Annexe – titrage : théorie + pratique

Changements de couleur de certains indicateurs de mesure du pH

Orange de méthyle (hélianthine)	pH 3,1 à pH 4,4
Bleu de bromophénol	pH 3,0 à pH 4,0
Vert de bromocrésol	pH 4,0 à pH 5,6
Rouge de méthyle	pH 4,2 à pH 6,2
Bleu de bromothymol	pH 6,2 à pH 7,6
Phénolphtaléine	pH 8,0 à pH 10,0

Equations de certaines réactions de titrage

La syntaxe ci-dessous est utilisée pour montrer la relation entre titrant et analyte pendant la réaction ce qui contribue à expliquer la stœchiométrie des réactions.

Réactions acide/base

$1\ (Na^+, OH^-) + 1\ (H^+, Cl^-) \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$
Réaction de l'hydroxyde de sodium avec un monoacide

$2\ (Na^+, OH^-) + 1\ (SO_4^{2-}, 2H^+) \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Na^+ + SO_4^{2-}$
Réaction de l'hydroxyde de sodium avec un diacide

$1\ (2\ Na^+, CO_3^{2-}) + 2\ (H^+, Cl^-) \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\ Na^+ + 2\ Cl^-$
Neutralisation complète du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique

$1\ (2\ Na^+, CO_3^{2-}) + 1\ (2\ H^+, SO_4^{2-}) \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\ Na^+ + SO_4^{2-}$
Neutralisation complète du carbonate de sodium par l'acide sulfurique

$1\ (Na^+, OH^-) + 1\ (H^+, \text{-}OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}, K^+) \rightarrow H_2O + (Na^+, \text{-}OOC\text{-}C_6H_4COO\text{-}, K^+)$
Titrage de l'hydroxyde de sodium par l'hydrogénophtalate de potassium

$2\ (Na^+, OH^-) + 1\ (C_2O_4^{2-}, 2\ H^+) \rightarrow 2\ H_2O + C_2O_4^{2-} + 2\ Na^+$
Titrage de l'hydroxyde de sodium par l'acide oxalique

$1\ (2\ Na^+, B_4O_7^{2-}) + 1\ (2\ H^+, SO_4^{2-}) + H_2O \rightarrow 4\ HBO_2 + SO_4^{2-} + 2\ Na^+$
Titrage du borax par l'acide sulfurique

$1\ (2\ Na^+, B_4O_7^{2-}) + 2\ (H^+, Cl^-) + H_2O \rightarrow 4\ HBO_2 + 2\ Cl^- + 2\ Na^+$
Titrage du borax par l'acide chlorhydrique

Exemple d'acide phosphorique H_3PO_4
C'est un triacide avec les pK suivants :
pK_3=2,1, pK_2=7,2 et pK_1=12

En milieu aqueux, seuls les deux premiers acides peuvent être titrés. Les réactions sont comme suit :
$H_3PO_4 + (Na^+, OH^-) \rightarrow (H_2PO_4^-, Na^+) + H_2O$
(pK_3=2.1)

$(H_2PO_4^-, Na^+) + (Na^+, OH^-) \rightarrow (HPO_4^{2-}, 2\ Na^+) + H_2O$
(pK_2=7.2)

$(HPO_4^{2-}, 2\ Na^+) + (Na^+, OH^-) \rightarrow (PO_4^{3-}, 3\ Na^+) + H_2O$
(pK_1=12)

Réactions d'oxydoréduction

$2\ (MnO_4^-, K^+) + 5\ (C_2O_4^{2-}, 2\ Na^+) + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 2\ K^+ + 10\ Na^+$
Réaction du permanganate de potassium et de l'oxalate de sodium

$1\ (MnO_4^-, K^+) + 5\ (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) + 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 5\ SO_4^{2-} + 4\ H_2O + K^+$
Réaction du permanganate de potassium et du sulfate de fer

$1\ (Cr_2O_7^{2-}, 2\ K^+) + 6\ (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 6\ SO_4^{2-} + 2\ K^+ + 7\ H_2O$
Réaction du dichromate de potassium et du sulfate de fer

$1\ (I_2) + 2\ (S_2O_3^{2-}, 2\ Na^+) \rightarrow S_4O_6^{2-} + 4\ Na^+ + 2\ I^-$
Réaction de l'iode et du thiosulfate de sodium

$2\ (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) + 4\ (I^-, Na^+) \rightarrow 2\ CuI + I_2 + 2\ SO_4^{2-} + 4\ Na^+$
Réaction du Cu^{2+} et de l'iodure

$1\ (As_2O_3) + 2\ (I_2) + 5\ H_2O \rightarrow 4\ I^- + 2\ AsO_4^{3-} + 10\ H^+$
Réaction de l'iode et de l'anhydride arsénieux

Réactions complexométriques

L'agent complexant le plus commun utilisé est le sel de disodium d'acide éthylènediaminetétraacétique ou EDTA, d'ordinaire exprimé dans sa forme simple comme H_2Y^{2-}.

Comme il est souvent utilisé pour complexer les métaux divalents du type Me^{2+}, la réaction est écrite comme suit :
$1\ Me^{2+} + 1\ H_2Y^{2-} \rightarrow 1\ (MeY^{2-}) + 2\ H^+$

Réactions de précipitation

L'utilisation la plus importante des réactions de précipitation est le nitrate d'argent utilisé pour titrer les halogénures (Cl^-, Br^-, I^-) et CN^- et SCN^- utilisés pour titrer les ions Ag^+.

Pour les halogénures, la réaction est comme suit :
$1\ Ag^+ + 1\ X^- \rightarrow 1\ AgX$

Certaines autres réactions correspondent à la précipitation des hydroxydes métalliques généralement divalents :
$1\ Me^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Me(OH)_2$

Caractéristiques de certains standards

Nous considérons un standard comme étant une substance commercialement disponible de pureté suffisante, livrée avec un certificat. Un tel standard peut être utilisé pour étalonner les réactifs.

Standards de pH

Acide oxalique MW=126,03 g/mol	$(COOH)_2, 2\ H_2O$
Hydrogénophtalate de potassium MW=204,22 g/mol	$KOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$
Carbonate de sodium MW=105,99 g/mol	Na_2CO_3
TRIS ou THAM MW=121,14 g/mol	$H_2N\text{-}C(CH_2OH)_3$
Borate de sodium (borax) MW=381,4 g/mol	$Na_2B_4O_7, 10\ H_2O$

Standards d'oxydoréduction

Acide oxalique MW=126,03 g/mol	$(COOH)_2, 2\ H_2O$
Dichromate de potassium MW=294,19 g/mol	$K_2Cr_2O_7$
Sulfate d'ammonium ferreux (sel de Mohr) MW=392,14 g/mol	$(NH_4)_2SO_4, FeSO_4, 6\ H_2O$
Anhydride arsénieux MW=169,87 g/mol	As_2O_3
Iodate de potassium MW=213,97 g/mol	KIO_3

Standards complexométriques

Sel de disodium d'EDTA MW=372,24 g/mol	$Na_2H_2Y, 2\ H_2O$

Standards de précipitation

Nitrate d'argent MW=169,87 g/mol	$AgNO_3$
Chlorure de potassium MW=74,56 g/mol	KCl
Chlorure de sodium MW=58,44 g/mol	NaCl

DOC182.77.20182.Jan15