autre but sera d'introduire une pratique de laboratoire de chimie analytique. La chimie analytique comprend une analyse quantitative et une analyse qualitative. Nous pensons que l'analyse quantitative est plus adaptée aux étudiants qui commencent le cours de chimie analytique. La matière de cours couvre à la fois les aspects fondamentaux et les aspects pratiques de chimie analytique. Après les généralités où on définit les différentes étapes d'une analyse quantitative, les erreurs expérimentales sont passées en revue. Les méthodes classiques d'analyse par gravimétrie et par titrimétrie sont développées dans les points II et III. Dans les méthodes volumétriques, on distinguera les titrages acido-basiques (ou acidimétrie-alkalimétrie), les titrages par précipitation (ou précipitimétrie), les titrages par complexation, (ou complexométrie) et les titrages par oxydo-réduction.

Pour faciliter encore la compréhension, nous avons élaboré quelques exercices d'application qui permettront aux étudiants de résoudre d'autres exercices trouvés dans la littérature. Ces exercices sont placés à la fin de chaque chapitre pour permettre à l'étudiant de s'exercer après les différentes théories développées.

D'une manière détaillée, voici comment le cours sera organisé

### **Objectif général**

Après le cours, l'étudiant aura maîtrisé les méthodes générales d'analyse quantitative.

### **Objectifs spécifiques**

A la fin de ce cours, l'étudiant doit être capable de:

- doser une substance donnée par la méthode gravimétrique
- doser une substance donnée par la méthode précipitimétrique
- doser une substance donnée par la méthode complexométrique
- doser une substance donnée par la méthode d'oxydo-réduction.
- utiliser les titrages automatisés

## **Démarche méthodologique**

Le cours magistral par la méthode expositive sera épaulé par la méthode participative avec les exercices.

## **Mode d'évaluation**

Quelques interrogations écrites seront données au milieu du cours. A la fin de 30 heures de cours théorique et exercices et 30 heures de travaux pratiques, un examen écrit comprenant la théorie et les exercices sera donné. Les rapports des travaux pratiques seront sanctionnés par une note qui fera partie de la note globale.

Aux étudiants de tirer le meilleur profit de ce cours mis à leur disposition.

## Table des matières

Avant- propos .....	i
D émarc he m éthodologique .....	ii
Table des mati ères .....	iii
I. G énéralit és .....	1
I. 1. Introduction.....	1
I. 2. Les étapes d'une analyse quantitative.....	1
I. 2.1. Choix de la méthode d'analyse .....	2
I. 2.2. Echantillonnage.....	3
I. 2.3. Préparation d'un échantillon de laboratoire .....	4
I. 2. 4. D éfinition de la taille des prises.....	6
I. 2.5. Pr éparation des solutions des échantillons.....	6
I. 2.6. Elimination des interf érences.....	9
I. 2.7. Etalonnage et mesure .....	10
I. 2. 8. Calcul des r ésultats .....	10
I. 2.9. Evaluation des r ésultats à partir de l'estimation de leur fiabilité.....	10
II. M éthodes gravim étriques .....	10
II. 1. Introduction .....	10
II. 2. Propri ét és des pr écipit és et des agents pr écipitants .....	12
II. 2. 1. Taille des particules .....	13
a) Facteurs déterminant la taille des particules d'un précipité .....	13
b) M écanisme de formation des pr écipit és.....	13
c) Contr ôle exp érim entale de la taille des particules.....	14
II. 2. 2. Les pr écipit és collo ïdaux .....	15
II. 2. 3. La copr écipitation .....	17
1) L'adsorption de surface.....	17
2) Formation de cristaux mixtes.....	18
3) Occlusion et pi égeage m écanique .....	19
4) Erreurs li és à la copr écipitation.....	19
III. Les m éthodes volum étriques .....	20
III. 1. Introduction .....	20
III. 2. Aspects g énéraux de la titrim étrie volum étrique.....	20
III. 2. 1. Quelques d éfinitions.....	20
III. 2. 2. Point d'équivalence et point de fin de titrage.....	21
III. 2. 3. Etalons primaires et éalons secondaires .....	22
III. 2. 3. 1. D éfinitions et crit ères .....	22
III. 2. 3. 2. Les solutions éalons .....	22
III. 3. Classification des m éthodes volum étriques de titrages.....	23
III. 3. 1. Acidim étrie-alcalim étrie.....	23
III. 3. 2. Les titrages par pr écipitation ou pr écipitim étrie .....	29
1. Introduction .....	29
2. Rappel sur le produit de solubilit é.....	29
3. Les courbes de titrage argentim étrique .....	30
4. Les points de fin de titrages en argentim étrie .....	34
4.1. Les indicateurs chimiques utilis és en argentim étrie.....	35
III. 3. 3. Les titrages complexom étriques- Complexom étrie.....	38
3.1. Introduction .....	38
3. 2. Les r éactions de formation des complexes.....	38
3. 3. Les titrages par les acides aminocarboxyliques .....	39
3.3. 1. L'acide éthylènediaminetétraacétique, EDTA .....	39

3. 3. 2. Les équilibres en présence d'EDTA.....	41
3. 3. 3. Les courbes de titrage par l'EDTA .....	44
3. 3. 4. Les indicateurs employés dans les titrages de l'EDTA.....	47
III. 3. 4. Les titrages par oxydo-réduction – Oxydo-réductimétrie .....	49
3. 4. 1. Les réactions d'oxydo-réduction .....	49
3. 4. 2. Les réactifs auxiliaires.....	50
3. 4. 3. Normalités des solutions oxydantes et réductrices.....	51
3. 4. 4. Application des oxydants étalons .....	52
4. 1. Permanganate de potassium- Permanganométrie.....	52
4. 2. Le dichromate de potassium- Chromatométrie .....	55
4. 4. L'iode .....	55
3. 4. 5. Application des réducteurs étalons.....	56
5.1. Les solutions de fer .....	56
5. 2. Le thiosulfate de sodium .....	57
IV. Titrimétrie automatique.....	68
IV. 1. Potentiel électrochimique et équation de Nernst.....	68
IV. 2. pH et potentiel électrochimique .....	70
IV. 3. Potentiométrie et les électrodes indicatrices .....	71
a) Les électrodes de référence .....	71
b) Les électrodes indicatrices .....	72
IV.4. Les courbes de titrage impliquant des réactions d'oxydo-réduction.....	58
Concentration des réactifs .....	63
IV. 5. Les titrages potentiométriques .....	74
IV. 6. Titrimétrie automatique.....	78
Références bibliographiques .....	81

# I. Généralités

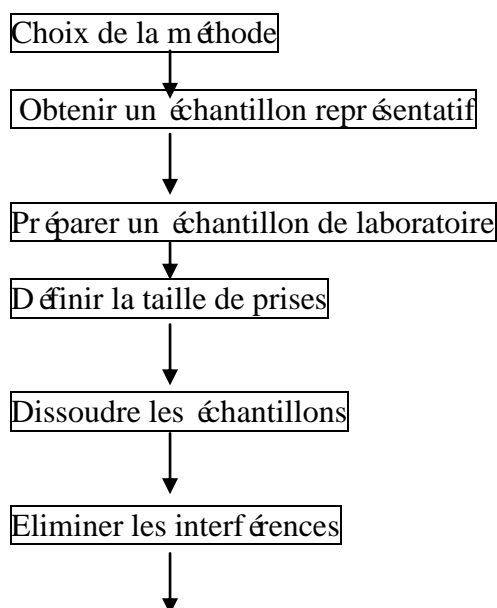
## I. 1. Introduction

La chimie analytique est la science étudiant l'élaboration et la théorie des méthodes d'analyse chimique à l'aide desquelles on met en évidence la composition chimique des substances ou de leur mélange. La chimie analytique a pour objet la **séparation** des constituants d'un échantillon de matière, leur **identification** et la détermination de leurs quantités respectives. L'analyse chimique comprend deux parties essentielles : l'analyse quantitative et l'analyse qualitative. L'analyse qualitative révèle la nature chimique des substances présentes alors que l'analyse quantitative permet de chiffrer l'importance relative d'une ou de plusieurs d'entre elles qu'on appellera analytes.

Comme on opère toujours une analyse qualitative avant d'entreprendre une analyse quantitative, nous allons nous intéresser, dans ce cours, à l'analyse quantitative tout en supposant que les éléments ou ions ont été identifiés qualitativement. Il faut recourir à l'analyse qualitative même quand on a à déterminer dans la substance le pourcentage d'un constituant dont la présence est connue avec certitude. Cela s'explique par le fait qu'on ne peut choisir une méthode de dosage quantitatif convenable que si l'on sait que les autres éléments ou ions sont présents ou non dans la substance étudiée.

## I. 2. Les étapes d'une analyse quantitative

En général, une analyse quantitative englobe la séquence des opérations indiquées dans la figure suivante :



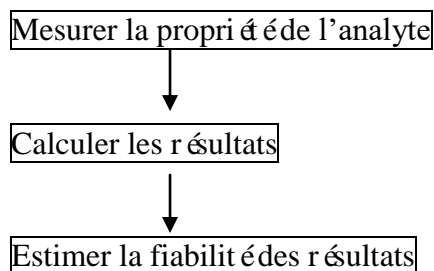


Figure I. 1. Les étapes d'une analyse quantitative

Dans certains cas, on peut omettre une ou plusieurs de ces étapes. Cependant, toutes jouent un rôle important dans la réussite d'une analyse.

### I. 2.1. Choix de la méthode d'analyse

Une première étape cruciale dans toute analyse quantitative est la sélection d'une méthode. Ce choix parfois difficile, nécessite une expérience et intuition de la part du chimiste. Le niveau d'exactitude souhaité est un critère de sélection important. Malheureusement, une haute fiabilité requiert toujours un grand investissement en temps. La méthode retenue représente habituellement un compromis entre exactitude et économie.

Un deuxième critère lié à des facteurs économiques et le nombre d'échantillons à analyser. Si ce nombre est élevé on peut consacrer du temps à des opérations préliminaires de mise au point d'étalonnage, d'instruments et d'équipement, ainsi qu'à la préparation des solutions étalons. Pour un seul échantillon, voire quelques-uns, il peut être avantageux de choisir une méthode qui évite ou minimise ces opérations préliminaires.

Enfin, le choix de la méthode est toujours régi par la complexité de l'échantillon ainsi que par le nombre de ses constituants.

Quelles sont ces méthodes parmi lesquelles on doit effectuer un choix ? En général, on calcule les résultats d'une analyse quantitative à partir de deux mesures. L'une est la masse ou le volume de l'échantillon à analyser. La seconde, qui clôture normalement l'analyse est la mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon. Les chimistes classent les méthodes analytiques selon la nature de cette mesure finale. On distingue :

1. Les méthodes gravimétriques dans lesquelles on détermine la masse de l'analyte ou d'un composé qui lui est apparent chimiquement.
2. Les méthodes volumétriques dans lesquelles on mesure le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte.

3. Les méthodes électroanalytiques qui impliquent la mesure de grandeurs électriques telles que le potentiel, le courant, la résistance et la quantité d'électricité.
4. Les méthodes spectroscopiques qui sont basées sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes ou molécules d'analyte, ou sur la production de ce type de rayonnement.
5. Diverses méthodes qui incluent la mesure des grandeurs telles que le rapport masse/charge (spectrométrie de masse), la vitesse de désintégration radioactive, la chaleur de la réaction, la vitesse de la réaction, la conductivité thermique, l'activité optique et l'indice de réfraction.

Les deux premières méthodes qui constitueront la majeure partie de ce cours peuvent être considérées par certains comme dépassées, parce que des méthodes instrumentales plus précises, plus spécifiques et plus récentes existent actuellement. Cependant, l'enseignement de ces méthodes dites classiques restera longtemps encore au cœur de la l'apprentissage de la chimie analytique parce qu'elles constituent un champ d'application pour l'apprentissage au laboratoire. Par conséquent, elles jouent un rôle important dans la chimie analytique moderne.

Aussi, la chimie se pratique à différents niveaux, et souvent en fonction des instruments dont on dispose et du but recherché. Ce n'est pas, par exemple, parce que la spectroscopie permet aux laboratoires hautement spécialisés et les mieux équipés d'effectuer rapidement des dosages précis des microtraces d'un élément, que l'analyste n'effectuera pas, à moindre coût des analyses en utilisant ces méthodes.

Enfin, ces méthodes dites classiques sont souvent utilisées pour étalonner et/ou valider des analyses instrumentales.

## **I. 2.2. Echantillonnage**

Pour donner des résultats significatifs, une analyse doit être effectuée sur un échantillon dont la composition reproduit fidèlement celle de l'ensemble du matériau dont il a été prélevé. L'échantillonnage consiste à obtenir une petite masse dont la composition est exactement semblable à celle de l'ensemble du matériau dont elle a été prélevée. Lorsque le matériau est volumineux et inhomogène, l'obtention d'un échantillon représentatif est difficile.

Considérons par exemple un wagon contenant 25 tonnes de minerai d'argent. L'acheteur et le vendeur doivent convenir d'un prix basé essentiellement sur la teneur en argent du chargement. Le minerai lui-même est absolument hétérogène, car il est constitué de nombreux blocs dont la taille et la teneur en argent sont variables. L'analyse de ce chargement sera

effectuée sur un échantillon qui pèse environ un gramme. Pour que l'analyse soit significative, il faut que la composition de ce petit échantillon soit représentative de celle des 25 tonnes de minerai du chargement. Isoler un gramme de matière qui reflète exactement la composition moyenne de quelque 25 000 000 g de matériau brut est une entreprise difficile qui nécessite une manipulation soignée et systématique de tout le chargement.

Beaucoup de problèmes d'échantillonnage sont plus faciles à résoudre que ce cas particulier. Cependant, quel que soit la complexité du problème, le chimiste doit avoir l'assurance que l'échantillon de laboratoire est représentatif de l'ensemble avant de procéder à une analyse.

L'échantillonnage des matériaux en vrac comporte 3 étapes :

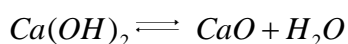
1. Identification de l'ensemble dont il faut tirer l'échantillon
2. Récolte d'un échantillon brut vraiment représentatif de l'ensemble
3. Réduction de l'échantillon brut en quelques centaines de grammes d'un échantillon de laboratoire qui sera analysé.

Habituellement, la première étape est immédiate avec des ensembles aussi divers qu'un chargement de minerais, un carton de flacons contenant des comprimés de vitamine, un champ de blé, le cerveau d'un rat ou la vase d'un fond de rivière. Les étapes 2 et 3 sont rarement simples et peuvent nécessiter plus de travail et d'ingéniosité que chacune des autres étapes du schéma analytique complet.

### **I. 2.3. Préparation d'un échantillon de laboratoire**

Si l'échantillon est solide, il est broyé afin de réduire la taille des particules, malaxé pour assurer son homogénéité et stocké pendant une durée variable avant que l'analyse ne commence. Selon le degré d'humidité de l'environnement, l'eau peut s'adsorber ou se désorber au cours de chacune de ces opérations. Comme un gain ou une perte d'eau modifie la composition chimique des solides, il est souvent judicieux de sécher les échantillons justes avant de commencer l'analyse. On peut aussi déterminer le degré d'humidité d'un échantillon au moment de l'analyse par une procédure analytique distincte.

L'eau essentielle constitue une partie intégrante de la structure moléculaire ou cristalline d'un composé à l'état solide. Ainsi l'eau de cristallisation d'un solide stable (tel que  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est une eau essentielle. L'eau de constitution est un deuxième type d'eau essentielle ; elle se trouve dans des composés qui libèrent des quantités stoechiométriques lorsqu'ils sont chauffés ou décomposés. On trouve des exemples de ce type d'eau dans l'hydroxyde de calcium



L'eau non essentielle est retenue par le solide par des forces physiques. Elle n'est pas nécessaire à la caractérisation de la composition chimique de l'échantillon et n'intervient donc pas dans aucun rapport stoechiométrique. C'est en général l'eau adsorbée et l'eau occluse, c'est-à-dire l'eau piégée dans des poches microscopiques distribuées irrégulièrement dans des cristaux solides.

Le traitement de l'humidité dans les échantillons solides dépend de l'information recherchée. Lorsqu'on a besoin de la composition du matériau tel qu'on l'a reçu, on essaie surtout d'éviter que sa teneur en eau ne soit modifiée suite au broyage ou à tout autre traitement préliminaire et au stockage. Lorsque de telles modifications sont inévitables ou probables, il est conseillé de déterminer la perte de masse par séchage en utilisant une procédure reproductible (par exemple chauffage à poids constant à 105<sup>0</sup>C) dès la réception de l'échantillon. Ainsi au moment d'effectuer l'analyse, l'échantillon est de nouveau séché à cette température pour que les données puissent être corrigées par rapport à l'échantillon de départ.

L'humidité relative est le rapport de la pression de la vapeur d'eau dans l'atmosphère à sa pression de vapeur à saturation. A 25<sup>0</sup>C, la pression partielle de l'eau dans l'air saturé vaut 23,76 torr. Dès lors, si de l'air à cette température contient de l'eau à une pression partielle de 6 torr, son humidité relative est

$$\frac{6,00}{23,76} = 0,253 \text{ ou } 25\%$$

La teneur en eau de certaines substances change fortement avec les variations d'humidité et de température. Les matériaux colloïdaux qui contiennent de grandes quantités d'eau sont particulièrement sensibles à ces paramètres. Ainsi la teneur en eau d'un amidon de pomme de terre est passé de 10 à 21 % lorsque l'humidité relative a augmenté de 20 à 70 %. Pour ces sortes de substances, on ne peut obtenir des données analytiques comparables provenant de deux laboratoires, ou éventuellement du même laboratoire, qu'en détaillant soigneusement la procédure utilisée pour tenir compte de la teneur en eau. Ainsi, les échantillons sont souvent séchés jusqu'au poids constant à 105<sup>0</sup>C, ou une autre température spécifiée. Les analyses sont ensuite effectuées et les résultats sont présentés sur la base de l'échantillon sec.

Souvent, la seule manière sûre d'obtenir un résultat sur base de l'échantillon sec nécessite la détermination séparée de l'humidité d'une série d'échantillons prélevés en même temps que les échantillons à analyser. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la teneur en eau des échantillons solides. La plus simple consiste à mesurer la perte de masse après que l'échantillon ait été chauffé entre 100 et 110<sup>0</sup>C (ou une autre température spécifiée) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon séché devienne constante. Toutefois, cette méthode simple n'est

absolument pas spécifique de l'eau, et de grandes erreurs systématiques par excès peuvent survenir dans des échantillons qui libèrent des produits de décomposition volatiles (autres que l'eau) lorsqu'ils sont chauffés. On peut essayer de développer des méthodes extrêmement sélectives en fonction de l'échantillon.

#### **I. 2. 4. Définition de la taille des prises**

Les prises sont des portions de matériau approximativement égales qui subissent simultanément le même traitement analytique. La plupart des analyses sont effectuées sur des prises dont la masse ou le volume ont été soigneusement mesurés à l'aide d'une balance analytique ou d'un autre dispositif volumétrique précis. La répétition des mesures améliore la qualité des résultats et permet une estimation de leur fiabilité.

#### **I. 2.5. Préparation des solutions des échantillons**

La plupart des analyses s'effectuent sur des solutions de l'échantillon. Idéalement, le solvant doit dissoudre rapidement la totalité de l'échantillon (et pas seulement l'analyte). Les conditions de dissolution doivent être suffisamment douces pour éviter toute perte de l'analyte. Toutefois, beaucoup de matériaux à analyser sont insolubles dans les solvants usuels. C'est le cas par exemple de minéraux silicatés, de polymères à masse molaire élevée ou de certains tissus animaux. La mise en solution de l'analyte dans ces types de matériaux peut être une tâche longue et difficile qui peut impliquer le chauffage de l'échantillon dans des solutions aqueuses d'acides forts, de bases fortes, d'oxydants, de réducteurs ou d'une combinaison de ces réactifs, sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène ou sa fusion à haute température en présence de divers fondants.

Parmi tant de réactifs et de techniques disponibles pour décomposer et dissoudre des échantillons analytiques, le meilleur choix assure la réussite d'une analyse, surtout si elle implique des matériaux réfractaires ou si l'analyte est à l'état des traces.

##### **2.5. 1. Différentes méthodes de décomposition et dissolution des échantillons**

Les méthodes générales pour décomposer des échantillons solides et liquides de manière à obtenir des solutions aqueuses d'analytes sont au nombre de quatre :

1. Le chauffage avec des solutions aqueuses d'acides forts (ou parfois de bases fortes) en récipient ouvert. Habituellement, on chauffe par une flamme ou une plaque chauffante une suspension dans l'acide jusqu'à ce qu'on estime que la dissolution est complète par disparition de la phase solide. La température de décomposition est le point d'ébullition (ou de

décomposition) du réactif acide. Les acides souvent employés sont l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide perchlorique.

2. Le chauffage par micro-ondes avec des acides en réacteur fermé Un des principaux avantages des décompositions par micro-ondes par rapport aux méthodes utilisant la flamme ou la plaque chauffante est leur rapidité. Ainsi, même pour des échantillons très réfractaires, la décomposition par micro-ondes peut être terminée après cinq à dix minutes. La différence résulte du fait que les mécanismes de transfert de l'énergie aux molécules sont différents dans les deux méthodes. Dans la méthode conventionnelle, le transfert se fait par conduction. Comme les récipients utilisés sont généralement de mauvais conducteurs, il faut du temps pour les chauffer et transférer ensuite la chaleur à la solution par convection. De plus, à cause de cette convection, seule une petite partie du liquide est maintenue à la température du récipient et donc à son point d'ébullition. Par contre, l'énergie des micro-ondes est transférée simultanément à toutes les molécules de la solution sans qu'il faille chauffer le récipient. Dès lors, la température d'ébullition règne très rapidement dans toute la solution.

3. L'inflammation dans l'air ou oxygène. Pour décomposer un échantillon organique afin de doser ses cations, la méthode la plus simple consiste à le chauffer sur une flamme dans une coupelle ou creuset jusqu'à ce que toute la matière carbonée soit oxydée en dioxyde de carbone. Un chauffage au rouge est souvent nécessaire pour que l'oxydation soit complète (C'est la minéralisation par voie sèche). Les constituants non volatils sont analysés après dissolution du résidu solide. Toutefois, il subsiste une grande incertitude sur le taux de récupération exact des éléments non volatils. Des pertes peuvent résulter de l'entraînement de particules finement divisées par les courants de convection qui entourent le creuset. De plus, certains composés métalliques volatils, comme le cuivre, fer, et vanadium, peuvent se vaporiser pendant la calcination.

Plusieurs constituants élémentaires courants des composés organiques se transforment en produits gazeux si on les pyrolyse en présence d'oxygène. Avec un appareil adéquat, il est possible de piéger quantitativement ces composés volatils, ce qui permet de doser les éléments recherchés. Le chauffage s'effectue habituellement dans un tube à combustion en verre ou en quartz à travers lequel on fait passer un courant de gaz porteur. Le flux gazeux transporte les produits volatils jusqu'à une partie de l'appareil où ils sont séparés et collectés. Les éléments qui peuvent subir ce type de traitement sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes et le soufre.

Une méthode très directe pour décomposer de nombreuses substances organiques implique la combustion avec de l'oxygène dans un récipient fermé. Les produits de la réaction sont

absorbés dans un solvant adéquat avant l'ouverture du réacteur, et sont ensuite analysés par les méthodes habituelles.

Schöniger a proposé un appareil particulièrement simple pour effectuer de telles oxydations (Figure I. 2)



Flacon à paroi épaisse      Bouchon en verre rodé

Figure I. 2. Appareil à combustion de Schöniger

Il est constitué d'un flacon à paroi épaisse d'une capacité de 300 à 1000ml, équipé d'un bouchon en verre rodé auquel est soudé un panier en toile de platine pouvant contenir 2 à 200 mg d'échantillon. L'extrémité de papier sert de point d'allumage. Un petit volume de solution absorbante est placé dans le flacon dont on a remplacé l'air par l'oxygène. Dès que l'extrémité du papier est enflammée, le bouchon obture immédiatement le flacon, que l'on renverse pour empêcher la fuite des produits d'oxydation volatils. En général, la réaction est rapide car elle est catalysée par la toile de platine. Après refroidissement la solution ainsi obtenue est analysée.

4. La fusion dans des sels fondus. De nombreuses substances courantes, notamment les silicates, certains oxydes minéraux et quelques alliages ferreux, ne sont attaqués que lentement, voire pas du tout, par des méthodes qui viennent d'être décrites. Dans ce cas, il faut recourir à un sel fondu. L'échantillon est mélangé avec un sel de métal alcalin, appelé *fondant*, et on procède ensuite à une fusion qui forme un produit hydrosoluble appelé *fonte*. Les fondants décomposent la plupart des substances étant donné la température élevée requise pour leur utilisation (300 à 1000°C) et la forte concentration de réactif en contact avec l'échantillon.

#### 2.5.2. Sources d'erreurs lors de la décomposition et de la dissolution

Plusieurs sources d'erreur sont liées à l'étape de décomposition de l'échantillon. En fait, ce sont ces erreurs qui limitent l'exactitude de l'analyse. Elles comprennent :

1. La dissolution incomplète des analytes. Idéalement le traitement de l'échantillon doit le dissoudre complètement parce qu'il est impossible de récupérer quantitativement un analyte s'il est partiellement retenu à l'intérieur d'un résidu insoluble.
2. Les pertes d'analytes par volatilisation. Lors de la dissolution des échantillons, un problème important réside dans l'éventualité d'une volatilisation partielle de l'analyte. Par exemple le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et d'autres se volatilisent généralement lorsque la dissolution s'effectue en milieu fortement acide alors qu'on perd souvent de l'ammoniac lorsqu'on utilise un réactif basique.
3. L'introduction d'analyte comme contaminant du solvant. Habituellement, la masse de solvant requise pour dissoudre un échantillon est dix à cent fois plus importante que la masse de l'échantillon. Par conséquent, la présence de l'espèce analyte dans le solvant (perte), même à faible concentration, peut conduire à des erreurs significatives, surtout lorsque l'analyte est lui-même à l'état de traces dans l'échantillon.
4. Introduction de contaminants par réaction du solvant avec les parois du récipient. Cette source d'erreur se rencontre souvent dans les décompositions qui impliquent la fusion à haute température.

## **I. 2.6. Elimination des interférences**

Une interférence est une espèce qui cause une erreur en augmentant ou en diminuant la grandeur mesurée par l'analyse. Les propriétés chimiques ou physiques décelées lors d'une analyse sont rarement spécifiques à une seule substance. Usuellement, les réactions utilisées et les propriétés mesurées ne sont caractéristiques que d'un groupe d'éléments ou de composés. Il faut élaborer une procédure pour isoler l'analyte des interférants avant de faire la mesure finale. On ne peut donner aucune règle générale pour éliminer les interférences ; en fait, la résolution de ce problème peut être l'aspect le plus difficile d'une analyse.

Deux méthodes générales permettent de traiter les interférences. La première utilise un agent masquant pour immobiliser ou lier chimiquement l'espèce interférente sous une forme qui ne contribue plus au signal de l'analyte ou ne l'atténue plus. Il est évident que l'agent masquant ne doit pas perturber le comportement de l'analyte.

La seconde approche consiste à faire passer l'analyte et ses interférences dans des phases distinctes qui peuvent être séparées mécaniquement. La manière la plus courante d'effectuer ce type de séparation est de recourir à la chromatographie qui sera vue prochainement.

## I. 2.7. Etalonnage et mesure

Tous les résultats analytiques dépendent de la mesure finale  $X$  d'une propriété physique de l'analyte. Cette propriété doit varier d'une manière connue et reproductible avec la concentration  $C_A$  de l'analyte. Idéalement, la grandeur physique mesurée est directement proportionnelle à la concentration  $C_A$ . Dès lors

$$C_A = kX$$

où  $k$  est un facteur constant. A deux exceptions près, les méthodes analytiques nécessitent la détermination empirique de  $k$  à l'aide d'étalons chimiques pour lesquels  $C_A$  est connu<sup>1</sup>. La détermination de  $k$ , étape importante dans la plupart des analyses s'appelle étalonnage.

## I. 2. 8. Calcul des résultats

Le calcul des concentrations en analyte à partir des données expérimentales est habituellement simple et direct, grâce surtout aux calculatrices et aux ordinateurs actuels. Ces calculs sont basés à la fois sur les données expérimentales brutes rassemblées au cours de l'étape de mesure, sur la stœchiométrie de la réaction chimique éventuellement impliquée et sur les paramètres instrumentaux.

## I. 2.9. Evaluation des résultats à partir de l'estimation de leur fiabilité

Les résultats d'une analyse sont incomplets sans une estimation de leur fiabilité. L'expérimentateur doit fournir une mesure des incertitudes associées aux résultats calculés pour que les données expérimentales aient quelque valeur. L'évaluation des résultats sera vue prochainement.

## II. Méthodes gravimétriques

### II. 1. Introduction

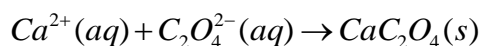
Les méthodes gravimétriques, qui sont basées sur la mesure de la masse sont classées en deux groupes principaux :

1) **Dans les méthodes par précipitation**, l'analyte est converti en précipité très peu soluble qui est ensuite filtré, lavé des impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé.

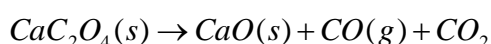
---

<sup>1</sup> Les deux exceptions sont les méthodes gravimétriques et les méthodes coulométriques. Nous verrons que dans ces méthodes,  $k$  peut être calculée à l'aide des constantes physiques connues

**Exemple II. 1 :** Dosage du calcium dans l'eau minérale. La méthode consiste à ajouter un excès d'acide oxalique  $H_2C_2O_4$  à un volume d'échantillon mesuré avec soin. L'addition d'ammoniac entraîne la précipitation quasi-totale du calcium sous forme d'oxalate de calcium. La réaction s'écrit :



Le précipité est recueilli dans un creuset filtrant de masse connue, séché et chauffé au rouge. Cette opération transforme complètement le précipité en oxyde de calcium selon la réaction



Le creuset et le précipité sont refroidis ; pesés et la masse d'oxyde de calcium est déterminée par la différence. La teneur en calcium de l'échantillon est ensuite calculée à partir de la stoechiométrie de la réaction.

**Exemple II. 2** Un échantillon de 0.3516 g d'un détergent commercial au phosphate est chauffé au rouge afin de détruire ses composés organiques. Le résidu est ensuite traité à chaud par HCl qui transforme P en  $H_3PO_4$ . L'anion phosphate est précipité sous forme de  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  par addition de  $Mg^{2+}$  puis de  $NH_3$  aqueux. Après avoir filtré et lavé le précipité est converti en  $Mg_2P_2O_7$  par calcination à  $1000^\circ C$ . Le résidu sec pèse 0.2161 g. Calculer la fraction massique de P dans l'échantillon.

Solution

Dans 222.57 g de  $Mg_2P_2O_7$  on a 61.948 g de P

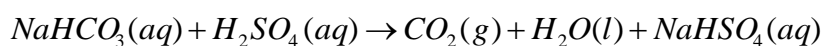
Dans 0.2161 g  $Mg_2P_2O_7$  on a  $\frac{61.948 \times 0.2161}{222.57} g = 0.06015 g$  de P

Dans 0.3516 g de l'échantillon on a 0.06015 g de P

Dans 100g de l'échantillon on a  $\frac{0.06015}{0.3516} \times 100\% = 17.11\%$

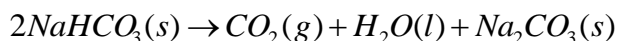
- 2) **Dans les méthodes par volatilisation**, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Le produit volatil est recueilli et pesé; ou bien la masse de l'analyte est déterminée indirectement à partir de la perte de masse de l'échantillon.

**Exemple II. 3:** Détermination de la teneur de l'hydrogencarbonate de Na dans les comprimés antiacides. On pèse un échantillon de comprimés finement broyés et on le traite par l'acide sulfurique dilué pour décomposer l'hydrogencarbonate de sodium en dioxyde de carbone



Cette réaction s'effectue dans un récipient connecté à un tube taré contenant un absorbant qui fixe sélectivement le dioxyde de carbone émis lors du chauffage de la solution. La teneur se calcule comme dans l'exemple ci-dessous.

**Exemple III. 4.** A haute température,  $\text{NaHCO}_3$  se transforme quantitativement en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Lors de la calcination de 0.3592g d'un échantillon de comprimé antiacide contenant  $\text{NaHCO}_3$  et des impuretés volatiles, on a obtenu un résidu de 0.2362 g. Calculer le taux de pureté de l'échantillon.

Solution

La masse de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  libérés par la décomposition est de  $0.3592\text{g} - 0.2362\text{g} = 0.1230\text{g}$

D'après l'équation, une mole de  $\text{CO}_2$  et une mole de  $\text{H}_2\text{O}$  correspondent à 2 moles de  $\text{NaHCO}_3$

Donc  $44\text{g} + 18\text{g}$  correspondent à  $168\text{g}$  de  $\text{NaHCO}_3$

$$0.123\text{g} \rightarrow \frac{0.123 \times 168}{44 + 18} \text{g de NaHCO}_3$$

Le taux de pureté de l'échantillon est alors

$$\frac{\frac{0.123 \times 168}{44 + 18}}{0.3592} \times 100\% = 92.8\%$$

## II. 2. Propriétés des précipités et des agents précipitants

La méthode par précipitation est la plus utilisée. Raison pour laquelle, on va voir les conditions dans lesquelles la précipitation est utilisée correctement dans l'analyse. Idéalement, un réactif précipitant gravimétrique doit réagir avec l'analyte de manière spécifique, ou du moins de manière sélective. Les réactifs spécifiques qui sont rares, ne réagissent qu'avec une seule espèce chimique. Les réactifs sélectifs, plus courants, réagissent avec un nombre limité d'espèces. En plus de sa spécificité ou de sa sélectivité, le réactif précipitant idéal doit réagir avec l'analyte pour donner un produit qui soit :

1. facilement filtré et lavé de ses contaminants
2. suffisamment peu soluble pour qu'aucune perte significative de l'analyte ne se produise au cours des opérations de filtrage et de lavage
3. inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère ;
4. de composition bien définie après avoir séché ou, si nécessaire, calciné

## II. 2. 1. Taille des particules

Les précipités constitués de grosses particules sont généralement préférés parce que les précipités à grosses particules sont faciles à filtrer et à laver les impuretés. En plus, ces précipités sont habituellement plus purs que les précipités finement divisés.

### a) Facteurs déterminant la taille des particules d'un précipité

Les dimensions des particules des solides formés par précipitation sont extrêmement variables. La première catégorie est constituée par les *suspensions colloïdales* dont les particules, invisibles à l'oeil nu, (diamètre compris entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$  cm), s'édimentent difficilement et sont difficiles à filtrer.

Une autre catégorie est constituée par des particules des dimensions de l'ordre du dixième de mm ou plus. La dispersion de telles particules dans la phase liquide est appelée une *suspension cristalline*. Les particules d'une suspension cristalline s'édimentent spontanément et peuvent être facilement filtrés.

Il est clair que la taille des particules d'un précipité dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la solubilité, la température, la concentration des réactifs et la vitesse à laquelle ils sont mélangés. L'effet global de ces divers paramètres peut être interprété, du moins qualitativement, en admettant que la taille particulière dépend d'une seule propriété du système, appelée sursaturation relative définie par :

$$\text{Sursaturation relative} = \frac{Q - S}{S}$$

où Q est la concentration d'une espèce donnée à tout instant et S sa solubilité à l'équilibre.

Les réactions de précipitation sont souvent si lentes qu'on atteint aisément l'état de sursaturation même en ajoutant le réactif goutte à goutte. L'expérience montre que la taille des particules d'un précipité est une fonction inverse de la sursaturation relative moyenne au cours de l'addition du réactif. Ainsi, lorsque la sursaturation relative est grande, le précipité tend à être colloïdal. Quand  $\frac{Q-S}{S}$  est petit, l'observation d'un solide cristallin est probable.

### b) Mécanisme de formation des précipités

L'effet de la sursaturation relative sur la taille des particules peut être expliqué si l'on admet que les précipités se forment de deux façons: *par nucléation* et par *croissance des particules*. La taille des particules d'un précipité fraîchement formé est déterminée par l'une de ces deux voies qui est plus rapide.

Lors de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules (peut être seulement 4 ou 5) s'assemblent pour former un solide stable. Ces noyaux se forment le plus souvent à la surface des impuretés solides en suspension (par exemple des grains microscopiques). Ensuite la précipitation ultérieure implique une compétition continue entre de nouvelles nucléations et la croissance des noyaux déjà formés (croissance particulaire). Si la nucléation prédomine, le précipité contiendra un grand nombre de petites particules; si la croissance l'emporte, il se formera un plus petit nombre de plus grosses particules.

La vitesse de nucléation augmente considérablement avec la sursaturation relative. Par contre, la vitesse de croissance particulaire ne croît que modérément dans ces mêmes conditions. Par conséquent, lorsque la sursaturation relative est élevée, la nucléation sera le principal mécanisme de précipitation et un grand nombre de petites particules est formé. Par contre, lorsque la sursaturation relative est faible, la vitesse de croissance particulaire a tendance à l'emporter et le solide se dépose sur les particules préexistantes à l'exclusion de toute nouvelle nucléation. Il en résulte une suspension cristalline.

### **c) Contrôle expérimentale de la taille des particules**

Pour former des précipités cristallins, il faut minimiser la sursaturation. A cet effet, on peut agir sur plusieurs paramètres expérimentaux, notamment:

- a. élever la température pour augmenter la solubilité  $S$  des précipités (voir équation de la sursaturation)
- b. diluer les solutions (pour réduire  $Q$ )
- c. ajouter lentement le réactif précipitant sous forte agitation (pour réduire  $Q$ )

Si la solubilité du précipité dépend du pH, il est possible d'obtenir de grosses particules en contrôlant l'acidité. C'est ainsi que l'on peut obtenir de gros cristaux d'oxalate de calcium, aisément filtrables, en opérant d'abord dans un milieu d'acidité telle que le sel reste légèrement soluble. La précipitation est ensuite parachevée par addition progressive d'ammoniaque jusqu'à ce que l'acidité soit suffisamment faible pour tout l'oxalate de calcium soit pratiquement précipité. Le précipité supplémentaire formé au cours de cette seconde étape se dépose sur les particules solides formées antérieurement.

Toutefois, bon nombre de précipités ne peuvent être obtenus sous forme cristalline dans les conditions expérimentales usuelles. On obtient le plus souvent un solide colloïdal car la solubilité  $S$  est habituellement si faible qu'on peut la tenir pour négligeable devant  $Q$ . La sursaturation relative reste donc considérable pendant toute la formation du précipité et il en résulte une suspension colloïdale. Les oxydes hydratés de fer (III), d'aluminium et de chrome

(III) ainsi que les sulfures de la plupart des ions des métaux lourds se forment ainsi uniquement sous forme colloïdale en raison de leur très faible solubilité.

## II. 2. 2. Les précipités colloïdaux

Les suspensions colloïdales restent souvent stables pendant de longues périodes et ne sont pas directement utilisables en gravimétrie parce que leurs particules sont trop petites pour être filtrées. La stabilité de la plupart de ces suspensions peut être néanmoins diminuée par chauffage, par agitation et par addition d'un électrolyte. A la suite de ces opérations, les particules colloïdales individuelles se lient pour former une masse amorphe qui se sépare de la solution et peut être filtrée. On appelle **coagulation** ou **agglomération** cette transformation d'une suspension colloïdale en un solide filtrable.

Les suspensions colloïdales sont stables parce que leurs particules sont toutes chargées positivement ou négativement, et qu'elles se repoussent mutuellement. Cette charge provient des cations (ou anions) qui se lient à la surface des particules. On parle d'adsorption parce que ces ions sont retenus à la surface d'un solide.

La tendance des ions à s'adsorber sur une surface solide ionique résulte des forces de liaison normales qui sont responsables de la croissance du cristal. Par exemple, un ion argent à la surface d'une particule de chlorure d'argent a une capacité de liaison partiellement insatisfaite. Les anions de la solution sont attirés vers ce site par des forces identiques à celles qui les maintiennent dans le réseau cristallin de AgCl. Les ions chlorures ancrés à la surface du solide exercent une attraction analogue sur les cations dissous dans le solvant.

La nature et le nombre d'ions qui se positionnent ainsi sur la surface d'une particule colloïdale dépendent, de manière complexe, de plusieurs variables. Dans le cas des suspensions formées au cours d'analyse gravimétriques, on peut facilement prévoir quelle sera l'espèce adsorbée, et par conséquent la charge des particules, parce que les ions du réseau s'adsorbent généralement davantage que tout autre ion. A titre d'exemple, si l'on ajoute graduellement du chlorure de sodium à une solution de nitrate d'argent, les particules colloïdales de chlorures d'argent formées se chargent positivement. Cette charge est due à l'adsorption d'une partie des ions argent qui sont présents en excès dans le milieu. La charge des particules ne devient négative qu'après l'addition d'une quantité de chlorure de sodium suffisante pour qu'il y ait excès d'ions chlorure en solution. L'espèce adsorbée est alors essentiellement l'ion chlorure. La charge de surface est minimale lorsque le liquide surnageant ne contient aucun des deux ions en excès.

L'importance de l'adsorption, et donc de la charge d'une particule de précipité augmente rapidement avec la concentration des ions constitutifs du réseau qui sont présents en solution. A la limite, la surface des particules est entièrement recouverte par les ions adsorbés et la charge devient alors constante et indépendante de la concentration.

Supposons une particule de chlorure d'argent colloïdale dans une solution qui contient un excès de nitrate d'argent. La couche d'adsorption primaire, constituée principalement d'ions argent, est fixé directement à la surface du solide. Autour de la particule chargée, une couche de solution, appelé couche des contre-ions contient un excès d'anions (principalement des ions nitrate). La couche d'adsorption primaire d'ions argent et celle des contre-ions négatifs constituent une double couche électrique qui stabilise la suspension colloïdale en empêchant les particules individuelles de s'approcher assez près l'une de l'autre et de s'agglomérer.

Après l'explication de la stabilité des colloïdes, revenons maintenant à la coagulation. La coagulation d'une suspension colloïdale peut souvent être provoquée par un bref chauffage, surtout en régime d'agitation. Le chauffage diminue le nombre d'ions adsorbés et donc la distance séparant les particules qui devraient s'approcher. A une température plus élevée, les particules peuvent acquérir assez d'énergie cinétique pour vaincre la barrière de répulsion causée par la double couche.

Une manière encore plus efficace de coaguler un colloïde consiste à augmenter la concentration en électrolyte de la solution. Si l'on ajoute un composé ionique approprié à une suspension colloïdale, la concentration des contre-ions augmente au voisinage de chaque particule. Par conséquent, le volume de solution qui contient assez de contre-ions pour équilibrer la charge de la couche d'adsorption primaire diminue. Le résultat global de l'addition d'un électrolyte est donc une compression de la couche des contre-ions. Les particules peuvent alors se rapprocher à des distances plus faibles et s'agglomérer.

La **peptisation** est un processus au cours duquel un colloïde coagulé retourne à son état dispersé original. Lors du lavage d'un colloïde coagulé, une partie de l'électrolyte responsable de sa coagulation est éliminé du liquide interne en contact avec les particules solides, ce qui a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche des contre-ions. Les forces répulsives responsables de la stabilité du colloïde original sont rétablies et les particules se détachent de la masse coagulée.

Le chimiste qui rencontre des colloïdes coagulés est donc confronté à un dilemme. D'une part, le lavage est nécessaire pour minimiser la contamination; d'autre part, le lavage à eau pure peut entraîner des pertes résultant de la peptisation. Ce problème est usuellement résolu en

lavant le précipité avec une solution contenant un électrolyte qu'on peut ultérieurement volatiliser. Le chlorure d'argent est ainsi lavé avec une solution diluée d'acide nitrique.

### **II. 2. 3. La coprécipitation**

La coprécipitation est un phénomène au cours duquel d'autres composés *solubles* sont retirés de la solution pendant la précipitation. Il est important de noter que la solution n'est pas saturée en l'espèce coprécipitée. La contamination d'un précipité par une autre substance dont le produit de solubilité a été dépassé ne constitue donc pas une réelle coprécipitation.

Il existe 4 types de coprécipitation

- 1) l'adsorption de surface,
- 2) la formation de cristaux mixtes,
- 3) l'occlusion
- 4) le piégeage mécanique

#### **1) L'adsorption de surface**

L'adsorption de surface est une source commune de coprécipitation susceptible de causer une contamination *d'autant plus importante que la surface spécifique du précipité* est grande. La surface spécifique est définie comme la surface par unité de masse du solide. Pour une masse donnée du solide, la surface spécifique augmente considérablement si la taille particulière diminue, et elle devient gigantesque dans le cas des colloïdes. Bien que l'adsorption se produise également sur les solides cristallins, ses conséquences sur la pureté y sont habituellement indécélables en raison de la surface spécifique relativement petite de ces solides.

La coagulation d'un colloïde ne réduit pas significativement l'adsorption parce que le solide coagulé présente toujours une surface interne importante au contact du solvant. Le contaminant coprécipité sur le colloïde coagulé est constitué de l'ion du réseau adsorbé à la surface avant la coagulation et du contre-ion de signe opposé présent dans le film de solution immédiatement adjacent (tout près ou voisin) à la particule. L'effet global de l'adsorption de surface est donc la captation comme contaminant de surface d'un composé normalement soluble. Le chlorure d'argent coagulé, formé au cours du dosage gravimétrique de l'ion chlorure, est contaminé par des ions argent adsorbés dans la couche primaire et par des ions nitrates ou d'autres anions présents dans la couche des contre-ions. Il en résulte que le nitrate d'argent, normalement soluble, coprécipite avec le chlorure d'argent. La pureté de la plupart des colloïdes coagulés s'améliore par mûrissement. Au cours de ce processus, de l'eau est

chassée du solide et il en résulte une masse plus dense qui ne laisse à l'adsorption qu'une plus petite surface spécifique. Le solide est amené à rester pendant une heure ou plus en contact avec la solution chaude (on parle de digestion). Le lavage d'un colloïde coagulé avec une solution qui contient un électrolyte volatil peut aussi être utile, parce que les électrolytes non volatils ajoutés pour provoquer la coagulation sont déplacés par échange. Lors du dosage de l'argent par l'ion chlorure, l'espèce adsorbée dans la couche primaire est le chlorure. Le lavage par une solution acide transforme les contre-ions en ions  $H^+$ , de sorte que ce sont les ions  $H^+$  et  $Cl^-$  qui sont seuls retenus dans la double couche. On se débarrasse de l'acide volatil HCl lors du séchage du précipité

Le meilleur moyen de minimiser l'adsorption est la reprécipitation. Le solide filtré est redissous puis reprécipité. Le premier précipité n'entraîne habituellement qu'une fraction du contaminant présent dans le solvant original. Dès lors, la solution contenant le précipité redissous a une concentration en contaminant beaucoup plus faible que la solution de départ, et l'adsorption qui se produit pendant la deuxième précipitation est donc moins importante. La reprécipitation augmente de manière substantielle le temps requis pour l'analyse, mais elle est souvent nécessaire dans le cas des précipités tels que les oxydes hydratés de fer (III) et d'aluminium qui ont une tendance très marquée à adsorber les hydroxydes de cation de métaux lourds, tels que le zinc, le cadmium et le manganèse.

## **2) Formation de cristaux mixtes /**

Lors de la formation de cristaux mixtes, un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce. Pour que cet échange se produise, il faut que les deux ions aient la même charge et que leurs tailles ne diffèrent pas de plus de 5% environ. En outre les deux sels doivent appartenir à la même classe cristalline. Par exemple le sulfate de baryum formé par l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant les ions sulfate, plomb et acétate est fortement contaminé par du sulfate de plomb, malgré la présence d'ions acétate destinés à empêcher la précipitation de sulfate de plomb par masquage. Des ions plomb remplacent ainsi une partie des ions baryum dans les cristaux de sulfate de baryum.

Le degré de contamination par formation de cristaux mixtes est déterminé par la loi d'action de masses et il augmente proportionnellement au rapport des concentrations du contaminant et de l'analyte. La formation de cristaux mixtes est un type de coprécipitation particulièrement gênant qui est difficile d'éviter lorsque certaines combinaisons d'ions sont présentes dans l'échantillon. Ce problème se rencontre aussi bien pour les suspensions colloïdales que pour les précipités cristallins. S'il y a formation de cristaux mixtes, il faut éliminer l'ion

interférant avant l'étape finale de précipitation. Un remède évident consiste à utiliser un autre réactif précipitant qui n'entraîne pas la formation de cristaux mixtes.

### 3) Occlusion et piégeage mécanique

Lorsqu'un cristal croît trop rapidement pendant sa formation, des ions étrangers présents dans la couche des contre-ions peuvent être **piégés**, ou **occlus**, à l'intérieur de ce cristal. La quantité de matière retenue par occlusion est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formé au début de la précipitation, car la sursaturation, et par conséquent la vitesse de croissance, y sont maximales.

Le piégeage mécanique se produit lorsque des cristaux sont très proches l'un de l'autre pendant leur croissance. Dans ce cas, le rapprochement dû à leur croissance emprisonne une partie de la solution dans des espaces interstitiels.

L'occlusion et le piégeage mécanique sont d'autant moins gênants que la vitesse de formation du précipité est faible, c'est-à-dire dans des conditions de faible saturation. Le recours au mûrissement est souvent très efficace pour réduire ce type de coprécipitation. Il est très probable qu'à température élevée, la dissolution et la reprécipitation rapide libèrent les zones occluses et permettent aux impuretés de regagner le cœur de la solution.

### 4) Erreurs liées à la coprécipitation

Les impuretés coprécipitées peuvent être la cause d'erreurs négatives ou positives. Si la contamination n'est pas un composé de l'ion à doser, il en résulte toujours des erreurs positives. C'est ainsi qu'on observe une erreur par excès chaque fois que du chlorure d'argent colloïdal adsorbe du nitrate d'argent lors d'un dosage de chlorure. Par contre, si le contaminant contient l'ion à doser, on peut observer des erreurs tant positives que négatives. Ainsi, lors du dosage du baryum par précipitation sous forme de sulfate de baryum, il peut se produire des occlusions d'autres sels de baryum. Si le contaminant piégé est du nitrate de baryum, l'erreur est positive car la masse molaire de ce composé est plus élevée que celle du sulfate de baryum qui se serait formé en l'absence de coprécipitation.

#### Quelques exercices

1. On a mélangé 50.0 ml de solution contenant 0.200 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec 50.0 ml de solution contenant 0.300 g de  $\text{NaIO}_3$ . Considérez que la solubilité de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  dans l'eau est négligeable et calculez

a) la masse de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  précipité

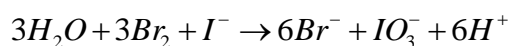
b) la masse du réactif en excès qui subsiste en solution

2. Lorsqu'on traite 0.4000 g d'un échantillon de chlorure de potassium impur par un excès de  $\text{AgNO}_3$ , il se forme 0.7332 g de  $\text{AgCl}$ . Calculer la fraction massique de  $\text{KCl}$  dans l'échantillon.

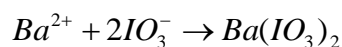
3. On fait brûler dans un courant d'oxygène un échantillon de 0.1799 g d'un composé organique et on a recueilli le  $\text{CO}_2$  formé dans une solution d'hydroxyde de baryum. Calculez la fraction massique de carbone dans l'échantillon sachant qu'il s'est formé 0.5613 g de  $\text{BaCO}_3$ .

4. A partir d'un échantillon de 0.647 g contenant des ions chlorures et iodures, on a obtenu un précipité d'halogénure d'argent qui pesait 0.443 g. Le précipité a été vivement chauffé dans un courant de chlore gazeux pour transformer  $\text{AgI}$  en  $\text{AgCl}$ . A la fin de ce traitement, le précipité pesait 0.3181 g. Calculer la teneur (en %) en chlorure et en iodure de l'échantillon.

5. L'iodure de potassium présent dans un échantillon contenant également du chlorure a été transformé en iodate après traitement par un excès de brome:



On a chassé par ébullition le brome en excès, puis on ajouté un excès d'ion baryum pour précipiter l'iodate



Lors de l'analyse d'un échantillon de 2.72 g, on a recueilli 0.0720 g d'iodate de baryum. Exprimez les résultats de cette analyse en termes de fraction massique en iodure de potassium.

### III. Les méthodes volumétriques

#### III. 1. Introduction

Les méthodes volumétriques font partie des méthodes appelées *méthodes titrimétriques*. Les méthodes titrimétriques constituent un groupe important de procédures quantitatives efficaces basées sur la mesure de la quantité d'un réactif de concentration connue qui est consommé par l'analyte. Dans les méthodes volumétriques, on mesure le volume d'une solution de concentration connue qui est nécessaire pour que la réaction avec l'analyte soit pratiquement complète.

#### III. 2. Aspects généraux de la titrimétrie volumétrique

##### III. 2. 1. Quelques définitions

Pour parler de quelques considérations générales sur les titrages volumétriques, il faut commencer par quelques définitions.

- Une solution étalon (solution standard ou un titrant étalon) est un réactif de concentration connue qui est utilisé pour mener à bien une analyse volumétrique.

- Un titrage s'effectue en ajoutant lentement une solution étalon à une solution de l'analyte, à l'aide d'une burette ou tout autre dispositif de mesure volumétrique, jusqu'à ce qu'on estime que la réaction entre les deux solutions est complète. Le volume de réactif nécessaire pour effectuer le titrage est déterminé par la différence entre les valeurs du volume initial et du volume final.

- Le point d'équivalence d'un titrage est atteint lorsque la quantité du titrant ajouté est chimiquement équivalente à la quantité de l'analyte présente dans l'échantillon. Ainsi lors du titrage du chlorure de sodium par le nitrate d'argent, on atteint le point d'équivalence après avoir ajouté exactement une mole d'ions argent pour chaque mole d'ions chlorure présente dans l'échantillon.

On préfère parfois ajouter un excès de titrant étalon et déterminer ensuite la quantité en excès par un titrage en retour à l'aide d'un second titrant étalon. Le point d'équivalence correspond alors au point où la quantité de titrant initial est chimiquement équivalente à la somme de la quantité d'analyte et de la quantité de titrant requis par le titrage en retour.

### **III. 2. 2. Point d'équivalence et point de fin de titrage**

Le point d'équivalence d'un titrage est un point théorique qui ne peut pas être déterminé expérimentalement. Tout au plus on peut estimer sa position en observant une modification physique associée à la condition d'équivalence. Cette modification est appelée *le point de fin de titrage*. Quoiqu'on s'efforce de minimiser les différences de volume entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage, ces différences existent, suite aux inadéquations entre les modifications physiques et notre aptitude à les observer. La différence de volume entre le point d'équivalence et le point de fin de titrage est appelé *erreur de titrage*.

On ajoute souvent un indicateur à la solution d'analyte dans le but d'obtenir un changement physique observable le plus près possible du point d'équivalence.

Pour détecter le point de fin de titrage, on peut aussi utiliser des appareils de mesure sensibles à certaines propriétés physiques de la solution qui changent d'une manière caractéristique au cours du titrage. Parmi ces instruments, on peut citer les voltmètres, les colorimètres, les ampèremètres, les ohmmètres, etc.

### III. 2. 3. Etalons primaires et étalons secondaires

#### III. 2. 3. 1. Définitions et critères

Un étalon primaire est un composé extrêmement pur qui sert de matériau de référence dans les méthodes volumétriques de titrage. L'exactitude d'une méthode dépend d'une manière critique de la qualité de ce composé. Un étalon primaire doit répondre aux critères suivants :

- 1) Haute pureté avec accès à des méthodes éprouvées de contrôle de pureté
- 2) Stabilité dans l'air
- 3) Absence d'eau d'hydratation afin que la composition du solide ne change pas avec la variation d'humidité relative.
- 4) Disponibilité à faible coût
- 5) Solubilité raisonnable dans le milieu où s'effectue le titrage
- 6) Masse molaire relativement élevée afin de minimiser l'erreur relative associée à la pesée de l'étalon

Peu de composés répondent à ces critères ou même s'en approchent. Le chimiste ne dispose donc que d'un nombre limité de substances étalons primaires. Par conséquent, des composés moins purs sont parfois employés en place des étalons primaires. La qualité d'un tel *étalon secondaire* doit être déterminée par une analyse rigoureuse.

#### III. 2. 3. 2. Les solutions étalons

Les solutions étalons jouent un rôle primordial dans toutes les méthodes titrimétriques d'analyse. C'est pourquoi il est essentiel d'examiner les propriétés que doivent présenter ces solutions et comment on les prépare.

##### a) Propriétés souhaitables des solutions étalons

La solution étalon idéale pour une méthode volumétrique doit :

1. être assez stable pour qu'il soit inutile de réévaluer constamment sa concentration ;
2. réagir rapidement avec l'analyte afin de minimiser les durées d'attente entre les additions successives du réactif ;
3. réagir de manière quasi complète avec l'analyte afin d'obtenir des points de fin de titrage corrects ;
4. réagir sélectivement avec l'analyte en obéissant à une équation équilibrée simple.

##### b) Méthodes utilisées pour déterminer la concentration d'une solution étalon

L'exactitude d'une méthode volumétrique de titrage ne peut pas être meilleure que l'exactitude de la concentration de la solution étalon utilisée. Deux méthodes fondamentales sont utilisées pour déterminer la concentration de cette solution étalon.

*Dans la méthode directe*, une quantité soigneusement pesée d'un étalon primaire est dissoute dans un solvant approprié et diluée dans une fiole jaugée jusqu'à atteindre un volume connu avec exactitude.

*Dans la méthode par étalonnage*, la solution titrant est étalonnée en la titrant avec (1) un volume connu d'une autre solution étalon, (2) une masse connue d'un étalon primaire, ou (3) une masse connue d'un étalon secondaire. Un titrant qui a été étalonné à l'aide d'un étalon secondaire ou d'une autre solution étalon est parfois appelé *solution étalon secondaire*. La concentration d'une solution d'étalon secondaire est sujette à une plus grande incertitude que celle d'une solution étalon primaire. Dès lors, si l'on a le choix, il est préférable de préparer les solutions par la méthode directe.

### **III. 3. Classification des méthodes volumétriques de titrages**

Généralement, les méthodes volumétriques sont classées en 4 groupes :

1. Les titrages acido-basiques, ou acidimétrie-alcalimétrie, si l'analyte est une base, et dans ce cas le titrant est un acide ou inversement.
2. Les titrages par précipitation, ou précipitimétrie, si l'analyte peut être précipité par un titrant, agent précipitant
3. Les titrages par complexation, ou complexométrie, si l'analyte peut être complexé par un titrant, agent complexant.
4. Les titrages par oxydo-réduction si l'analyte peut être oxydé ou réduit par un agent réducteur ou un agent oxydant.

#### **III. 3. 1. Acidimétrie-alcalimétrie**

L'acidimétrie est une méthode qui consiste à doser un acide à l'aide d'une solution alcaline. Une méthode qui réalise l'opération inverse est appelée alcalimétrie. Ces 2 méthodes se regroupent en méthodes de neutralisation acide-base et les courbes de titrages sont calculées pendant le cours de chimie générale II. Il est donc inutile de revenir sur ces calculs mais nous allons les appliquer dans les paragraphes suivants.

1. Les solutions étalons

Les solutions étalons pour les dosages acido-basiques sont des acides forts ou des bases fortes car leurs réactions avec les analytes sont plus complètes que celles de leurs homologues plus faibles, ce qui permet d'obtenir des points de fin de titrage plus nets.

Les solutions étalons acides sont préparées par dilution d'acide chlorhydrique, perchlorique ou sulfurique concentré. L'acide nitrique est rarement utilisé car ses propriétés oxydantes risquent d'induire des réactions secondaires indésirables. Il est à noter que les solutions chaudes et concentrées d'acide sulfurique et d'acide perchlorique sont également des oxydants puissants et donc dangereux. Les solutions froides et diluées ne présentent cependant aucun danger important et peuvent être utilisées au laboratoire de chimie analytique sans autre précaution importante que la protection des yeux.

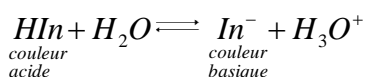
Les solutions étalons basiques sont habituellement préparées à partir des hydroxydes solides de sodium, de potassium, et parfois de baryum. Dans ce cas, il est impératif de se protéger les yeux lors de la manipulation de ces réactifs quelle qu'en soit la dilution.

## 2. les indicateurs employés

De nombreuses substances tant naturelles que synthétiques, présentent des couleurs qui dépendent du pH de la solution dans laquelle on les a dissoutes. Certaines de ces substances, qui ont été utilisées pendant des siècles pour indiquer l'acidité ou l'alcalinité de l'eau, restent d'un usage courant en tant qu'indicateurs acido-basiques.

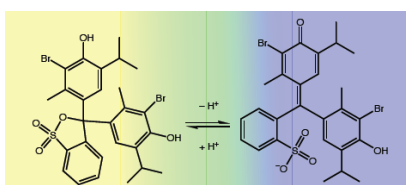
Un indicateur acido-basique est un acide (ou une base) faible organique dont la forme non dissociée a une couleur différente de sa forme basique conjuguée (ou acide).

Le comportement de l'indicateur acido-basique HIn peut se décrire par l'équilibre :

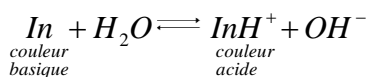


La dissociation s'accompagne d'une modification de structure interne qui explique le changement de couleur.

### Exemple III.1. Bleu de bromothymol



Pour un indicateur basique In l'équilibre correspondant est



L'expression de la constante d'équilibre pour la dissociation d'un indicateur de type acide prend la forme:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

Et on peut faire cette transformation  $[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$

Il s'ensuit que la concentration en ion hydronium détermine le rapport entre les concentrations des formes acide et basique de l'indicateur. L'œil humain n'est pas très sensible à la variation de couleur d'une solution qui contient un mélange de HIn et In<sup>-</sup> surtout lorsque le rapport  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  est supérieur à 10 ou inférieur à 0.1. La couleur semble rester pratiquement constante à

l'œil humain pour des rapports plus grands ou plus petits, tels qu'ils en soient. Par conséquent, on peut écrire que l'indicateur HIn ne présente sa couleur acide pure que si

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

Et sa couleur basique que si

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

Pour des rapports compris entre ces 2 valeurs, on observe une couleur intermédiaire. Il va de soi que ces rapports peuvent varier considérablement d'un indicateur à l'autre. Par ailleurs, la capacité de différencier les couleurs dépend beaucoup de l'expérimentateur lui-même, le daltonisme constituant un cas extrême.

Si l'on introduit les deux valeurs limites dans l'équation de la constante d'acidité de l'indicateur, on peut définir la zone de virage de l'indicateur c'est-à-dire le domaine des concentrations en ion hydronium qui correspond à la modification complète de la couleur de l'indicateur.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

Pour la couleur acide,  $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$ , alors  $[H_3O^+] \geq K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$  équivaut à  $[H_3O^+] \geq 10K_a$

Pour la couleur basique  $[H_3O^+] \geq \frac{1}{10} K_a$

Il est commode de délimiter la zone de virage de l'indicateur en utilisant le pH

$$-\log[H_3O^+] \geq -\log 10Ka$$

$$pH \geq -(\log 10 + \log Ka)$$

$$pH \geq -1 - \log Ka$$

$$pH \geq pKa - 1 \text{ pour la couleur acide}$$

Et pour la couleur basique on a  $pH \leq pKa + 1$

La zone de virage correspond alors à  $pH = pKa \pm 1$

C'est ainsi qu'un indicateur dont le pKa vaut 5 change complètement la couleur lorsque le pH de la solution dans laquelle il est dissous passe de 4 à 6.

On peut facilement établir une relation analogue à l'équation précédente pour un indicateur basique. Beaucoup d'indicateurs sont employés et quelques-uns sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Zone de virage de quelques indicateurs

	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de thymol	1.2 – 2.8	rouge	jaune
Hélianthine	2.1 – 4.4	orange	jaune
Rouge de méthyl	4.2 – 6.3	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6.0 – 7.6	jaune	bleu
Rouge de crésol	7.2 – 8.8	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8.3 – 10.0	incolore	rouge
Jaune d'alizarine	10.1 – 12.0	jaune	rouge
Vert de bromocrésol	3.8- 5.4	jaune	bleu

#### - Choix de l'indicateur

La zone de virage de l'indicateur entoure le pKa mais les bornes ne sont pas nécessairement équidistantes du pKa. Le choix de l'indicateur est guidé par le fait que sa zone de virage soit proche que possible du pH du point équivalent. Ainsi sur la figure III. 1 où le pH équivalent est 7, seul l'indicateur 3 donne un résultat satisfaisant. Les indicateurs 1 et 2 virent avant la neutralisation. Comme peu d'indicateurs satisfont à cette condition, la zone de virage devra se situer au moins à l'intérieur de la zone de variation brusque de pH.

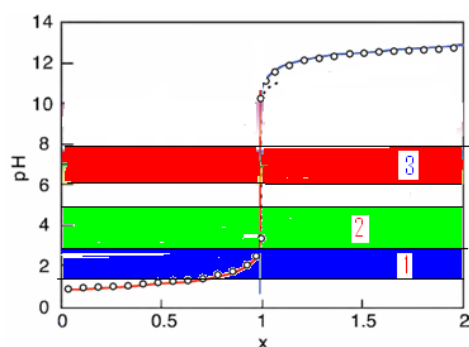


Figure III. 1. Courbe de titrage de HCl par NaOH avec différents indicateurs 1, 2 et 3.

Le choix d'un indicateur n'est pas critique lorsque la concentration du réactif est d'environ 0.1 M. Dans ce cas, les différences des volumes pour les titrages avec chacun des indicateurs utilisés (Figure III. 2) sont de même ordre de grandeur que les incertitudes associées à la lecture de la burette, et sont donc négligeables. Toutefois, l'indicateur ne conviendrait plus pour un titrage qui utiliserait un réactif 0.001M (courbe en pointillé) car sa couleur commencerait à virer environ 5 ml avant le point d'équivalence. L'utilisation de l'indicateur 3 fait l'objet d'une remarque similaire.

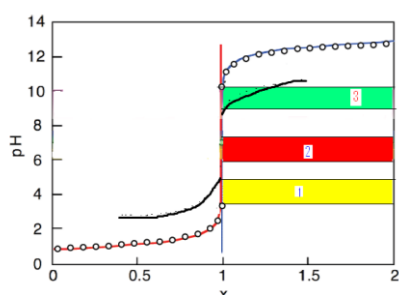
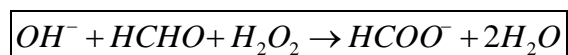


Figure III.2. Courbe de titrage de HCl par NaOH. La courbe noire montre les réactifs plus dilués.

Il en résulte que l'indicateur 2 est le seul des trois indicateurs qui fournisse un point de fin de titrage acceptable avec la plus petite erreur systématique lors du titrage de la solution la plus diluée. Ceci est dû au fait que, avec les solutions très diluées, le saut du pH est nettement plus petit.

### Exercices

1. Un échantillon de 50.0 ml de vin blanc a requis 21.48 ml de NaOH 0.03776 M jusqu'au point de fin de titrage de la phénophtaléine. Exprimer l'acidité du vin en gramme d'acide tartrique ( $H_2C_4H_4O_6$ ) par 100 ml si on admet que les 2 hydrogènes de l'acide sont titrés.
2. Un échantillon de 25 ml de vinaigre a été dilué jusqu'à 250 ml dans un ballon jaugé. Le titrage de l'échantillon de 50 ml de solution diluée a requis une moyenne de 34.88 ml de NaOH 0.096 M. Exprimer l'acidité du vinaigre en termes du pourcentage (m/v) d'acide acétique.
3. La teneur en formaldéhyde d'une préparation de pesticide a été déterminée en transférant 0.3124 g de l'échantillon liquide dans un récipient contenant 50.0 ml de NaOH 0.0996 M et 50.0 ml de  $H_2O_2$  à 3%. Lors du chauffage, la réaction suivante s'est produite



Après refroidissement, l'excès de base a été titré par 23.3 ml de  $H_2SO_4$  0.05250 M. Calculer le pourcentage de HCHO dans l'échantillon.

4. Un échantillon de 0.5843 g d'engrais a été analysé pour sa teneur en azote par la méthode de Kjeldal, l'ammoniac libéré étant recueilli dans 50.0 ml de HCl 0.1062 M. L'excès d'acide a nécessité un titrage en retour par 11.89 ml de NaOH 0.0925M. Exprimer les résultats de cette analyse en % en azote.

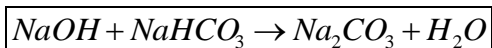
5. Une solution pouvant contenir  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou NaOH, seuls ou en combinaison compatibles a été titré. Le titrage de 50.0 ml de cette solution avec la phénophtaléine comme indicateur a nécessité 22.1 ml de HCl 0.1 M pour arriver au point final. Une deuxième portion de 50 ml a nécessité 48.4 ml de HCl avec le vert de bromocrésol pour arriver au point d'équivalence. Déduire la composition et calculer la concentration de la solution initiale.

*Solution*

Si la solution contenait le NaOH uniquement, le volume de l'acide nécessaire à la neutralisation devrait être le même sans se soucier de l'indicateur.

De même, on peut éliminer la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seul parce que le titrage de ce composé avec le bromocrésol à l'équivalence nécessiterait exactement le volume double de l'acide nécessaire pour arriver à l'équivalence avec la phénophtaléine.

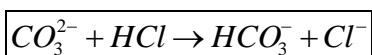
Aussi, le NaOH ne peut pas exister avec la présence de  $\text{NaHCO}_3$  parce que



Puisque le premier titrage utilise moins de la moitié du volume nécessaire au premier titrage, la solution doit contenir un peu de  $\text{NaHCO}_3$  à côté de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Quand le premier point final est atteint, les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  initialement présents sont convertis en

$\text{HCO}_3^-$  selon la réaction suivante



La quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est de  $22.1 \times 0.1 = 2.21$  mmol

Le deuxième point final implique le  $\text{NaHCO}_3$  initialement présent et le  $\text{NaHCO}_3$  formé par le titrage de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le volume impliqué est donc  $48.4 \text{ ml} - 22.1 \text{ ml} = 26.3 \text{ ml}$

Dans ce cas, la quantité de  $\text{NaHCO}_3$  + quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 26.3 \times 0.1 = 2.63$  mmol

La quantité de  $\text{NaHCO}_3 = 2.63 - 2.21 = 0.42$  mmol

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2.21 \text{ mmol}}{50 \text{ ml}} = 0.0442 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.42 \text{ mmol}}{50 \text{ ml}} = 0.008 \text{ M}$$

7. Un échantillon de 0.1401 g de carbonate purifié a été dissous dans 50.00 ml de HCl 0.1140 M et porté à l'ébullition pour éliminer le CO<sub>2</sub>. Le dosage en retour du HCl en excès a requis 24.21 ml de NaOH 0.09802 M. Identifier le carbonate

### III. 3. 2. Les titrages par précipitation ou précipitimétrie

#### 1. Introduction

Les titrages par précipitation qui sont basés sur la formation des composés de solubilité limitée, constituent une des plus anciennes techniques analytiques. Cependant, la faible vitesse de formation de la plupart des précipités limite considérablement le nombre des agents précipitants qui peuvent être utilisés aux fins de titrages. Le réactif précipitant le plus important est le nitrate d'argent qui est utilisé pour le dosage des halogénures, de quelques anions semblables aux halogénures (SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNO<sup>-</sup>), des acides gras, et de plusieurs anions inorganiques divalents. Les méthodes de titrage basées sur le nitrate d'argent sont parfois appelées *méthodes argentimétriques*. Dans ce paragraphe nous limiterons notre étude à ces méthodes.

#### 2. Rappel sur le produit de solubilité

Si l'on agite un composé peu soluble comme le AgCl avec l'eau, une très petite quantité passe dans le solvant et l'on obtient une solution saturée de sel. En réalité il se produit deux phénomènes inverses. D'une part la dissolution et d'une autre part la reprécipitation qui se traduisent par l'équilibre suivant



Si l'on représente la vitesse de dissolution par  $v_1$ , elle dépend uniquement de la température et à une température donnée, elle est constante. On peut alors écrire

$$v_1 = k_1 \quad k_1 \text{ étant une constante}$$

Par contre, la vitesse de reprécipitation  $v_2$  est proportionnelle aux concentrations de Ag<sup>+</sup> et de Cl<sup>-</sup> et on peut écrire

$$v_2 = k_2[Ag^+][Cl^-] \quad k_2 \text{ étant une constante}$$

A l'équilibre  $v_1 = v_2$  donc  $k_1 = k_2[Ag^+][Cl^-]$

$$\text{Et } \frac{k_1}{k_2} = [Ag^+][Cl^-] = K$$

$K$  est appelé produit de solubilité et il est rigoureusement impossible que le produit ionique  $[Ag^+][Cl^-]$  soit supérieur au produit de solubilité. Si cela tend à se réaliser, il y a précipitation.

### 3. Les courbes de titrage argentimétrique

3.1. Lorsqu'un seul anion est à doser.

Les courbes de titrage pour un seul anion à doser se calculent d'une manière tout à fait analogue à la méthode utilisée pour les titrages impliquant les acides forts et les bases fortes. La seule différence réside à ce que le produit de solubilité remplace le produit ionique de l'eau.

**Exemple III. 2.** Calculer le  $pAg$  ( $-\log [Ag^+]$ ) de la solution au cours du titrage de 50.00 ml de NaCl 0.0500 M par  $AgNO_3$  0.100 M après addition des volumes suivants de réactif

(a) 0.00 ml, (b) 24.50 ml, (c) 25.00 ml, (d) 25.50 ml. Le produit de solubilité de AgCl est  $1.8 \times 10^{-10}$

*Solution*

(a) Puisqu'on n'a pas encore ajoutée de  $AgNO_3$   $[Ag^+] = 0$  et  $pAg = -\log 0$  est indéterminé

(b)  $V_{Cl^-} = 50.00$  ml

$$V_{Ag^+} = 24.5 \text{ ml}$$

$$[Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0500 - 24.50 \times 0.100}{50.00 + 24.5} = 6.71 \times 10^{-4} M$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\text{Alors } [Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{6.71 \times 10^{-4}} = 2.71 \times 10^{-7} M$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log(2.71 \times 10^{-7}) = 6.57$$

(c)  $50.00 \times 0.0500 = 25 \times 0.100 \Rightarrow$  Point d'équivalence

$$[Ag^+] = [Cl^-] \text{ et}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} M$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log(1.35 \times 10^{-5}) = 4.87$$

(d) La solution contient un excès de  $Ag^+$ . Dès lors

$$[Ag^+] = \frac{25.50 \times 0.100 - 50.00 \times 0.0500}{75.5} = 6.62 \times 10^{-4} M$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log(6.62 \times 10^{-4}) = 3.18$$

On peut alors tracer une courbe de  $pAg$  en fonction du volume de  $AgNO_3$  ajouté. La figure III. 3 montre deux courbes de titrage de l'ion chlorure qui ont été calculées de la même manière que dans l'exemple précédent. Notez l'effet des concentrations de l'analyte et du réactif sur l'amplitude du saut de  $pAg$  aux environs du point d'équivalence. Cet effet est identique à celui qui est illustré par la figure III. 2 pour les titrages acido-basiques. Comme le montre la

zone en gris ée de la figure III. 3, un indicateur qui a une zone de virage pour des pAg compris entre 4 et 6 donne un point de fin de titrage net pour la solution de chlorure 0.0500 M.

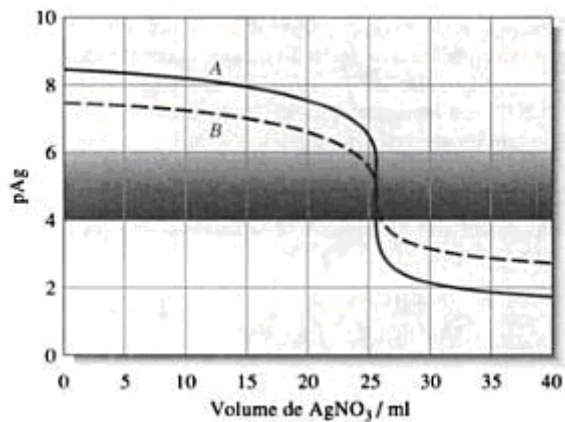


Figure III. 3. Courbes de titrage de NaCl par  $\text{AgNO}_3$ . (A) 50.00 ml de NaCl 0.0500 M par  $\text{AgNO}_3$  0.100M (B) 50.00 ml de NaCl 0.00500 M par  $\text{AgNO}_3$  0.0100M

Par contre, pour la solution plus diluée, le point de fin de titrage s'étale sur un plus grand volume de réactif, ce qui rend sa détection précise impossible. Dans ce cas, le virage débute vers 24 ml pour ne se terminer que vers 26 ml.

La figure III. 4 montre combien la valeur du produit de solubilité affecte la netteté du point de fin de titrage si l'on opère avec  $\text{AgNO}_3$  0.100M. Manifestement le saut du pAg au point d'équivalence est d'autant plus grand que le produit de solubilité est plus faible, c'est-à-dire que la réaction entre l'analyte et le nitrate d'argent est plus complète. Un choix judicieux de l'indicateur, qui doit virer pour le pAg compris entre 4 et 6 permettra de titrer l'ion  $\text{Cl}^-$  avec une erreur de titrage minimale. Notez que les anions qui forment des précipités dont les produits de solubilité sont beaucoup plus grands que  $10^{-10}$  ne donnent pas de points de fin de titrage satisfaisants.

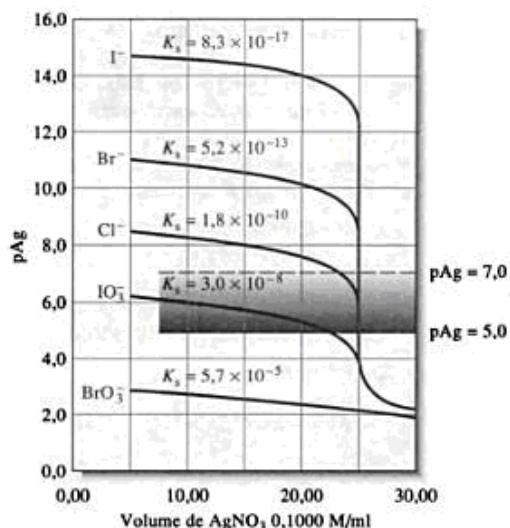


Figure III. 4. Effet du produit de solubilité sur la netteté du point de fin de titrage. Pour chaque courbe, 50.00 ml d'une solution de l'anion 0.0500 M sont titrés par AgNO<sub>3</sub> 0.100 M.

### 3. 2. Lorsqu'il y a mélange d'anions

Les méthodes développées dans le paragraphe précédent pour calculer les courbes de titrage peuvent être appliquées aux mélanges qui produisent des précipités de solubilités différentes. A titre d'illustration, on considère le titrage par du nitrate d'argent 0.100 M de 50.00 ml d'une solution 0.0500 M en ion iodure et 0.0800 M en ion chlorure.

Au début du titrage, la courbe est identique à la courbe représentée pour l'iodure à la figure III. 4, car le chlorure d'argent, dont le produit de solubilité est plus grand ne précipite pas encore. Il est intéressant de déterminer combien d'iodure précipite avant que des quantités appréciables de AgCl ne se forment. Dès l'apparition de la plus petite quantité de AgCl solide, les expressions des deux produits de solubilité s'appliquent simultanément et la division de l'un par l'autre donne la relation

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 4.56 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow [I^-] = 4.56 \times 10^{-7} [Cl^-]$$

Cette dernière relation montre clairement que la concentration en iodure ne représente qu'une fraction très faible de la concentration en chlorure au début de la précipitation de AgCl. La précipitation de AgCl ne survient en fait qu'après l'addition de 25.00 ml de titrant. A ce moment, compte tenu de la dilution, la concentration en ion chlorure vaut environ

$$[Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0800}{50.00 + 25.00} = 0.0533 M$$

En portant cette valeur dans l'équation précédente, on obtient

$$[I^-] = 4.56 \times 10^{-7} [Cl^-] = 4.56 \times 10^{-7} \times 0.0533 = 2.43 \times 10^{-8} M$$

Le pourcentage de l'iodure non précipité se calcule de la manière suivante

$$\text{Quantité de } I^- \text{ non précipité} = 2.43 \times 10^{-8} \times 75 = 1.82 \times 10^{-6} \text{ mmol}$$

$$\text{Quantité initiale de } I^- = 50.00 \times 0.0500 = 2.50 \text{ mmol}$$

$$I^- \text{ non précipité} = \frac{1.82 \times 10^{-6}}{2.50} \times 100\% = 7.3 \times 10^{-5}\%$$

Ainsi jusqu'à environ  $7.3 \times 10^{-5}\%$  du point d'équivalence, il ne se forme pas de précipité de AgCl, et jusqu'à ce point, la courbe de titrage est identique à celle de l'iodure seule. La première partie de la courbe de titrage représentée en trait plein sur la figure III. 5 a été calculée sur cette base.

Dès que l'ion chlorure commence à précipiter, la diminution du pAg jusque-là rapide s'interrompt brusquement par une valeur qui peut être déduite du produit de solubilité de AgCl et de la concentration en chlorure

$$[Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0533} = 3.41 \times 10^{-9} M$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log(3.41 \times 10^{-9}) = 8.47$$

Des additions supplémentaires de nitrate d'argent ont pour effet de réduire la concentration en chlorure et la courbe devient donc identique à la courbe de titrage du chlorure seul. Ainsi, après addition de 30.00 ml du titrant

$$[Cl^-] = \frac{50.00 \times 0.0500 + 50.00 \times 0.0800 - 30.00 \times 0.100}{50.00 + 30.00} = 0.0438 M$$

$$[Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0438} = 4.16 \times 10^{-9} M$$

$$pAg = 8.38$$

Le reste de la courbe peut être calculé de la même manière que la courbe relative au chlorure seul.

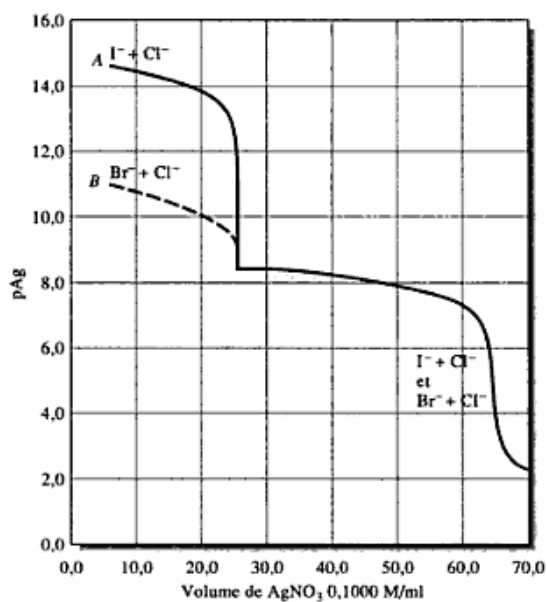


Figure III. 5. Courbes de titrages de 50.00 ml d'une solution 0.0800 M en  $\text{Cl}^-$  et 0.0500 M en  $\text{I}^-$  (ou  $\text{Br}^-$ )

La courbe A de la figure III. 5 qui est la courbe de titrage du mélange iodure-chlorure est la simple réunion des courbes individuelles des deux espèces anioniques. Deux points d'équivalence apparaissent clairement. La courbe B est la courbe de titrage du mélange bromure-chlorure. Le saut associé au premier point d'équivalence est manifestement moins net parce que les solubilités des deux précipités se rapprochent l'une de l'autre. Aussi, les valeurs initiales de pAg sont plus basses que dans le cas du titrage du mélange iodure-chlorure, car la solubilité du bromure d'argent est plus grande que celle de l'iodure d'argent. Toutefois, au-delà du premier point d'équivalence, l'ion chlorure reste le seul à être titré, et les deux courbes de titrage deviennent identiques.

#### 4. Les points de fin de titrages en argentimétrie

En argentimétrie, on peut utiliser trois types de point de fin de titrage:

- chimique,
- potentiométrique et
- ampérométrique

Les points de fin de titrage potentiométriques s'obtiennent en mesurant le potentiel qui s'établit entre une électrode d'argent et une électrode de référence dont le potentiel est constant et indépendant du réactif ajouté. Pour obtenir un point de fin de titrage ampérométrique, on mesure le courant qui passe entre deux électrodes plongées dans la solution d'analyte et on le porte en fonction du volume de réactif. Dans ce paragraphe, nous allons insister sur les points de fin de titrage chimiques.

## 4.1. Les indicateurs chimiques utilisés en argentimétrie

Le point de fin de titrage induit par un indicateur chimique consiste usuellement en changement de couleur (virage), ou parfois en l'apparition ou la disparition d'un trouble dans la solution titrée. Les conditions de validité d'un indicateur donné sont analogues à celles d'un indicateur acido-basique :

(1) le virage doit se produire dans un domaine limité de la fonction p du réactif ou de l'analyte

(2) le virage doit s'observer dans la partie abrupte de la courbe de titrage de l'analyte

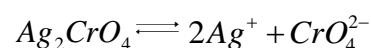
Ici on présente 3 indicateurs qui sont couramment utilisés dans les titrages argentimétriques.

### 1) Ion chromate- Méthode de Mohr

Le chromate de sodium peut servir d'indicateur pour les dosages argentimétriques des ions chlorures, bromure et cyanures car il réagit avec l'ion argent pour former **un précipité rouge brique de chromate d'argent ( $Ag_2CrO_4$ ) au point d'équivalence**. La concentration de l'ion argent à l'équivalence chimique lors du titrage de l'ion chlorure par le nitrate d'argent est donné par

$$[Ag^+] = \sqrt{K} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} M$$

La concentration en ion chromate requise pour que le chromate d'argent se forme dans ces conditions peut être calculée à partir du produit de solubilité du chromate d'argent



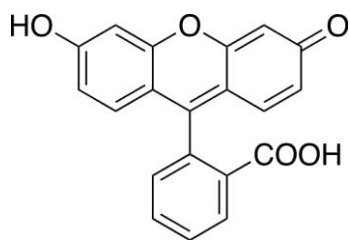
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K}{[Ag^+]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(1.35 \times 10^{-5})^2} = 6.6 \times 10^{-3} M$$

En principe, il faut donc ajouter assez d'ion chromate pour atteindre cette concentration, de façon à faire apparaître le précipité rouge juste après le point d'équivalence.

### 2) Les indicateurs d'adsorption- Méthode de Fajans

Un indicateur d'adsorption est un composé organique qui tend à s'adsorber sur la surface du solide lors d'un titrage par précipitation. Idéalement l'adsorption (ou la désorption) doit se produire près du point d'équivalence. Il n'en résulte pas seulement un changement de couleur mais aussi un transfert de couleur de la solution vers le solide (ou l'inverse).

La fluorescéine, qui a la structure suivante, est l'indicateur d'adsorption plus utilisé pour le titrage de l'ion chlorure par le nitrate d'argent.



En solution aqueuse, la fluorescéine se dissocie partiellement en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en ion fluorescéinate de couleur vert jaunâtre. L'ion fluorescéinate forme avec l'argent un sel d'un rouge intense. Toutefois, la concentration de fluorescéine utilisée comme indicateur n'est jamais suffisante pour entraîner la précipitation de fluorescéinate d'argent.

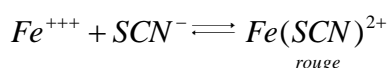
Au début du titrage de l'ion chlorure par le nitrate d'argent, les particules colloïdales de  $\text{AgCl}$  sont chargées négativement en raison de l'adsorption partielle des ions chlorures en excès. Les anions de l'indicateur sont éloignés de cette surface par répulsion électrostatique et donnent une couleur vert jaunâtre à la solution. Par contre au-delà du point d'équivalence, les particules de  $\text{AgCl}$  adsorbent les ions argent et acquièrent par conséquent une charge positive. Les anions fluorescéinate sont donc attirés dans la couche des contre-ions qui entoure chaque particule colloïdale de  $\text{AgCl}$ . Il en résulte l'apparition de la couleur rouge du fluorescéinate d'argent présent dans la couche superficielle qui entoure le solide. Il est important de souligner que le processus de changement de couleur est un processus d'adsorption et pas une précipitation puisque la valeur du produit de solubilité du fluorescéinate d'argent n'est pas dépassée. L'adsorption est réversible, l'indicateur se désorbant si l'on titre en retour par l'ion chlorure.

3) L'ion fer (III) – Méthode de Volhard.

Dans la méthode de Volhard, les ions  $\text{Ag}^+$  sont titrés par une solution étalon d'ion thiocyanate

$$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}(s)$$

L'ion fer (III) sert d'indicateur. La solution vire au rouge dès l'apparition d'un léger excès d'ion thiocyanate



**Le titrage doit s'effectuer en milieu acide pour empêcher la précipitation de fer (III) sous forme d'hydroxyde.**

La méthode de Volhard est surtout utilisée pour le dosage indirect des halogénures :

On ajoute à l'échantillon un excès connu de solution étalon de nitrate d'argent et on titre en retour l'excès d'ions argent par une solution étalon de thiocyanate. Le milieu très acide nécessaire à l'application de la méthode de Volhard présente un net avantage sur les autres méthodes de dosage des halogénures, en éliminant les interférences dues aux ions carbonates,

oxalate et ars éniate (qui forment des sels d'argent très peu solubles en milieu neutre mais pas en milieu acide).

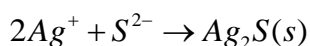
Puisque le AgCl est plus soluble que le AgSCN lors des dosages des chlorures, la réaction

$AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$  se produit de manière significative à l'approche de la fin de titrage en retour de l'excès de l'ion argent. Cette réaction fausse le point de fin de titrage et entraîne une surconsommation d'ion thiocyanate, ce qui conduit à des valeurs par défaut pour le dosage du chlorure. Cette erreur peut être évitée en éliminant le AgCl par filtration avant d'entreprendre le titrage en retour. La filtration n'est pas nécessaire pour les autres halogénures car ils forment tous des sels d'argent moins solubles que le thiocyanate d'argent.

### Exercices

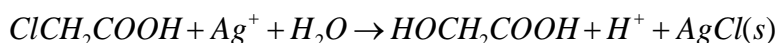
1. Le titrage d'un échantillon de 0.485 g de sel par la méthode de Mohr requiert 36.8 ml d'une solution étalon de AgNO<sub>3</sub> 0.1060 M. Calculer le pourcentage de chlorure dans l'échantillon.

2. Un échantillon de 100ml d'eau saumâtre a été rendu ammoniacal et le sulfure qu'il contenait a été titré par 8.47 ml de AgNO<sub>3</sub> 0.01310 M. La réaction nette est



Calculer la concentration de H<sub>2</sub>S dans l'eau en ppm.

3. Un agent conservateur contenu dans 100.0 ml d'une boisson carbonatée, l'acide monochloroacétique ClCH<sub>2</sub>COOH a été extrait par l'éther diéthylique et remis en solution aqueuse sous forme de ClCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> par extraction par NaOH 1M. Cette solution aqueuse a été acidifiée et traitée par 50.0 ml de AgNO<sub>3</sub> 0.04521M. La réaction est

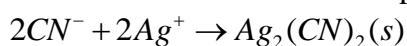


Après filtration de AgCl, le titrage du filtrat et des eaux de lavage a nécessité 10.43 ml d'une solution de NH<sub>4</sub>SCN. Le titrage d'un blanc soumis à la totalité de la procédure a consommé 22,98 ml. Calculer la masse (en mg) de ClCH<sub>2</sub>COOH dans l'échantillon.

4. Le formaldéhyde contenu dans un échantillon de 5.00 g de produit de désinfection pour semences a été entraîné à la vapeur et la phase aqueuse du distillat a été recueillie dans un ballon jaugé de 500.0 ml. Après mise au trait, une prise de 25.00 ml a été traitée par 30.0 ml de KCN 0,121 M pour transformer le formaldéhyde en cyanohydrine de potassium



L'excès de KCN a été éliminé par addition de 40.0 ml de AgNO<sub>3</sub> 0.100 M



L'excès de  $\text{Ag}^+$  dans le filtrat et les eaux de lavage a été titré par 16.1 ml de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0.134 M. Calculer le pourcentage du formaldéhyde dans l'échantillon.

5. Un titrage de Fajans d'un échantillon de 0.7908 g a nécessité 45,32 ml de  $\text{AgNO}_3$  0.1046 M. Exprimer les résultats de cette analyse en termes de pourcentage en

(a)  $\text{Cl}^-$

(b)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

### III. 3. 3. Les titrages complexométriques- Complexométrie

#### 3.1. Introduction

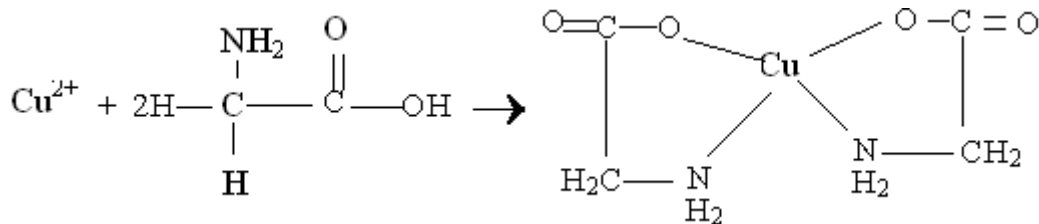
Les réactifs qui forment des composés de coordination ou complexes sont couramment utilisés pour effectuer le titrage des cations. Parmi ces réactifs, les plus polyvalents sont les composés organiques possédant plusieurs groupes donneurs d'électrons susceptibles de former plusieurs liaisons covalentes avec les ions métalliques.

#### 3. 2. Les réactions de formation des complexes

La plupart des ions métalliques réagissent avec les donneurs de paires d'électrons pour former des composés de coordination ou complexes. Le donneur, qu'on appelle *ligand ou coordinat*, doit posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison. L'eau, l'ammoniac et les ions halogénures sont des ligands inorganiques courants.

Le nombre de liaisons covalentes qu'un cation peut former avec un donneur d'électrons est son *nombre de coordination*. Les valeurs les plus courantes des nombres de coordination sont deux, quatre et six. Les espèces qui résultent des réactions de coordination peuvent être positives, négatives ou neutres. Par exemple, le cuivre (II) qui a un nombre de coordination égal à 4, forme un complexe cationique avec l'ammoniac  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , un complexe neutre avec la glycine  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$  et un complexe anionique avec l'ion chlorure  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Les méthodes titrimétriques basées sur la formation des complexes sont parfois appelées méthodes complexométriques. Le développement de leur utilisation analytique résulte de l'avènement d'une catégorie particulière de composés de coordination appelés *chélates*. Un **chélate** se forme lorsqu'un ion métallique se lie par coordination à (au moins) deux groupements donneurs appartenant à un seul ligand pour former un hétérocycle à cinq ou six atomes. Par exemple, le cuivre se lie à la fois à l'oxygène du groupement carbonyle et à l'azote du groupement amine dans le complexe du cuivre avec la glycine.



Un ligand qui possède un seul groupement donneur d'électrons, comme l'ammoniac, est dit monodenté, tandis qu'un ligand tel que la glycine, qui a deux groupements pour former des liaisons covalentes est bidenté. Il existe également des agents chélatants tridentés, tétradentés, pentadentés et hexadentés.

Les ligands polydentés, particulièrement ceux qui ont quatre ou six groupements donneurs, possèdent deux avantages sur les monodentés en tant qu'agent titrant :

- En premier lieu, ils réagissent généralement d'une manière plus complète avec les cations et donnent donc des points de fin de titrage plus nets.
- De plus, ils réagissent habituellement avec les ions métalliques en une seule étape, alors que la formation des complexes avec les ligands monodentés implique usuellement la formation de deux ou plusieurs espèces intermédiaires.

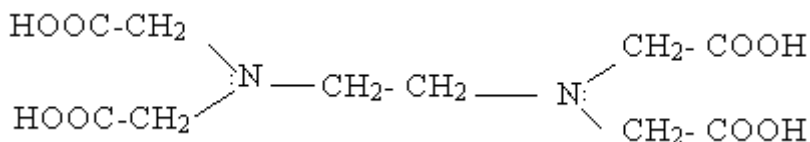
Par conséquent, les titrages complexométriques s'appuient sur ces ligands polydentés. En effet, on obtient un point de fin de titrage beaucoup plus net pour une réaction qui se produit en une seule étape.

### 3. 3. Les titrages par les acides aminocarboxyliques

Les amines tertiaires qui ont incorporé des groupements acides carboxyliques forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux cations.

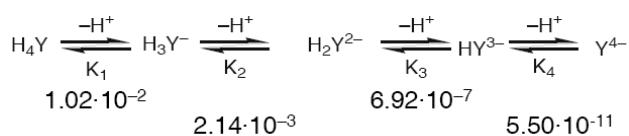
#### 3.3. 1. L'acide éthylènediaminetétraacétique, EDTA

L'acide éthylènediaminetétraacétique, qui est plus connu sous l'abréviation de EDTA, est le titrant complexométrique le plus largement utilisée. L'EDTA possède la structure suivante



La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison : les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amines qui portent tous une paire d'électrons non liants. L'EDTA est donc un ligand hexadenté.

Les constantes de dissociation des groupements acides de l'EDTA sont  $K_1 = 1.02 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2.14 \times 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6.92 \times 10^{-7}$  et  $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$ .



On remarquera que les deux premières constantes sont du même ordre de grandeur, ce qui suggère que les deux protons impliqués se dissocient à partir des extrémités opposées de la molécule qui est relativement longue. En raison de leur éloignement, la charge négative créée par la première dissociation n'affecte pas beaucoup le départ du premier proton. Toutefois, il n'en est pas de même en ce qui concerne la dissociation des deux autres protons qui sont beaucoup plus proches des anions carboxylates formés lors des premières dissociations.

Les différentes espèces de l'EDTA sont souvent représentées par  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$ ,  $\text{Y}^{4-}$ . La figure III. 6 montre la variation des quantités relatives de ces cinq espèces en fonction du pH.

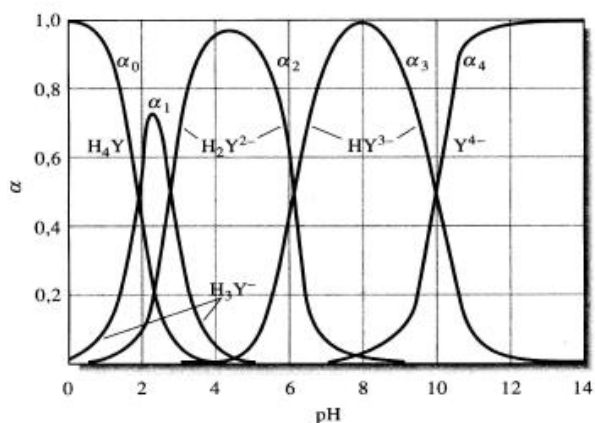
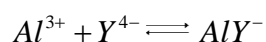
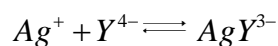


Figure III. 6. Composition des solutions d'EDTA en fonction du pH

Il est évident que  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  est l'espèce prédominante en milieu faiblement acide (de pH 3 à 6). C'est seulement aux valeurs de pH supérieures à 10 que  $\text{Y}^{4-}$  devient le constituant majoritaire des solutions.

Les solutions d'EDTA sont particulièrement appréciées comme titrants parce que ce réactif se combine avec les ions métalliques dans un rapport 1 : 1 indépendamment de leur charge. Ainsi la formation des complexes d'argent et d'aluminium procède selon



L'EDTA est un réactif remarquable non seulement parce qu'il forme des chélates avec tous les cations, mais également parce que la plupart de ces chélates sont suffisamment stables pour constituer la base d'une méthode de titrage. Cette grande stabilité résulte des nombreux sites de complexation présents dans la molécule, ce qui conduit à la formation d'une structure

en forme de cage dans laquelle le cation est effectivement enfermé et isolé des molécules de solvant. Une des formes de tels complexes est illustrée sur la figure III. 7

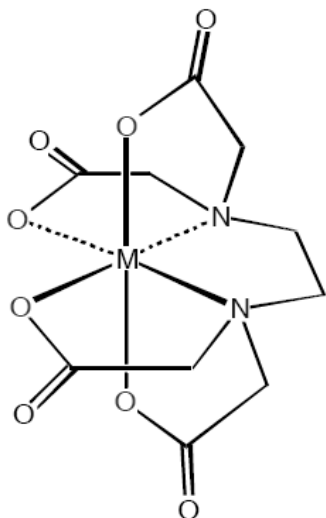
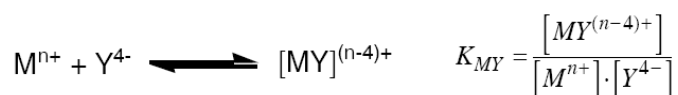


Figure III. 7. Structure d'un chélate métal- EDTA

### 3. 3. 2. Les équilibres en présence d'EDTA

La courbe de titrage pour la réaction d'un cation  $M^{n+}$  avec l'EDTA est un graphique de pM en fonction du volume de réactif. Les valeurs de pM au début du titrage se calculent facilement en admettant que la concentration d'équilibre de  $M^{n+}$  est égale à la concentration analytique. La constante de formation d'un complexe MY est définie par



Le calcul de  $[M^{n+}]$  au point d'équivalence et au-delà requiert l'utilisation de cette dernière équation. Le calcul dans cette région est long et laborieux si le pH est inconnu et variable car  $[MY^{(n-4)+}]$  et  $[M^{n+}]$  dépendent tous deux du pH. C'est pourquoi les titrages par l'EDTA s'effectuent à un milieu tamponné à un pH établi de manière à éviter les interférences avec d'autres cations et à garantir un comportement satisfaisant de l'indicateur. Le calcul de  $[M^{n+}]$  dans une solution tamponnée contenant de l'EDTA est relativement simple si le pH est fixé en utilisant la valeur  $\alpha_4$  de  $H_4Y$  définie par

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} \quad (\text{Concentration relative})$$

où  $C_T$  est la concentration molaire totale en EDTA non complexé

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

On appelle constantes de formation conditionnelle des constantes d'équilibre qui dépendent du pH mais que l'on calcule pour un seul pH arbitrairement choisi. Pour obtenir la constante conditionnelle de l'équilibre



On part de  $\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$  qui peut être sous cette forme  $[Y^{4-}] = \alpha_4 C_T$

Par remplacement de  $[Y^{4-}]$  par sa valeur dans l'expression de la constante de formation de MY, on a

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot c_T \cdot \alpha_4}$$

En combinant les deux constantes, on obtient une nouvelle constante  $K'_{MY}$  qui est la constante de formation conditionnelle

$$K'_{MY} = \alpha_4 \cdot K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot c_T}$$

La constante de formation conditionnelle décrit les relations d'équilibre qui prévalent uniquement au pH où  $\alpha_4$  possède une valeur requise.

Les constantes conditionnelles se calculent aisément et constituent un moyen simple d'obtenir les concentrations d'équilibre de l'ion métallique et du complexe au point d'équivalence et en présence d'un excès de réactif chélatant. Notez que le remplacement de  $[Y^{4-}]$  par  $C_T$  dans l'expression de la constante d'équilibre simplifie grandement les calculs car  $C_T$  se détermine par stœchiométrie de la réaction, contrairement à  $[Y^{4-}]$ .

L'expression permettant de calculer  $\alpha_4$  correspondant à une concentration donnée en ion hydronium s'obtient facilement. Ainsi  $\alpha_4$  pour l'EDTA vaut

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[H^+]^4 + K_1 \cdot [H^+]^3 + K_1 \cdot K_2 [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

Les différentes valeurs de  $\alpha_4$  pour diverses valeurs de pH sont souvent données dans la littérature.

Valeurs de $\alpha_4$ pour l'EDTA à diverses valeurs de pH			
pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	7,0	$4,8 \times 10^{-4}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$	9,0	$5,2 \times 10^{-2}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	10,0	$3,5 \times 10^{-1}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	11,0	$8,5 \times 10^{-1}$
		12,0	$9,8 \times 10^{-1}$

**Exemple III. 3.** Calculer  $\alpha_4$  et la fraction molaire en  $[Y^{4-}]$  dans une solution de l'EDTA qui est tamponnée à pH 10.2

$$K_1 = 1.02 \times 10^{-2}; K_2 = 2.14 \times 10^{-3}; K_3 = 6.92 \times 10^{-7}; K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$$

$$[H^+] = 10^{-10.20} = 6.31 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Après calcul,

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{1.78 \times 10^{-22}} = \frac{8.31 \times 10^{-22}}{1.78 \times 10^{-22}} = 0.47$$

La fraction molaire en  $[Y^{4-}]$  est égale à  $0.47 \times 100\% = 47\%$

L'exemple suivant montre comment calculer la concentration en cation dans une solution d'un complexe de l'EDTA.

**Exemple III. 4.** Calculer la concentration d'équilibre en  $Ni^{2+}$  où la concentration analytique en  $NiY^{2-}$  vaut 0.0150 M à pH (a) 3.0, (b) 8.0.

$$\text{On admet que } Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \text{ et } K_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

La concentration d'équilibre en  $NiY^{2-}$  est égale à la concentration analytique du complexe moins la concentration perdue par sa dissociation. Cette dernière est égale à la concentration d'équilibre en  $Ni^{2+}$

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}]$$

Si l'on admet que  $[Ni^{2+}] \ll 0.0150$  (une approximation qui est certainement valable étant donné la valeur très élevée de la constante de formation du complexe), l'équation précédente se simplifie en  $[NiY^{2-}] \approx 0.0150$

Puisque le complexe est simultanément la seule source de  $Ni^{2+}$  et des différentes espèces d'EDTA

$$[Ni^{2+}] = C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

En combinant cette égalité avec l'équation de la constante conditionnelle, on peut écrire que

$$K'_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]C_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{MY}$$

Les différentes valeurs de  $\alpha_4$  pour diverses valeurs de pH trouvées dans la littérature montrent que  $\alpha_4$  vaut  $2.5 \times 10^{-11}$  à pH 3.0. Dès lors

$$\frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{MY} \Rightarrow \frac{0.0150}{[Ni^{2+}]^2} = 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{0.0150}{1.05 \times 10^8}} = 1.2 \times 10^{-5} M$$

### 3. 3. 3. Les courbes de titrage par l'EDTA

**Exemple III. 5.** Calculer la courbe de titrage de 50.0 ml de  $Ca^{2+}$  0.00500 M par l'EDTA 0.0100 M dans une solution tamponnée à pH 10.0

$$K'_{MY} = K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$

$$= 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

-Avant l'adjonction de l'EDTA

$$pCa = -\log(5 \times 10^{-3}) = 2.3$$

- Avant le point d'équivalence

Avant le point d'équivalence, la concentration d'équilibre de  $Ca^{2+}$  est égale à la somme des contributions de l'excès de cation non titré et de la dissociation du complexe, cette dernière étant numériquement égale à  $C_T$  (parce que le complexe est simultanément la seule source de  $Ca^{2+}$  lib et des différentes espèces d'EDTA).

$$[Ca^{2+}]_{libérée} = C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

En général, il est raisonnable d'admettre que  $C_T$  est négligeable par rapport à la concentration analytique de l'ion calcium non complexé. Dès lors, après addition de 10.0 ml de réactif

$$[Ca^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.00500 - 10.0 \times 0.0100}{60.0} + C_T \approx \frac{0.250 - 0.1}{60} = 2.5 \times 10^{-3} M$$

$$pCa = -\log(2.5 \times 10^{-3}) = 2.6$$

Les autres points précédant le point d'équivalence se calculent de la même manière.

- Au point d'équivalence

En suivant la méthode décrite dans l'exemple IV. 4, on calcule d'abord la concentration analytique de  $CaY^{2-}$

$$C_{CaY^{2-}} = \frac{50.0 \times 0.00500}{50.0 + 25.0} = 3.33 \times 10^{-3} M$$

La seule source d'ions  $Ca^{2+}$  est la dissociation de ce complexe. En outre, la concentration en ion calcium doit être identique à la somme des concentrations des espèces non complexées d'EDTA,  $C_T$ . Dès lors

$$[Ca^{2+}]_{libérée} = C_T$$

$$[CaY^{2-}] = 0.00333 - [Ca^{2+}] \approx 0.00333M$$

En portant ces valeurs dans l'expression de la constante de formation conditionnelle, on obtient

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{CaY} \Rightarrow \frac{0.00333}{[Ca^{2+}]^2} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0.00333}{1.75 \times 10^{10}}} = 4.36 \times 10^{-7} M$$

$$pCa = -\log(4.36 \times 10^{-7}) = 6.36$$

- *Après le point d'équivalence*

Après le point d'équivalence, les concentrations analytiques de  $CaY^{2-}$  et d'EDTA s'obtiennent directement à partir des données stoechiométriques. Ainsi, après addition de 35.0 ml de réactif, la solution contient un excès d'EDTA et la concentration analytique du complexe est déterminée par la quantité de  $Ca^{2+}$  présente à l'origine.

$$[CaY^{2-}] = \frac{50.0 \times 0.00500}{85} = 2.94 \times 10^{-3} M$$

$$C_{EDTA} = \frac{35.0 \times 0.0100 - 50.0 \times 0.0050}{85.0} = 1.18 \times 10^{-3}$$

Si l'on admet que  $[Ca^{2+}]_{libérée} \ll [CaY^{2-}]$

$$[CaY^{2-}] = 2.94 \cdot 10^{-3} M - [Ca^{2+}]_{libéré} \approx 2.94 \cdot 10^{-3} M$$

$$c_T = 1.18 \cdot 10^{-3} M + [Ca^{2+}]_{libéré} \approx 1.18 \cdot 10^{-3} M$$

On peut remplacer ces valeurs dans l'expression de la constante de formation conditionnelle

$$K'_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] \cdot c_T} = \frac{2.94 \cdot 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \cdot 1.18 \cdot 10^{-3}} = 1.75 \cdot 10^{10}$$

Et isoler l'inconnue  $[Ca^{2+}]$

$$[Ca^{2+}] = \frac{2.94 \cdot 10^{-3}}{1.18 \cdot 10^{-3} \cdot 1.75 \cdot 10^{10}} = 1.42 \cdot 10^{-10} M$$

$$pCa = 9.85$$

D'autres points situés au-delà du point d'équivalence se calculent de la même manière.

La courbe de titrage obtenue est la suivante

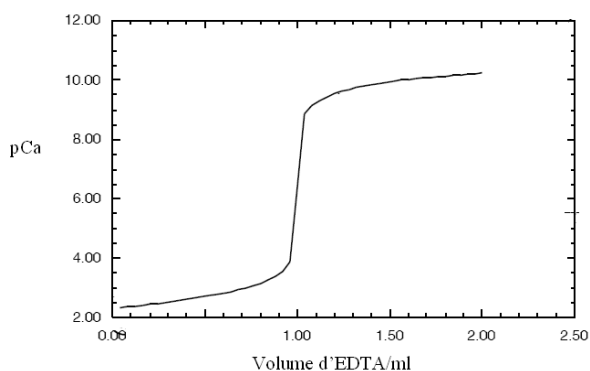


Figure III. 8. Courbe de titrage de 50.0 ml de  $\text{Ca}^{2+}$  0.00500 M par l'EDTA 0.0100 M dans une solution tamponnée à pH 10.

La figure III. 9 présente des courbes de titrage de l'ion calcium dans des solutions tamponnées à différentes valeurs de pH. Rappelons que  $\alpha_4$ , et donc  $K'_{CaY}$ , diminuent avec le pH. La constante d'équilibre la moins favorable conduit au plus petit saut de pCa dans la région du point d'équivalence.

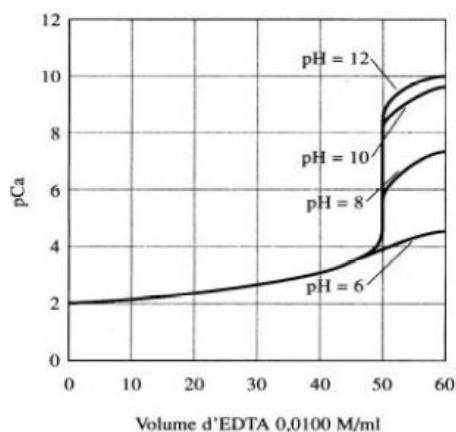


Figure III. 9. Influence du pH sur le titrage de 50.0 ml de  $\text{Ca}^{2+}$  0.0100 M par l'EDTA 0.0100 M.

Il ressort clairement de cette figure que, pour obtenir un point de fin de titrage valable pour le calcium, il faut un pH de 8.0 ou plus. Toutefois, les cations qui ont des constantes de formation plus grandes donnent de bons points de fin de titrage même en milieu acide. Il est alors possible d'établir la valeur minimale de pH requise pour un point de fin de titrage satisfaisant pour divers ions métalliques en l'absence d'autres agents complexants. Ainsi un environnement légèrement acide convient pour beaucoup de cations divalents de métaux lourds et que le titrage d'ions tels que le fer (III) et l'indium (III) doivent s'effectuer en milieu très acide. En d'autres termes, la plupart des cations ayant une charge +3 ou +4 peuvent être titrés en milieu très acide.

### 3. 3. 4. Les indicateurs employés dans les titrages de l'EDTA.

En général, les indicateurs employés dans les titrages par EDTA sont des colorants organiques qui forment des chéates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM caractéristique du cation et du colorant. Ces complexes souvent très colorés sont détectables visuellement à des concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  M.

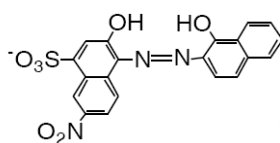
Représentons ces indicateurs par In et l'EDTA par Y. Le principe de détection est basé sur le fait que la constante de formation  $K_{M(In)}$  de  $M(In)$  est nettement moins élevée que celle du complexe  $[MY]$ ,  $K_{MY}$ . Le complexe entre l'indicateur et le métal se dissocie plus facilement que le complexe entre le métal et Y.

1) Avant l'addition de Y, il se forme un complexe  $[M(In)]$ , mais puisque  $C_M \gg C_{In}$ , il reste encore du métal solvaté. Le tout est bien entendu en équilibre.

2) Lors d'adjonction de l'agent complexant Y, il se forme un complexe très stable  $[MY]$  (soluble), ce qui déplace l'équilibre vers ce dernier.

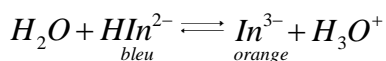
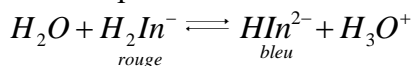
3) Aussi longtemps qu'il y a du métal libre en solution (en excès), tout l'indicateur est complexé. Dès que tout le métal est complexé par l'agent chéatant, l'indicateur se trouve libre en solution et change de couleur.

**Exemple III. 6.** Le noir d'ériochrome T est un indicateur qui est utilisé pour le titrage de plusieurs cations courants. Comme le montre sa structure ci-dessous, ce composé contient un groupement sulfonique qui est complètement dissocié dans l'eau et deux groupements phénoliques qui ne se dissocient que partiellement.



Noir d'ériochrome T

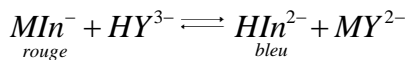
Son comportement d'acide faible est décrit par



On voit que les acides et leurs bases conjuguées ont des couleurs différentes. Le noir d'ériochrome T se comporte comme un indicateur acido-basique et comme un indicateur d'ion métallique.

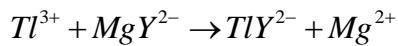
Les complexes métalliques du noir d'ériochrome T sont généralement rouges. Lors de la détection d'ions métalliques, il faut ajuster le pH à 7 ou plus pour que la forme bleue,  $HIn^{2-}$  prédomine en l'absence d'ion métallique. Avant le point d'équivalence du titrage,

l'indicateur complexe l'excès d'ion métallique et la solution est donc rouge. Lorsque l'EDTA est en excès, la solution vire au bleu par suite de cette réaction.



### Exercices

1. Le Thallium Tl contenu dans un échantillon de 9.76 g de raticide a été oxydé à l'état de +3 et traité par un excès non mesuré de solution de Mg-EDTA. La réaction est

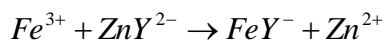


Le titrage du magnésium libéré a consommé 13.34 ml d'EDTA 0.03560 M. Calculer le pourcentage de  $Tl_2SO_4$  (504.8 g/mol) dans l'échantillon.

2. Une prise de 50.0 ml d'une solution contenant du fer (II) et du fer (III) a consommé 13.73 ml d'EDTA 0.01200 M lorsqu'elle a été titrée à pH 2.0 et 29.62 ml lorsqu'elle a été titrée à pH 6.0. Exprimer la concentration de la solution en ppm de chaque soluté

3. Un échantillon de 1.509 g d'alliage Pb/Cd a été dissous dans de l'acide et dilué jusqu'à exactement 250.0 ml dans un ballon jaugé. Une prise de 50.0 ml de la solution diluée a été amenée à pH 10.0 à l'aide d'un tampon  $NH_4^+ / NH_3$ . Le titrage subséquent a impliqué les deux cations et a consommé 28.89 ml d'EDTA 0.06950 M. Une deuxième prise de 50.0 ml a été amenée à pH 10 à l'aide d'un tampon  $HCN / CN^-$ , qui a aussi servi à masquer le  $Cd^{2+}$ . Il a fallu 11.56 ml de la solution d'EDTA pour titrer le  $Pb^{2+}$ . Calculer les pourcentages en Pb et en Cd dans l'échantillon.

4. La calamine, qui est utilisée pour traiter certaines irritations de la peau est un mélange d'oxydes de zinc et de fer. Un échantillon de 1.022 g de calamine séchée a été dissous en milieu acide et dilué jusqu'à 250.0 ml. On a ajouté du fluorure de potassium à une prise de 10.00 ml de la solution diluée pour masquer le fer. Après ajustement adéquat du pH,  $Zn^{2+}$  a consommé 38.78 ml d'EDTA 0.01294 M. Une deuxième prise de 50.0 ml a été tamponnée de manière appropriée et titrée par 2.40 ml de solution de  $ZnY^{2-}$  0.002727 M :



Calculer les pourcentages de ZnO et  $Fe_2O_3$  dans l'échantillon.

5. Etablissez la courbe de titrage de 50.0 ml de  $Sr^{2+}$  0.0100 M par de l'EDTA 0.0200 M dans une solution tamponnée à pH 11. V EDTA 0ml, 10ml, 24ml, 24,9ml, 25ml, 25,1ml, 26ml et 30ml.

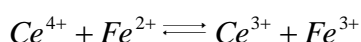
6. Un échantillon de 0.3284 g d'un laiton contenant du plomb, du zinc, du cuivre et de l'étain a été dissous dans l'acide nitrique. Le  $SnO_2 \cdot 4H_2O$  très peu soluble a été éliminé par filtration, puis le filtrat et les eaux de rinçage ont été dilués jusqu'à 500.0 ml. Une prise de 10.00 ml a

à étamponné de manière adéquate ; le titrage du plomb, du zinc et du cuivre dans cette prise a consommé 37.56 ml d'EDTA 0.002500 M. Le cuivre présent dans un échantillon de 25.00 ml a été masqué par du thiosulfate ; le plomb et le zinc ont ensuite été titrés par 27.67 ml de la solution d'EDTA. L'ion cyanure a été utilisé pour masquer le cuivre et le zinc dans une prise de 100.0 ml ; il a fallu 10.80 ml de la solution d'EDTA pour titrer l'ion plomb. Déterminer la composition de l'échantillon de laiton.

### III. 3. 4. Les titrages par oxydo-réduction – Oxydo-réductimétrie

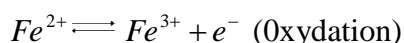
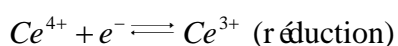
#### 3. 4. 1. Les réactions d'oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction où des électrons sont transférés d'un réactif à un autre. Un exemple est l'oxydation des ions fer (II) par les ions  $Ce^{4+}$ , un processus qui déplace fortement vers la droite l'équilibre.

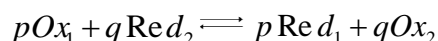
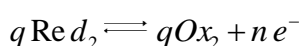
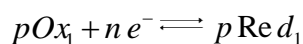


L'ion  $Ce^{4+}$  capte un des électrons du  $Fe^{2+}$  pour former  $Ce^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ . Une substance telle que  $Ce^{4+}$ , qui a une forte affinité pour les électrons et qui a donc tendance à les prendre à d'autres substances est appelé *un agent oxydant ou oxydant*. *Un agent réducteur ou réducteur* est une espèce qui, tout comme  $Fe^{2+}$ , cède facilement les électrons à une autre espèce. Dans la réaction ci-dessus,  $Fe^{2+}$  est oxydé par  $Ce^{4+}$  et  $Ce^{4+}$  est réduit par  $Fe^{2+}$ .

On peut décomposer toute réaction d'oxydo-réduction en deux demi-réactions qui montrent clairement quelle espèce gagne les électrons et quelle espèce en perd. C'est ainsi que l'équation précédente peut être considérée comme la somme des deux demi-réactions



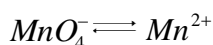
Sous la forme la plus générale, une réaction d'oxydo-réduction peut être représentée pour les couples d'oxydo-réduction 1 et 2 par



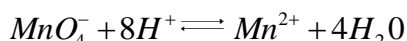
Pour équilibrer ces demi-réactions, les règles à respecter sont les mêmes que pour les autres types de réaction : La charge nette et le nombre d'atomes de chaque élément doivent être égaux des deux côtés de l'équation. Cette matière ayant été abordée dans le cours de chimie

générale, on se bornera ici à l'illustrer par un seul exemple d'application. Prenons par exemple l'oxydation du  $NO_2^-$  par  $MnO_4^-$

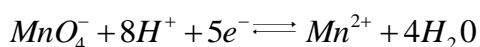
Il faut d'abord formuler et équilibrer chacune des deux demi-réactions



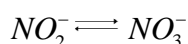
On doit tenir compte de la présence de 4 atomes d'oxygène à gauche de l'équation. On les contrebalance par  $4H_2O$  dans le membre de droite, ce qui entraîne automatiquement l'addition de  $8H^+$  à gauche.



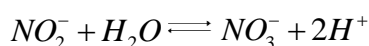
On insère enfin 5 électrons à gauche afin d'équilibrer les charges.



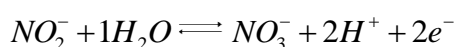
Pour l'autre demi-réaction



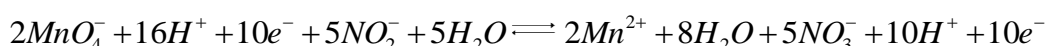
On ajoute  $1H_2O$  à gauche pour équilibrer les oxygènes et on compense par  $2H^+$  à droite.



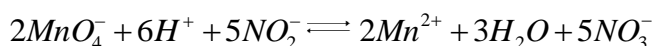
On insère pour terminer 2 électrons à droite pour égaliser les charges.



De manière à pouvoir combiner les deux demi-réactions ainsi équilibrées, on multiplie tous les termes de la première par 2 et ceux de la seconde par 5 afin que les nombres d'électrons s'égalisent. En additionnant les équations ainsi modifiées on obtient



Après simplification, on a



### 3. 4. 2. Les réactifs auxiliaires

Avant tout titrage d'oxydo-réduction, l'analyte doit se trouver dans un état d'oxydation bien défini. Toutefois, les étapes qui précèdent le titrage (dissolution de l'échantillon, élimination des interférences) amènent fréquemment l'analyte à plusieurs états d'oxydation. Ainsi, lors de la dissolution d'un échantillon contenant du fer, la solution obtenue contient usuellement un mélange d'ions fer (II) et d'ions fer (III). Si l'on choisit d'utiliser un oxydant étalon pour le dosage du fer, il faut d'abord traiter la solution d'échantillon par un *réducteur auxiliaire* ; par contre si l'on a l'intention de le titrer par un réducteur étalon, le recours préalable à un *oxydant auxiliaire* est nécessaire.

De nombreux métaux constituent de bons réducteurs et peuvent être utilisés pour la préréduction d'analytes. Parmi eux, on peut citer le Zn, Al, Cd, Pb, Ni, Cu, Ag (en présence d'ions chlorures). Des barreaux ou des spirales peuvent être immergées directement dans la solution d'analyte. Lorsqu'on estime que la réduction est complète, le solide est séparé et rincé à l'eau. La solution d'analyte doit ensuite être filtrée pour éliminer les particules métalliques qui pourraient s'y être formées. Une autre technique consiste à utiliser une colonne d'agent réducteur. En opérant par succion, on fait passer la solution d'analyte à travers un tube vertical rempli de métal finement divisé. La quantité de métal disponible est généralement suffisante pour des centaines de réductions.

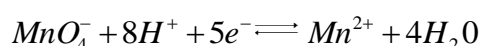
Le bismuthate de sodium est un oxydant auxiliaire puissant, capable notamment d'oxyder quantitativement le manganèse (II) en ion manganate. Ce sel de bismuth est un solide très peu soluble dont la formule s'écrit habituellement  $\text{NaBiO}_3$ .

Le persulfate d'ammonium est également un oxydant puissant. En solution acide, il oxyde le chrome (II) en dichromate et manganèse (II) en permanganate. Aussi, il faut signaler le peroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène.

### 3. 4. 3. Normalité des solutions oxydantes et réductrices.

Une solution normale est une solution susceptible de mettre en jeu une mole d'électrons par litre. Dans une réaction, l'équivalent-gramme (eq-g) d'une substance oxydante ou réductrice est la quantité de cette substance qui peut capter ou libérer un équivalent-gramme suivant la réaction envisagée. Par conséquent, la normalité d'une solution est le nombre d'eq-g contenue dans un litre de solution.

Par exemple une solution 1N en  $\text{KMnO}_4$  pour une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide



renferme un eq-g (1/5 de la mole ou 31.6 g de  $\text{KMnO}_4$ ) par litre de solution.

En d'autres termes

$$Meq = \frac{Mm}{n} \text{ où } n \text{ est le nombre d'électrons mis en jeu.}$$

Quand une solution de volume  $V_a$  et de normalité  $N_a$  oxyde exactement une solution de volume  $V_b$  de normalité  $N_b$ , les nombres d'eq-g sont les mêmes à l'équivalence. Par conséquent

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$$

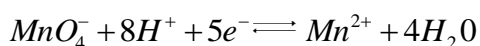
### 3. 4. 4. Application des oxydants étalons.

Les oxydants courants utilisés comme solutions étalons sont les suivants : le permanganate de potassium, le dichromate de potassium et l'iode.

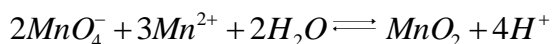
#### 4. 1. Permanganate de potassium- Permanganatom érie

Le dosage par le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est basé sur la réaction d'oxydo-réduction où l'ion permanganate joue le rôle d'oxydant en milieu acide, basique ou neutre. En général, on travaille en milieu acide et nous pouvons donc doser par une solution titrée de permanganate des substances réductrices.

Comme d'une part la solution de  $\text{KMnO}_4$  est intensément colorée et comme d'autre part la solution diluée de  $\text{Mn}^{2+}$  est incolore en milieu acide, la solution de permanganate sert d'indicateur lui-même. Le point de fin de titrage est indiqué par la coloration rose persistante du permanganate.



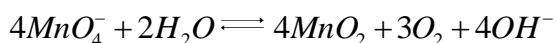
Le point de fin de titrage du permanganate n'est pas permanent, car l'excès d'ions permanganate réagit lentement avec les ions manganèse (II) présents en assez grande concentration à l'équivalence selon l'équation



La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $10^{47}$ , ce qui indique que la concentration d'équilibre de l'ion permanganate est extrêmement faible, même en milieu très acide. Toutefois, la vitesse de la réaction est si faible que la coloration ne s'estompe de manière appréciable qu'au bout d'environ 30 secondes.

Préparation et stabilité des solutions étalons

Les solutions aqueuses de permanganate de potassium ne sont pas rigoureusement stables car l'ion a tendance à oxyder l'eau



Bien que la constante d'équilibre de cette réaction indique que la formation des produits est très favorisée, les solutions de permanganate sont raisonnablement stables si elles sont préparées avec soin, car cette réaction de décomposition est lente. Elle est catalysée par la lumière, la chaleur, les acides, les bases, le manganèse (II) et le dioxyde de manganèse lui-même.

On peut préparer des solutions relativement stables si les effets de ces catalyseurs sont minimisés, particulièrement ceux du dioxyde de manganèse. Le dioxyde de manganèse est un

contaminant du permanganate de potassium solide, même de qualité supérieure. En outre, ce composé se forme dans des solutions de réactif fraîchement préparées par suite de l'oxydation des matières organiques et des poussières présentes dans l'eau de préparation. Si l'on élimine le dioxyde de manganèse par filtration avant l'étalonnage, la stabilité des solutions de permanganate est nettement améliorée. Avant de filtrer la solution, on la laisse reposer pendant 24 heures ou on la chauffe brièvement de façon à accélérer l'oxydation des traces organiques. Il est clair qu'on ne peut pas utiliser du papier pour la filtration, car l'ion permanganate attaque en formant du dioxyde de manganèse.

Les solutions étalons de permanganate doivent être conservées dans l'obscurité. Il faut les filtrer et réétalonner si des traces de solide apparaissent dans la solution.

**Exemple III. 7.** Décrire comment préparer 2.0 l d'une solution de  $\text{KMnO}_4$  environ 0.010 M (158.03 g/mol)

Si on devait préparer 1 l d'une solution 1M, on devrait utiliser 158.03 g de  $\text{KMnO}_4$  dans 1 l.

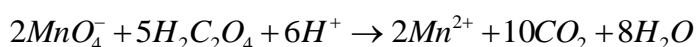
Mais, comme on prépare une solution 0.010M, on doit utiliser 1.5803 g de  $\text{KMnO}_4$  dans 1 l.

En outre on doit préparer 2.0 l. Donc on doit utiliser  $1.5803 \text{ g} \times 2$  c'est-à-dire 3.16 g

Pour préparer cette solution, il faut dissoudre 3.16 g dans un peu d'eau. Après dissolution complète, ajouter de l'eau pour amener le volume à 2.0 l. Porter à ébullition pendant quelque temps et laisser refroidir. Filtrer sur creuset filtrant et conserver dans une bouteille opaque propre.

Etalonnage des solutions de permanganate

Plusieurs excellents étalons primaires peuvent être utilisés pour l'étalonnage des solutions de permanganate de potassium. Le plus utilisé est l'oxalate de sodium. En solution acide l'ion oxalate se transforme en sa forme acide non dissocié et la réaction avec le permanganate est



La vitesse de cette réaction reste faible même à température élevée, sauf en présence de manganèse (II) comme catalyseur. Ainsi, lorsqu'on ajoute les premiers millilitres de permanganate étalon à une solution chaude d'acide oxalique, il se passe plusieurs secondes avant que la coloration de l'ion permanganate disparaisse. Au fur et à mesure que la concentration en manganèse (II) augmente, la réaction devient de plus en plus rapide par effet auto catalytique.

**Exemple III. 8 :** On désire étalonner une solution de  $\text{KMnO}_4$  0.010 M par  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  étalon primaire (134.00 g/mol). Si l'on veut utiliser entre 30 et 45 ml de réactif pour le titrage, quelle masse d'étalon primaire faut-il prendre ?

$$\text{Quantité KMnO}_4 = 30 \text{ ml KMnO}_4 \times \frac{0.010 \text{ mmol}}{\text{ml}} = 0.30 \text{ mmol de KMnO}_4$$

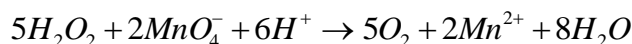
$$\text{Masse de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.30 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5}{2} \times \frac{0.134 \text{ g}}{\text{mmol}} = 0.10 \text{ g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

En procédant de la même manière, on trouve pour 45 ml 0.151 g de Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les échantillons d'étalon primaire doivent peser entre 0.10 et 0.151 g.

L'exemple suivant montre comment appliquer le permanganate au dosage volumétrique d'espèces inorganiques et espèces organiques possédant des groupements fonctionnels oxydables.

**Exemple III. 9 :** Dans les pharmacies, on vend comme désinfectant des solutions aqueuses contenant environ 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Proposer une méthode pour déterminer la teneur en peroxyde de l'une de ces préparations en utilisant la solution de KMnO<sub>4</sub> 0.01145 M. On souhaite utiliser entre 35 et 45 ml de réactif par titrage. La réaction est la suivante



La quantité de KMnO<sub>4</sub> présente dans 35 ml à 45 ml est comprise entre

$$\text{Quantité de KMnO}_4 = 35 \text{ ml KMnO}_4 \times \frac{0.01145 \text{ mmol}}{\text{ml}} = 0.401 \text{ mmol de KMnO}_4$$

et

$$\text{Quantité de KMnO}_4 = 45 \text{ ml KMnO}_4 \times \frac{0.01145 \text{ mmol}}{\text{ml}} = 0.515 \text{ mmol de KMnO}_4$$

La quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consommée par 0.401 mmol de KMnO<sub>4</sub> vaut

$$\text{Quantité H}_2\text{O}_2 = 0.401 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5}{2} = 1.00 \text{ mmol de H}_2\text{O}_2$$

et celle consommée par 0.515 mmol de KMnO<sub>4</sub> vaut

$$\text{Quantité H}_2\text{O}_2 = 0.515 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5}{2} = 1.29 \text{ mmol de H}_2\text{O}_2$$

Les prises doivent contenir entre 1.00 et 1.29 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dès lors, les masses d'échantillons seront comprises entre

$$\text{Masse d'échantillon} = 1.00 \text{ mmol} \times \frac{0.034 \text{ g}}{\text{mmol}} \times \frac{100}{3} = 1.1 \text{ g de H}_2\text{O}_2$$

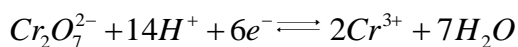
et

$$\text{Masse d'échantillon} = 1.29 \text{ mmol} \times \frac{0.034 \text{ g}}{\text{mmol}} \times \frac{100}{3} = 1.5 \text{ g de H}_2\text{O}_2$$

La masse des prises doit être comprise entre 1.1 et 1.5 g. il faut donc diluer dans environ 75 à 100 ml d'eau et légèrement acidifier par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant de titrer.

## 4. 2. Le dichromate de potassium- Chromatométrie

Les dosages par chromatométrie sont basés sur les réactions de l'ion dichromate qui se décompose en milieu acide suivant la réaction

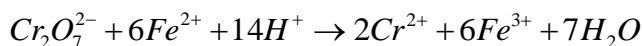


Les solutions de dichromates sont indéfiniment stables, on peut les faire bouillir sans qu'elles se décomposent et elles ne réagissent pas avec l'acide chlorhydrique. De plus, le réactif étalon est disponible sur le marché à faible coût.

Dans la plupart des cas, le dichromate de potassium de qualité analytique est suffisamment pur pour permettre la préparation directe de solutions étalons ; le solide est simplement séché entre 150 et 200°C avant d'être pesé.

La couleur orange n'est pas assez intense pour servir à détecter le point de fin de titrage. Il faut alors utiliser des indicateurs d'oxydo-réduction. Le plus utilisé est le diphenylaminosulfonique. La forme oxydée de l'indicateur est violette et sa forme réduite est pratiquement incolore. Dès lors, le virage observé dans un titrage direct est le passage du vert du chrome (III) au violet.

Le dichromate est surtout utilisé pour le titrage volumétrique du fer (II) qui est basé sur la réaction



Ce titrage peut s'effectuer même en présence de l'acide chlorhydrique dilué.

La réaction du dichromate avec le fer (II) est largement utilisée pour le dosage indirect de divers oxydants. Dans ces analyses, on ajoute un volume connu de fer (II) en excès à une solution acide de l'analyte. L'excès est ensuite titré en retour par du dichromate de potassium étalon. La solution de fer (II) doit être titrée en même temps que la solution de l'analyte, en raison de son oxydation progressive par l'oxygène de l'air. Cette méthode est utilisée pour le dosage des ions nitrate, chlorate, permanganate et dichromate ainsi que des peroxydes organiques et de plusieurs autres oxydants.

## 4. 4. L'iode

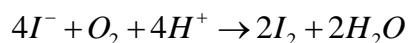
Les solutions d'iode, faiblement oxydantes, sont utilisées pour le dosage des réducteurs puissants. Une propriété utile de l'iode est qu'il constitue lui-même un indicateur de virage sensible et réversible. Les solutions d'iode ne sont cependant pas très stables et doivent être régulièrement réétalonnées.

L'iode n'est pas très soluble dans l'eau. Pour obtenir des solutions de concentration utilisable, on dissout habituellement l'iode dans des solutions relativement concentrées en iodure de potassium. Dans ce milieu, l'iode est relativement soluble du fait de cette réaction



Pour s'assurer d'une dissolution complète, le solide sera toujours dissous dans un petit volume d'iodure de potassium concentré, en prenant soin de ne pas diluer la solution concentrée.

Les solutions d'iode sont instables pour plusieurs raisons. En récipient ouvert, des pertes d'iode par vaporisation surviennent en relativement peu de temps, même en présence d'un excès d'iodure. En outre, l'iode attaque lentement la plupart des matériaux organiques. Par conséquent, on ne peut jamais utiliser de bouchons en liège ou en caoutchouc. L'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air entraîne également des modifications de la molarité des solutions d'iode.



Cette oxydation qui entraîne l'augmentation de la molarité en iode, est favorisée par les acides, la chaleur et la lumière.

Les solutions d'iode peuvent être étalonnées par le thiosulfate de sodium ou le thiosulfate de baryum disponible sur le marché. La réaction entre l'iode et le thiosulfate est discutée dans le paragraphe 5.2.

### **3. 4. 5. Application des réducteurs étalons.**

Dans la plupart des cas, les solutions étalons de réducteurs ont tendance à réagir avec l'oxygène de l'air. Par conséquent, ces réducteurs sont rarement utilisés pour le titrage direct des oxydants. On préfère utiliser des méthodes indirectes. Les deux méthodes indirectes les plus courantes, qui sont décrites dans les paragraphes suivants, reposent sur l'utilisation des solutions étalons de fer (II) et de thiosulfates de sodium.

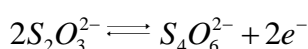
#### **5.1. Les solutions de fer**

Les solutions de fer (II) se préparent facilement à partir du sel de Mohr  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , ou de sulfate éthylènediamine-fer(II) tétrahydraté  $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . L'oxydation du fer (II) par l'oxygène de l'air se produit rapidement dans des solutions neutres mais est inhibée en présence d'acide, la stabilité maximale des solutions étant atteinte en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M. Dans le meilleur des cas, la stabilité de ces solutions ne dépasse toutefois pas la journée.

De nombreux oxydants se dosent aisément en ajoutant un excès connu de fer (II) étalon à la solution de l'analyte et en titrant immédiatement l'excès de réducteur par une solution étalon de dichromate de potassium. Cette procédure a été appliquée au dosage des peroxydes organiques, de l'hydroylamine, du chrome (VI), des ions nitrate, chlorates et nombreux autres oxydants.

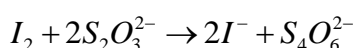
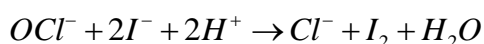
## 5. 2. Le thiosulfate de sodium

L'ion thiosulfate est un réducteur de force moyenne qui est couramment utilisé pour doser des oxydants par une méthode indirecte impliquant l'iode comme intermédiaire. En présence d'iode, l'ion thiosulfate est oxydé quantitativement en ion tétrathionate selon



Seul l'iode n'oxyde quantitativement le thiosulfate qu'en tétrathionate, les autres oxydants oxydent ce dernier, totalement ou partiellement, en ion sulfate.

Pour doser un oxydant, on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution légèrement acidifiée. La réduction de l'analyte produit une quantité d'iode qui lui est stoechiométriquement équivalente. L'iode ainsi libéré est ensuite titré par une solution étalon de thiosulfate de sodium, un des rares réducteurs qui soit stable au contact de l'air. Un exemple d'utilisation de cette méthode est le dosage de l'hypochlorite de sodium dans les agents de blanchiment. La réaction est



La conversion quantitative de l'ion thiosulfate en tétrathionate nécessite un pH 7.

Points de fin de titrage

On détecte visuellement la coloration d'une solution qui est environ  $5 \times 10^{-6}$  M en  $I_2$ , ce qui correspond à moins d'une goutte d'iode 0.05 M dans 100 ml de solution. Si la solution d'analyte est incolore, la disparition de la couleur de l'iode peut servir d'indicateur dans les titrages par le thiosulfate de sodium.

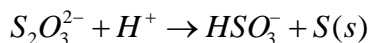
Le plus souvent, les titrages impliquant l'iode s'effectuent en utilisant l'amidon comme indicateur. La couleur bleu foncé qui apparaît en présence d'iode est due à l'incorporation de l'iode dans la chaîne hélicoïdale de  $\beta$ - amylose, un constituant macromoléculaire de la plupart des amidons. Les suspensions aqueuses d'amidon se décomposent en quelques jours. La décomposition de l'amidon peut être inhibée en préparant des solutions dans des conditions stériles, et en y ajoutant de l'iodure de mercure (II) ou du chloroforme comme agents

bactériostatiques. Le plus simple est de préparer une suspension fraîche de l'indicateur, ce qui ne demande que quelques minutes, le jour même de son utilisation.

L'amidon se décompose de manière irréversible dans les solutions qui contiennent des concentrations trop élevées en iode. Par conséquent, lors du titrage de solutions d'iode par l'ion thiosulfate, comme pour le dosage indirect d'oxydants, l'addition de l'indicateur est reportée jusqu'à ce que le titrage soit presque terminé

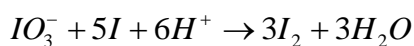
Stabilité et étalonnage des solutions de thiosulfate de sodium

Bien que les solutions de thiosulfate de sodium résistent à l'oxydation par l'air, elles ont tendance à se décomposer pour donner du soufre et des ions hydrogénosulfite :

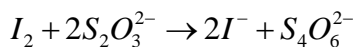


Les paramètres qui influencent la vitesse de cette réaction englobent la concentration, le pH, l'action des micro-organismes, la présence d'ions cuivre (II) et l'exposition à la lumière solaire. La vitesse de la réaction de décomposition augmente notablement avec l'acidité de la solution. La principale cause d'instabilité des solutions neutres ou légèrement basiques de thiosulfate est liée à la présence des bactéries qui métabolisent les ions thiosulfates en ions sulfite et sulfate ainsi qu'en soufre élémentaire. Pour minimiser cette action, les solutions étalons de réactif sont préparées dans des conditions aussi stériles que possible. La présence d'un bactéricide tel que le chloroforme ralentit également la décomposition.

L'iodate de potassium  $KIO_3$  constitue un excellent étalon primaire. On en dissout une masse donnée de qualité étalon primaire dans une solution aqueuse contenant un excès d'iodure de potassium. Lorsque le mélange est acidifié par un acide fort, la réaction



se produit instantanément. L'iode libéré est ensuite titré par la solution de thiosulfate.



#### IV.4. Les courbes de titrage impliquant des réactions d'oxydo-réduction

- Le titrage de  $Fe^{2+}$  par une solution étalon de  $Ce^{4+}$



L'équilibre est fortement déplacé vers la droite et la réaction est rapide (le système est toujours à l'équilibre). A l'équilibre: les potentiels redox de tous les systèmes sont identiques. Les potentiels redox des demi-réactions sont identiques au potentiel E du système:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E$$

Si un indicateur r édox est pr ésent, le rapport de concentration entre sa forme oxyd ée et r éduite, s'ajuste de façon à ce que le potentiel soit également équivalent au potentiel du syst ème:

$$E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{réd}}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E$$

Le potentiel du syst ème se calcule à partir des valeurs des potentiels standards. La solution, à chaque instant du titrage, est trait ée comme la partie droite de la pile:

Le potentiel de l'électrode de platine est déterminé par les tendances des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  d'accepter des électrons.



À l'équilibre, les rapports des concentrations des formes oxyd ées et r éduites des deux esp èces Fe et Ce, sont tels que leur attraction pour les  $e^{-}$  sont identiques (m ême valeur de E).

Notons que les concentrations varient de mani ère continue lors du titrage, le E syst ème varie également!

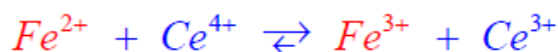
La plupart des titrages r édox tirent avantage du changement rapide de E syst ème qui appara ît au pr ès du point d'équivalence PE.

**Avant PE:** E syst ème est calculé avec l'équation de Nernst pour l'analyte.

**Après PE:** E syst ème est calculé avec l'équation de Nernst pour le réactif.

- Calcul d'une courbe de titrage

Titration de 50.00 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  0.05000M  $\text{Ce}^{4+}$  0.1000M dans un milieu acide qui reste 1.0M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant tout le titrage:

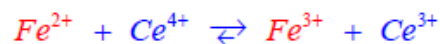


①  $V_{Ce^{4+}} = 0.00 \text{ ml (potentiel initial)}$

La solution ne contient pas de Cérium. Une faible quantité (inconnue) de  $Fe^{3+}$  est présente due à l'oxydation de  $Fe^{2+}$  par l'oxygène dans l'air.

Il n'est donc pas possible de calculer un potentiel initial fiable:

②  $V_{Ce^{4+}} = 5.00 \text{ ml (avant PE)}$



La solution contient des quantités aisément calculables des 3 espèces:

$Fe^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . La concentration de  $Ce^{4+}$  est extrêmement faible. Il est donc plus facile d'utiliser des concentrations de l'analyte,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , pour calculer  $E_{\text{système}}$ .

Les concentrations de  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  se calculent facilement à ce point à l'inverse de celle du  $Fe^{2+}$  dont la concentration est devenue négligeable. Les calculs de  $E$  du système seront basés sur la demi-réaction du couple de réactif  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ .

$$[Fe^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{50.00 + 5.00} - [Ce^{4+}] \approx \frac{0.500}{55.00}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{50.00 \times 0.05000 - 5.00 \times 0.1000}{55.00} + [Ce^{4+}] \approx \frac{2.000}{55.00}$$

Equation de Nernst:  $aA + bB + \dots ne^{-} \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

$$E_{\text{système}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

( $T = 298.15 \text{ K}$ )

Equation de Nernst:

$$E_{\text{système}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = +0.68 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2.00/55.00}{0.500/55.00} = +0.64V$$

Remarque:

– Les volumes présents au numérateur et au dénominateur sont égaux;

E système est indépendant de la dilution, tant qu'on peut négliger  $[\text{Ce}^{4+}]$

– Le calcul de E système, grâce au couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , aurait conduit à la même valeur, mais il aurait fallu s'aider de la constante d'équilibre de la réaction.

③  $V_{\text{Ce}^{4+}} = 25.00 \text{ ml (au PE)}$

$$E_{\text{eq.}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (1)$$

$$E_{\text{eq.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (2)$$

$$2E_{\text{eq.}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

PE:  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$

$$E_{\text{eq.}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = +1.06V$$

④  $V_{\text{Ce}^{4+}} = 25.10 \text{ ml (après PE)}$

(50.00 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.0500M  $\text{Ce}^{4+}$  0.1000M)

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{50.00 \times 0.0500}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{2.500}{75.10}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}] \approx \frac{0.010}{75.10}$$

$$E_{\text{système}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = +1.30V$$

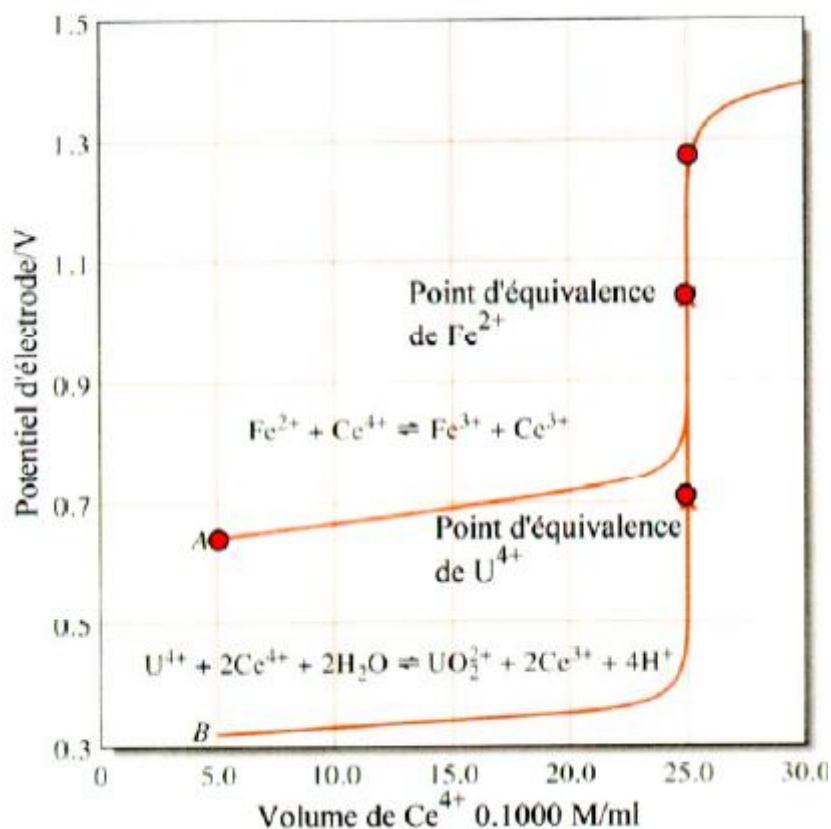
## Comparaison entre deux titrages effectués avec $\text{Ce}^{4+}$ 0.1000M

Vol. de réactif ml	Potentiel rédox par rapport à l'ESH/V	
	50.00 ml de $\text{Fe}^{2+}$ 0.05000M	50.00 ml de $\text{U}^{4+}$ 0.02500M*
5.00	0.64	0.316
15.00	0.69	0.339
20.00	0.72	0.352
24.90	0.82	0.405
25.00	1.06	0.703
25.10	1.30	1.30
26.00	1.36	1.36
30.00	1.40	1.40

\* La concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est telle que  $[\text{H}^+]$  reste toujours égal à 1.0 M.

- Courbes de titrage par  $\text{Ce}^{4+}$  0.1000 M

- Titration de 50.00 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.0500 M
- Titration de 50.00 ml de  $\text{U}^{4+}$  0.02500 M



### Remarques:

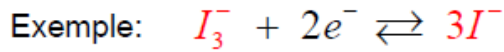
- 1) Les 2 courbes sont identiques après le PE, car les concentrations des 2 espèces cérium sont identiques dans cette région.
- 2) La courbe pour le Fe(II) est symétrique autour du PE, alors que pour U(IV), elle ne l'est pas. En général, lorsque l'analyte et le réactif réagissent en proportion 1:1, la courbe est symétrique.

### ● Effet des variables du système sur les courbes de titrage d'oxydoréduction

#### Concentration des réactifs

En principe  $E$  du système est indépendant de la dilution. Par conséquent, les courbes de titrages rédox sont habituellement indépendantes des concentrations de l'analyte et des réactifs. Ce comportement diffère de ceux observés pour les autres types de titrages vus jusqu'à maintenant!

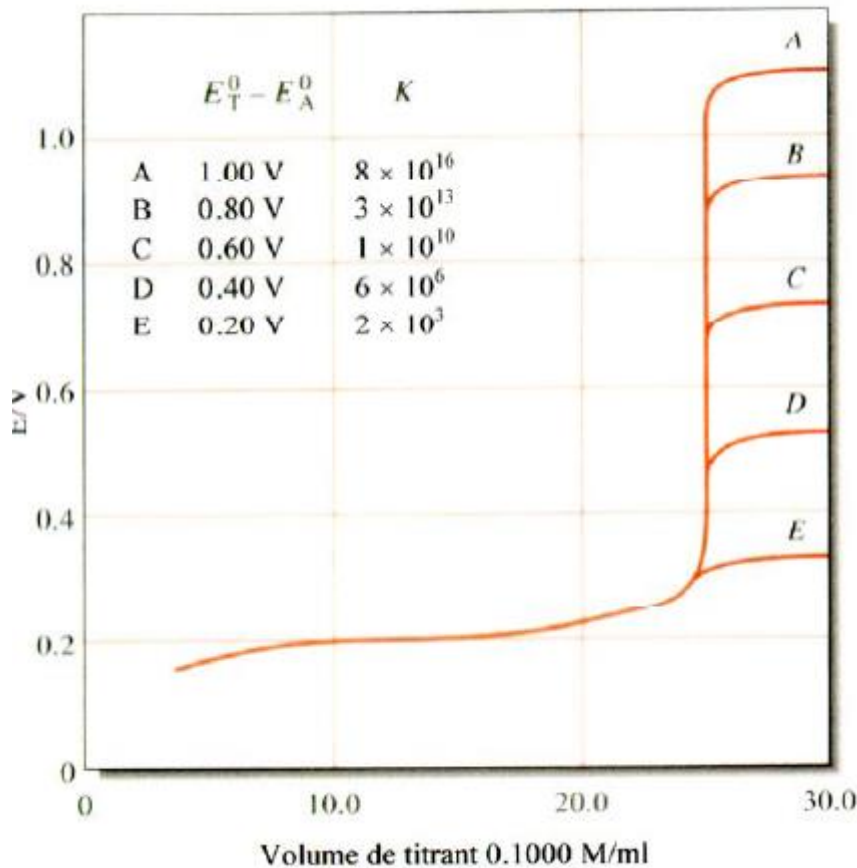
N.B.: Les potentiels deviennent dépendant de la dilution lorsque le nombre de moles des réactifs et produits d'une demi-pile diffère.



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

- **Constante d'équilibre de la réaction**

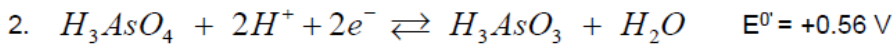
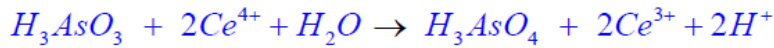
La variation de E système dans la région du PE est plus importante si la réaction est plus complète



- **Effet du potentiel rédox  $E^T_0$  du titrant sur la constante d'équilibre de la réaction.**

Le potentiel rédox de l'analyte vaut 0.200 V; de A à E, les potentiels rédox standard ( $E^T_0$ ) des titrants valent respectivement +1.20, +1.00, +0.80, +0.60 et +0.40 V (l'analyte, tout comme le titrant, n'échange qu'un seul électron).

**Vitesse de réaction et potentiels redox**



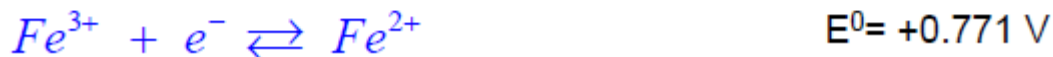
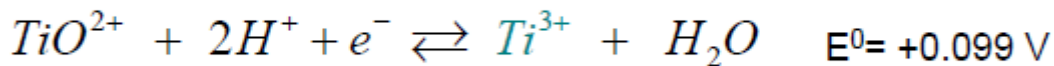
La constante d'équilibre est  $\sim 10^{28}$ !

Même si cette réaction est largement favorable d'un point de vue thermodynamique, le titrage de As (III) par Ce (IV) est impossible sans catalyseur, car la réaction prend plusieurs heures pour atteindre l'équilibre. Heureusement, plusieurs substances catalysent la réaction et rendent le titrage possible.

### ● Le titrage des mélanges

Des solutions contenant 2 agents d'oxydants ou 2 réducteurs donnent des courbes de titrages contenant 2 points d'inflexion (PE1, PE2), pour autant que les potentiels standards impliqués soient suffisamment différents ( $> 0.2 \text{ V}$ ).

**Exemple:** titrage par  $KMnO_4$  d'une solution contenant  $Fe^{2+}$  et  $Ti^{3+}$ .



La première addition de  $KMnO_4$  est utilisée par le ion plus facilement oxydable:  $Ti^{3+}$ . Aussi longtemps qu'une concentration suffisante de ce ion existe, il n'est pas possible d'oxyder  $Fe^{2+}$ .  
 $\Rightarrow$  Les points décrivant la première partie du titrage sont obtenues en substituant les concentrations stoechiométriques de  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  dans l'équation.

$$E = +0.099 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2} \quad \text{et la courbe est semblable à celle du titrage de } Ti^{3+} \text{ seul.}$$

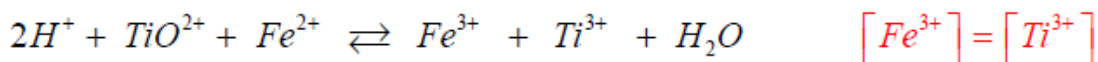
Après ce premier PE, la solution contient  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  en concentration significative.

$$\Rightarrow E = +0.771 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Dans cette région et après PE2, la courbe est similaire à celle du titrage de  $Fe^{2+}$  Seul. Le potentiel E au PE1 s'obtient en additionnant les équations de Nernst pour les potentiels des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $TiO^{2+}/Ti^{3+}$

$$2E = E_{TiO^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2[Fe^{3+}]}$$

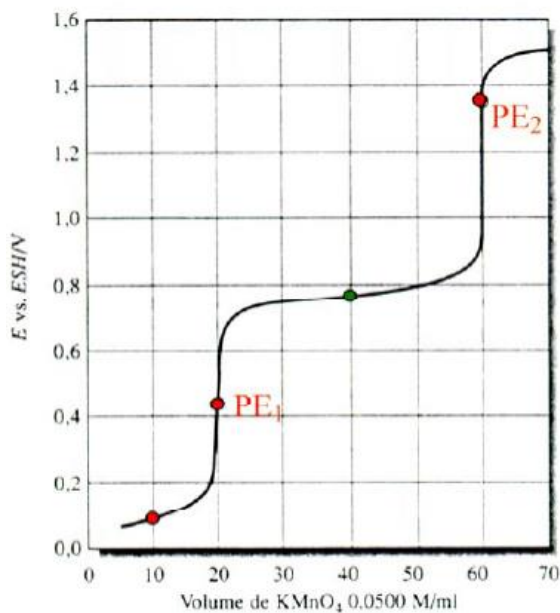
$Fe^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  existent en petite et égale quantité, en conséquence de l'équilibre (espèces majeures  $TiO^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ ).



$$E = \frac{+0.099 + 0.771}{2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}$$

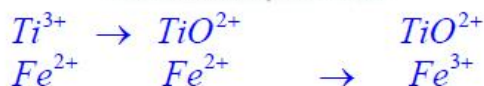
Finalement, on suppose que  $[Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}}$  et  $[TiO^{2+}] = C_{TiO^{2+}}$

et on peut calculer PE<sub>1</sub>



Courbe de titrage de 50.00 ml d'une solution 0.100 M en  $Ti^{3+}$  et 0.200 M en  $Fe^{2+}$  par  $KMnO_4$  0.0500 M. La concentration de  $H^+$  est maintenue à 1.0 M.

$$E = \frac{+0.099 + 0.771}{2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2}$$

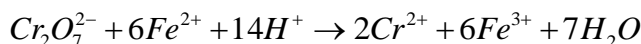


## Exercices

1. Le traitement de l'hydroxylamine ( $H_2NOH$ ) par un excès de fer (III) produit du  $N_2O$  et une quantité équivalente de fer (II)



Calculer la concentration molaire d'une solution de  $H_2NOH$  si le fer (II) produit par le traitement d'une prise de 50.00 ml a été titré par 23.61 ml de  $K_2Cr_2O_7$  0.02170 M.

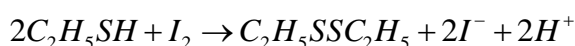


2. L'iode produit par l'addition d'un excès de KI à une solution contenant 0.1518 g de  $K_2Cr_2O_7$  a été titré par 46.13 ml de  $Na_2S_2O_3$ . Calculer la concentration molaire du thiosulfate de sodium.

3. Le titrage de 0.1467 g de  $Na_2C_2O_4$  étalon primaire a nécessité 28.85 ml d'une solution de permanganate de potassium. Calculer la concentration molaire en  $KMnO_4$  dans cette solution

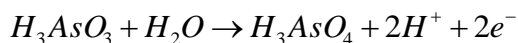
4. Un échantillon de 0.7120 g de minerai de fer a été dissous et passé sur une colonne de Jones. Le titrage de fer (II) produit a nécessité 39.21 ml de  $KMnO_4$  0.02086 M. Exprimer les résultats de cette analyse en termes du pourcentage en fer et en  $Fe_2O_3$ .

5. La teneur en mercaptan d'un mélange a été déterminée en agitant 1.657 g d'échantillon avec 50.00 ml d'iode 0.01194 M dans un récipient soigneusement bouché



L'excès d'iode a été titré en retour par 16.77 ml de  $Na_2S_2O_3$  0.01325 M. Calculer la fraction massique en  $C_2H_5SH$  (62.13 g/mol).

6. Un échantillon de 8.13 g d'un insecticide contre les fourmis a été décomposé en le minéralisant par voie humide avec  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$ . L'arsenic contenu dans le résidu a été réduit à l'état de As (III) par l'hydrazine. Après élimination de l'excès de réducteur, le titrage de As (III) a requis 23.77 ml de  $I_2$  0.02425 M en milieu légèrement basique. Exprimer les résultats de cette analyse en termes du pourcentage en  $As_2O_3$  dans l'échantillon original. La demi-réaction est

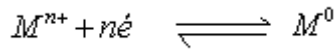


7. Un échantillon de 1,065 g d'acier inoxydable a été dissous dans HCl pour convertir le Cr présent en  $Cr^{3+}$  et dilué jusqu'à 500.0 ml dans une fiole jaugée. On a fait passer une prise de 50.00 ml sur une colonne de Walden (qui réduit uniquement les ions  $Fe^{3+}$ ) et ensuite on l'a titré par 13.72 ml de  $KMnO_4$  0.01920 M. Une prise de 100.0 ml passé sur un réducteur de Jones (qui peut réduire les deux cations) a été ajoutée à 50.00 ml de  $Fe^{3+}$  0.1000 M. Le titrage de la solution résultante a consommé 36.43 ml de la solution de  $KMnO_4$ . Calculer les pourcentages de Fe et de Cr dans l'alliage.

## IV. Titrimétrie automatique

### IV. 1. Potentiel électrochimique et équation de Nernst

Lorsqu'une électrode constituée d'un métal plonge dans une solution du sel de métal, celui-ci est en présence des ions correspondants. Il s'établit un équilibre suivant



$M^0$  est un métal susceptible de donner les ions  $M^{n+}$ . Il y a échange d'électrons entre les ions et le métal.

Les ions métalliques viennent se décharger sur l'électrode et l'électrode tend à prendre un *potentiel positif*. Inversement, les atomes du dépôt du métal provenant de cette électrode passent en solution sous forme d'ions, ce qui implique l'abandon d'électrons qui tendent à charger l'électrode négativement.

Nous sommes donc en présence de deux réactions inverses et un équilibre peut s'établir. L'électrode peut donc prendre un potentiel d'équilibre négatif ou positif  $E$ . Ici on peut établir la relation qui existe entre les potentiels électriques et les réactions chimiques qui sont à leur origine. Le potentiel électrique est aussi appelé force électromotrice ou potentiel électrochimique ou encore le voltage.

Pour qu'un potentiel soit généré par une réaction chimique, une transformation chimique doit impliquer des espèces chargées. Le potentiel associé à l'équilibre qui implique le transfert de charge est décrit quantitativement par l'équation de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$E$  : potentiel électrochimique lié à l'énergie libre ou on a  $\Delta G = nFE$

$E^0$  : potentiel standard dans les conditions standard

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : Température absolue

$n$  : nombre de moles de charges transférées dans la réaction par mole de réactif

$F$  : constante de Faraday 96485 coulombs = 96485  $JV^{-1}mol^{-1}$

$K$  : constante d'équilibre thermodynamique

Comme les constantes d'équilibre thermodynamiques dépendent de la pression et de la température, elles dépendent aussi de  $E$ . Par conséquent  $K$  est une constante si  $T$ ,  $P$ ,  $E$  sont fixés. Si on remplace  $F$ ,  $R$  et  $T$  par leurs valeurs, on aura

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log K \quad \text{à } 25^0\text{C}$$

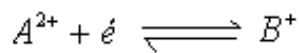
Dans l'équation de Nernst, on a deux processus chimiques

- Le premier type implique les réactions d'oxydo-réduction où les électrons sont transférés
- Le deuxième processus implique le transfert de la charge ionique par diffusion de la région où elles sont plus concentrées vers la région où elles sont moins concentrées.

Deux situations peuvent se présenter :

1. La concentration de chaque espèce est égale à celle de l'état standard. Dans ce cas, chaque activité (ou concentration si les solutions sont très diluées) est égale à 1 et la constante  $K=1$ . Dans ce cas  $E = E^0$  dans l'état standard.
2. Une réaction chimique a atteint l'équilibre. Dans ce cas, on n'a plus de réaction ni de transfert de charge. Le transfert de charge cesse si et seulement si  $E=0$  à l'équilibre.

Prenons une réaction générale



$$K = \frac{a_{B^+}}{a_{A^{2+}}}$$

Supposons que  $E^0 = 0V$  et que les activités sont remplacées par les concentrations molaires.

Alors on écrit

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{B^+}}{a_{A^{2+}}}$$

$$= 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[B^+]}{[A^{2+}]}$$

$$E = - \frac{RT}{F} \ln \frac{[B^+]}{[A^{2+}]}$$

A l'équilibre  $E = 0V$

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{[B^+]}{[A^{2+}]} = 0$$

$$\frac{[B^+]}{[A^{2+}]} = 1$$

$$[B^+] = [A^{2+}]$$

Supposons maintenant qu'on mélange deux autres solutions de mêmes espèces c'est-à-dire  $A^{2+}$  et  $B^+$  mais avec des rapports de concentrations différents

Si  $[A^{2+}] = 10[B^+]$

$$E = 0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B^+]}{[A^{2+}]}$$

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[B^+]}{10[B^+]}$$

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{10}$$

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln 1 + \frac{RT}{nF} \ln 10$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln 10 = 2,303 \frac{RT}{nF} \log 10$$

$$E = 2,303 \frac{RT}{nF}$$

Ainsi, une réaction qui est dirigée spontanément vers la droite doit avoir un potentiel positif

De façon analogue, si  $[B^+] = 10[A^{2+}]$  on trouve  $E = -2,303 \frac{RT}{nF}$

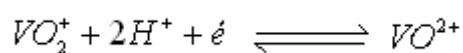
Si une réaction est spontanément dirigée vers la gauche, elle doit avoir un potentiel négatif.

*D'une façon générale, une réaction chimique procède spontanément comme elle est écrite si le potentiel associé à elle est positif.*

## IV. 2. pH et potentiel électrochimique

La force électromotrice peut aussi être modifiée si on change la concentration d'une substance non électroactive impliquée dans l'équilibre électrochimique.

Considérons par exemple le vanadium avec le changement de la force électromotrice en fonction du pH. La réaction qui décrit la réduction du vanadate est la suivante



Si le pH diminue, la réaction est déplacée vers la droite

Quantitativement

$$K = \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+][H^+]^2}$$

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+][H^+]^2}$$

$$E = E^0 - 0.059 \log [VO^{2+}] + 0.059 \log [VO_2^+] \cdot [H^+]^2$$

$$E = E^0 - 0.059 \log [VO^{2+}] + 0.059 \log [VO_2^+] + 2 \times 0.059 \log [H^+]$$

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} + 0.118 \log [H^+]$$

$$E = E^0 - 0.059 \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} - 0.118 pH$$

$$\Delta E = -0.118 \text{pH}$$

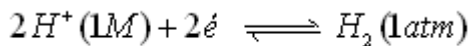
En d'autres termes, le changement du potentiel  $\Delta E$  qui provient du changement du pH uniquement doit être égal à  $\Delta E = -0.118 \text{pH}$

### IV. 3. Potentiométrie et les électrodes indicatrices

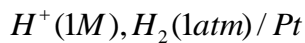
Dans une méthode potentiométrique, on mesure le potentiel d'une cellule électrochimique pour évaluer la concentration d'une substance à analyser. La concentration est liée au potentiel par l'équation de Nernst ou sa modification. Pour mesurer le potentiel on utilise les électrodes de référence et les électrodes indicatrices des ions.

#### a) Les électrodes de référence

La solution de concentration inconnue est placée dans une demi-cellule et pour mesurer le potentiel, une autre demi-cellule est nécessaire comme référence. Pour qu'on ait une mesure précise, la demi-cellule de référence doit être reproductible et stable. Une des demi-cellules de référence est l'électrode d'hydrogène standard ou normal. Cette électrode est régie par l'équation suivante



Elle a la configuration suivante



D'autres électrodes de référence sont également utilisées

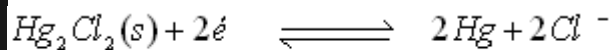
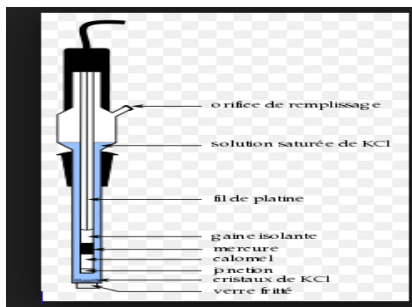
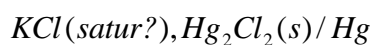


Figure IV. 1. *Electrode au calomel*

Quand la solution de chlorure est saturée avec des cristaux, l'électrode est appelée électrode au calomel saturé. L'électrode au calomel contient le mercure et le calomel  $Hg_2Cl_2$  et elle a la configuration suivante



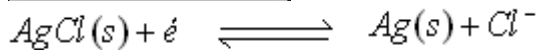
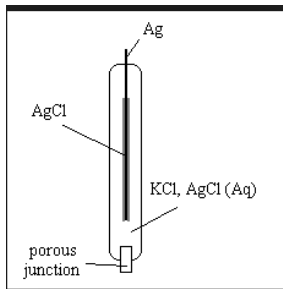
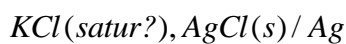


Figure IV. 2. **Electrode d'argent**

Cette électrode peut être considérée comme un fil d'argent recouvert par AgCl plongeant dans une solution saturée de KCl



Toutes ces électrodes ont des potentiels qui dépendent de la température. Le potentiel de l'électrode d'hydrogène normal est défini comme zéro à toutes températures.

## b) Les électrodes indicatrices

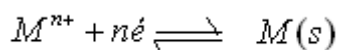
Une électrode indicatrice idéale répond rapidement et de manière reproductible aux variations de concentrations de l'analyte. Bien qu'aucune électrode indicatrice ne soit absolument spécifique, on en produit actuellement plusieurs dont la sélectivité est remarquable. Il en existe trois types : les électrodes métalliques, celles à membranes sélectives et les transistors sélectifs à effet de champ.

### 1. Les électrodes métalliques

On classe habituellement les électrodes indicatrices métalliques en électrodes de première espèce, électrodes de deuxième espèce et électrodes redox inertes.

#### - Electrode de première espèce

Une électrode de première espèce est une électrode de métal pur qui est en équilibre direct avec son cation présent en solution. Une seule réaction est impliquée. L'équilibre entre un métal M et son cation  $M^{n+}$



Si les solutions sont extrêmement diluées les activités peuvent être confondues aux concentrations.

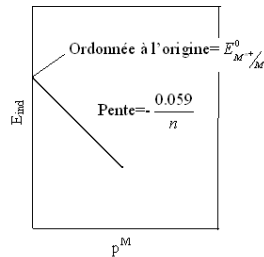
$$E_{ind} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E_{ind} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}]$$

$E_{ind}$  est le potentiel redox de l'électrode métallique et  $[M^{n+}]$  est la concentration de l'ion

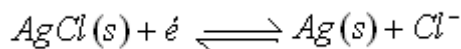
On exprime souvent le potentiel de l'électrode indicatrice en termes de la fonction p du cation

$$E_{ind} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.059}{n} pM$$



### - Electrode de deuxième espèce

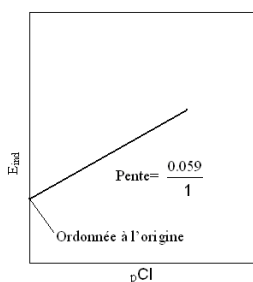
Les métaux servent non seulement d'électrodes indicatrices pour leurs propres cations, mais ils répondent également aux concentrations des anions qui forment des précipités peu solubles ou des complexes stables avec ces cations. Par exemple, le potentiel d'une électrode d'argent répond de manière reproductible à la concentration en ion chlorure dans une solution saturée en chlorure d'argent. Dans ce cas, la réaction d'électrode peut s'écrire



$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0.059 \log[Cl^-]$$

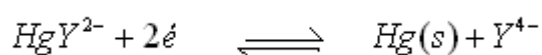
Cette équation montre que le potentiel d'une électrode d'argent est proportionnel à pCl

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 pCl$$



Il s'ensuit que, pourvu que la solution soit saturée en chlorure d'argent, l'électrode d'argent peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce pour l'ion chlorure.

Le mercure peut servir d'électrode indicatrice de deuxième espèce vis-à-vis de l'ion  $Y^{4-}$  de l'EDTA. Lorsqu'on ajoute une petite quantité de  $HgY^{2-}$  à une solution qui contient  $Y^{4-}$ , la demi-réaction de l'électrode de mercure est



$$E_{ind} = E_{HgY^{2-}/Y^{4-}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

La constante de formation de  $HgY^{2-}$  est très grande ( $6.3 \times 10^{21}$ ) de sorte que la concentration du complexe reste pratiquement constante dans un grand domaine de concentration de  $Y^{4-}$ .

$$E_{ind} = K - \frac{0.059}{2} \log[Y^{4-}] = K + pY$$

$$\text{avec } K = E_{HgY^{2-}/Y^{4-}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

L'électrode de mercure constitue une électrode de deuxième espèce bien adaptée au titrage de l'EDTA.

### - Electrodes indicatrices des systèmes redox

Un conducteur inerte tel que le platine, l'or, palladium et le carbone répond au potentiel du système redox avec lequel il est en contact. A titre d'exemple, le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant du cérium (III) et du cérium (IV) vaut

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

### 2. Les électrodes à membranes

La méthode la plus commode et la plus commune pour déterminer le pH consiste à mesurer le potentiel qui se développe à travers une membrane de verre mince qui sépare deux solutions d'acidité différente. Il en résulte que l'on explique assez correctement la sensibilité et la sélectivité de telles membranes vis-à-vis des ions  $H^+$ . Cette compréhension a conduit aux développements d'autres types de membranes qui répondent sélectivement à plus de deux douzaines d'autres ions.

Il est important de souligner que les électrodes à membranes diffèrent fondamentalement des électrodes métalliques tant par leur conception que par leur principe.

## IV. 5. Les titrages potentiométriques

Tout titrage potentiométrique implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrage. L'information qui est fournie par le titrage potentiométrique n'est pas la même que celle que l'on tire d'une mesure potentiométrique directe.

C'est ainsi que la mesure pHmétrique de deux solutions 0.1 M en acide chlorhydrique et en acide acétique conduit à des concentrations très différentes en ions  $H^+$  parce que le second acide n'est que partiellement dissocié. Par contre le titrage potentiométrique des volumes égaux de ces 2 acides nécessite la même quantité de base étalon parce que chacun des 2 solutés possède le même nombre d'ions  $H^+$  titrables.

Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que celles qui sont obtenues en utilisant des indicateurs chimiques. Ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble ou s'il existe des espèces non attendues. Par contre, au cas où l'on opère manuellement, ils présentent l'inconvénient de prendre plus de temps que si l'on utilise un indicateur chimique. La figure IV. 3 représente l'appareillage permettant d'effectuer un titrage potentiel manuel.

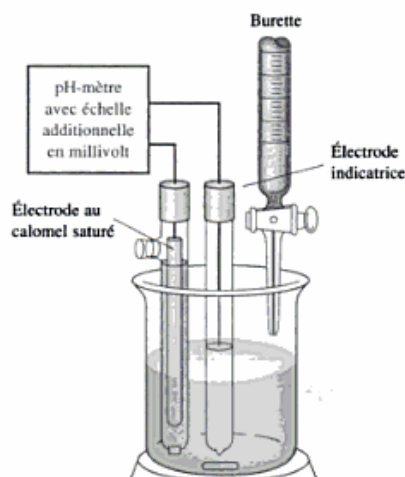


Figure IV. 3. Titrage potentiométrique

Son utilisation implique la mesure et la transcription de la tension de la cellule en mV ou en unité de pH après chaque addition du réactif.

Les volumes ajoutés relativement grands au début sont progressivement diminués à mesure que l'on se rapproche du point de fin de titrage que l'on prévoit en notant de plus grande variation de réponse par unité de volume ajouté

#### a) Détection du point de fin de titrage

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer un point de fin de titrage. La plus immédiate consiste simplement à tracer le graphique du potentiel en fonction du volume de réactif titrant comme l'indique l'exemple suivant.

Volume AgNO <sub>3</sub> /ml	E vs ECS/V	$\Delta E/\Delta V$ en V/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ en V <sup>2</sup> /ml <sup>2</sup>
5,0	0,062		
15,0	0,085	0,002	
20,0	0,107	0,004	
22,0	0,123	0,008	
23,0	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,024	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	
24,30	0,233	0,39	2,8
24,40	0,316	0,83	4,4
24,50	0,340	0,24	- 5,9
24,60	0,351	0,11	- 1,3
24,70	0,358	0,07	- 0,4
25,00	0,373	0,050	
25,5	0,385	0,024	
26,0	0,396	0,022	
28,0	0,426	0,015	

La figure obtenue est de la forme suivante

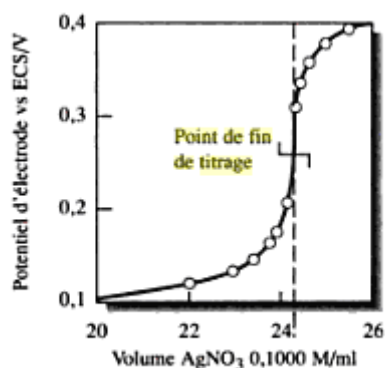


Figure IV. 4. Le graphique du potentiel en fonction du volume de r éactif titrant ajouté

Le point d'inflexion de la courbe est estimé visuellement et pris comme point de fin de titrage.

Une autre manière de détecter le point de fin de titrage consiste à calculer la variation de potentiels  $\Delta E/\Delta V$  par unité de volume titrant (Figure IV.5). Un graphique de cette quantité en fonction du volume total ajouté donne une courbe dont le maximum correspond au point d'inflexion

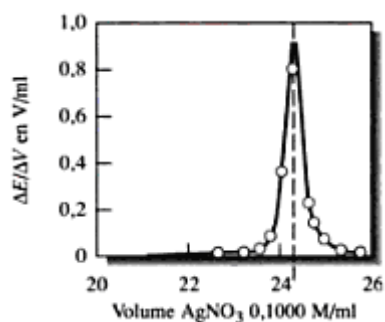


Figure IV.5. Le graphique de la variation de potentiels ( $\Delta E/\Delta V$ ) par unité de volume titrant ajouté

On peut aussi utiliser la courbe de la dérivée seconde et cette variation est utilisée comme signal de détection dans certains titrateurs automatiques (Figure IV.6).

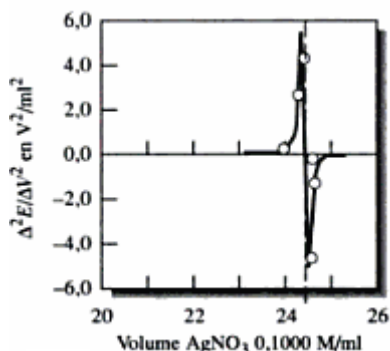


Figure IV.6. La courbe de la dérivée seconde par unité de volume titrant ajouté

Toutes ces méthodes qui viennent d'être décrites sont basées sur l'hypothèse que la courbe de titrage est symétrique par rapport au point d'équivalence et que son inflexion y correspond. Cette hypothèse est effectivement valable si les participants au titrage réagissent mole à mole et si la réaction est réversible.

#### b) Les titrages potentiométriques avec précipitation

L'électrode indicatrice d'un titrage par précipitation est souvent constituée du métal dont le cation est dérivé. On peut aussi utiliser une électrode à membrane indicatrice de ce cation ou de l'anion qui est titré.

Le nitrate d'argent est un réactif très polyvalent. Un fil d'argent sert d'électrode indicatrice. Pour des concentrations en réactif et en analyte supérieur à 0.1M, on peut plonger une électrode de référence au calomel dans la solution à titrer **sans que la légère fuite d'ions chlorure émanant de sa propre jonction électrolytique, cause d'erreur importante. Il n'en est plus de même si l'on titre des solutions très diluées ou si l'on cherche une grande précision.** Cette difficulté s'élimine en plongeant l'électrode au calomel dans une solution de nitrate de potassium que l'on connecte à la solution d'analyte par une jonction électrolytique contenant également le nitrate du potassium. Des électrodes de référence munies de ce type de pont sont inscrites au catalogue de firmes de matériel de laboratoire.

La courbe théorique d'un titrage potentiométrique se calcule facilement. A titre d'exemple, lors du titrage argent métrique, le potentiel de l'électrode d'argent est donné par la relation suivante

$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag}^0 - 0.059 \log[Cl^-]$$

On peut alternativement utiliser le potentiel redox standard du couple  $Ag^+/Ag$

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0.059 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

La première équation sera préférée pour calculer le potentiel de l'électrode d'argent en présence d'un excès de chlorure tandis que la deuxième s'applique mieux aux solutions qui contiennent un excès d'ions argent.

#### c) Complexométrie

On peut utiliser des électrodes métalliques ou des électrodes à membrane pour détecter les points de fin de titrage potentiométrique qui impliquent la formation des complexes.

L'électrode de mercure peut être utilisée pour titrer par l'EDTA les cations qui forment des complexes moins stables que  $HgY^{2-}$ .

#### d) Les titrages acido-basiques

Les courbes de titrage acido-basique expérimentales sont semblables aux courbes de titrages décrites dans le cours de chimie générale II. Toutefois, les courbes expérimentales présentent souvent des valeurs de pH un peu décalées par rapport aux courbes théoriques qui ont été calculées sur base des concentrations et non des activités. Ce décalage n'a aucune conséquence sur la localisation d'un point de fin de titrage.

Les titrages potentiométriques acido-basiques sont particulièrement utiles pour doser les acides polyfonctionnels et les mélanges d'acides. Il en va de même pour les bases.

#### e) Les titrages d'oxydo-réduction

On utilise habituellement une électrode indicatrice inerte de platine pour détecter le point de fin de titrage. On utilise parfois d'autres électrodes inertes telles que l'Ag, le palladium, l'or et le Hg.

### IV. 6. Titrimétrie automatique

Quand ils sont effectués manuellement, les titrages potentiométriques peuvent être très longs. La localisation précise des points de fin de titrage peut nécessiter le tracé de dérivées première et même seconde, ce qui correspond à de longues opérations si ces tracés sont effectués manuellement. Même les titrages classiques utilisant des indicateurs colorés prennent du temps et nécessitent toute l'attention de l'opérateur. De plus, dans le cas d'un grand nombre de titrage effectués au cours d'une même journée, une fatigue de l'opérateur peut s'installer, ce qui peut nuire à l'exactitude et à la précision des résultats.

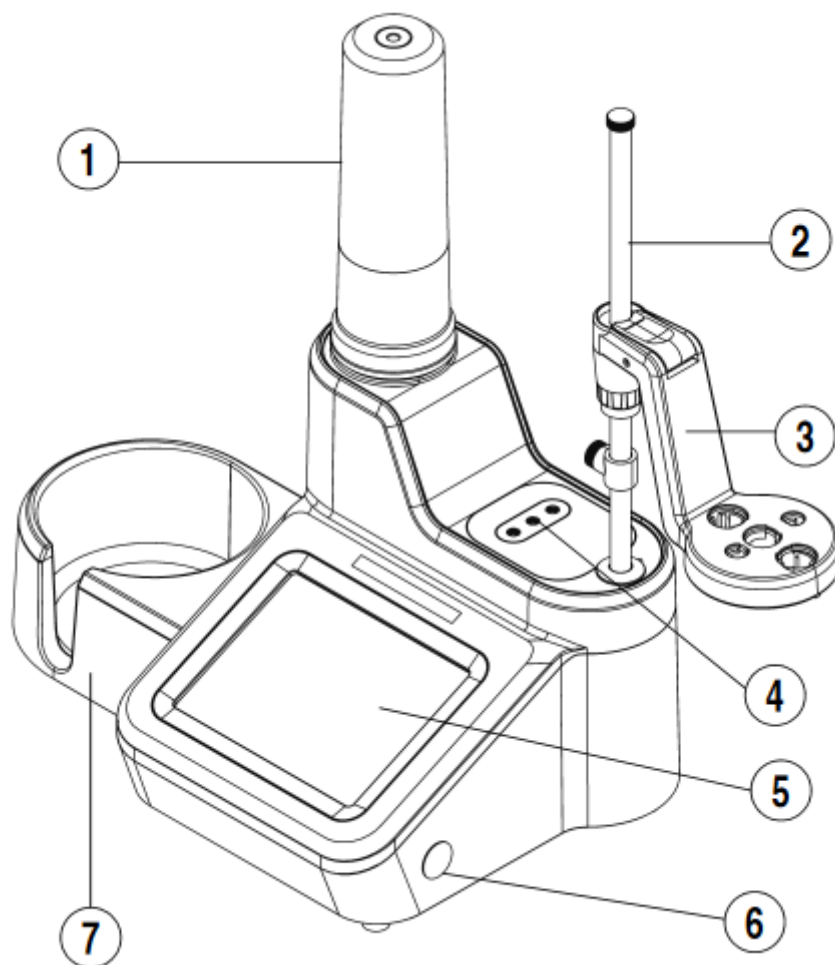
Les titrimètres automatiques offrent de grands avantages, en particulier quand l'investissement financier initial peut être amorti rapidement. Plusieurs titrimètres sont

commercialisés pour les titrages potentiométriques. Ces appareils ressemblent à celui représenté à la figure suivante



**Figure IV.7.** Appareillage montrant un titrimètre automatique

L'appareil peut être couplé à un enregistreur pour donner directement les courbes de titrage. L'apport de réactif titrant, délivré à l'aide d'une burette automatique, est relié au déplacement d'un enregistreur, ce qui constitue un autotitrage. Les principaux composants d'un titrateur (titrimètre, titreur) automatique sont représentés à la figure suivante



**Figure IV.8.** Les principaux composants d'un titrateur automatique

1	Couvercle pour burette	5	Écran tactile
2	Tige du support d'électrodes	6	Bouton marche/arrêt
3	Tête du support d'électrodes	7	Portoir de flacon de réactif
4	Raccordements de tubulure		

Le titreur automatique

- actionne le piston de la burette pour verser le volume  $V$  d'agent titrant
- mesure le potentiel d'électrode
- mémorise les données et les transmet à l'imprimante
- effectue le calcul du point équivalent

## Références bibliographiques

1. Guernet M. et M. Hamon, Abrégé de Chimie analytique, Tome 1 Chimie des solutions, 2<sup>ème</sup> édition, Masson, Paris, 1981.
2. Skoog D. A., West D. M. et Holler F. J. , Chimie analytique, 7<sup>ème</sup> édition, De Boeck , Bruxelles, 1997.
3. Dessart A., Jodogne J. et Paul J., Chimie analytique, 10<sup>ème</sup> édition, De Boeck, Bruxelles, 1973.
4. Carolle Mc., Donald MQ et Peter A.R., Chimie générale, De Boeck, Bruxelles, 1992.
5. Brisset J. L., Addou A., Draoui M., Moussa D. et Abdelmalek F., Chimie analytique en solution, Lavoisier, Paris, 2005.
6. Louis B.J. Chimie analytique et équilibres ioniques, Lavoisier, Paris, 2006.
7. Guernet M., Gwernet E. et Trottmann C. H., Chimie analytique, Equilibres en solution, 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2006.
8. Mendham J., Denney, J.D. et Barnes, M.J.K., Analyse chimique quantitative, De Boeck, Bruxelles, 2006.