Chimie analytique
CAN 300

Titrages

Université de Sherbrooke

1

1

Titrages

Partie I: Concepts de base; titrages acide-base

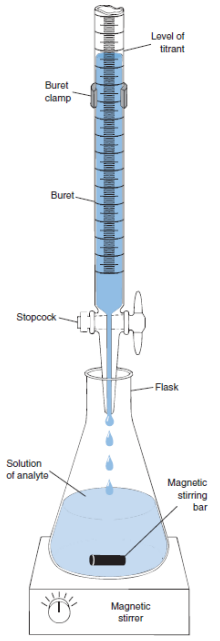
Université de Sherbrooke

2

2

L'analyse volumétrique

- Techniques qui mesurent le volume de réactif nécessaire pour réagir avec un analyte donné en solution.
  - Utilisent les **titrages**, l'addition contrôlée d'une solution de réactif (solution **titrante** ou **titrant**) à une solution d'analyte (solution **titrée**) jusqu'à la réaction est complète.
  - À partir de la quantité de titrant requis, nous pouvons calculer la quantité d'analyte présente initialement en solution.



Montage typique pour un titrage. Le titrant se retrouve dans la burette et l'analyte dans l'Erlenmeyer.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

3

3

Dans un titrage, la réaction doit avoir une constante d'équilibre *K* élevé et une vitesse de réaction rapide.

- De cette façon, chaque addition de titrant doit réagir complètement avec l'analyte.
  - L'objectif du titrage est d'atteindre le **point d'équivalence** (ajout de la quantité stœchiométrique de la solution titrante pour réagir avec l'analyte), mais souvent ce qui est observé ou mesuré est le **point final** (indiqué par un changement soudain des propriétés mesurables de la solution).
- Titrages utilisés habituellement:
  - Acide-base, complexation, précipitation, oxydoréduction

4

4

Termes importants

- **Indicateur**: Composé avec une propriété qui change de façon abrupte proche du point d'équivalence (ex. couleur) permettant d'identifier le point final.
- **Erreur de titrage**: Différence entre le point d'équivalence et le point final.
  - Cette erreur est estimée à l'aide d'un titrage à blanc, qui consiste à titrer une solution sans analyte. Le volume nécessaire pour observer un changement est ensuite soustrait du volume observé lors du titrage.
- **Étalon primaire**: titrant préparé par la dissolution d'une quantité pesée de réactif pur (≥99.99%).

UDS Université de Sherbrooke

5

5

Termes importants

- **Solution standard**: solution titrante dont la concentration est déterminée par standardisation, c-à-d., détermination de la concentration exacte, ex. par titrage avec un étalon primaire.
  - Ex. une solution HCl ne peut pas être préparée à partir d'un étalon primaire, donc un étalon primaire de carbonate de sodium est titré avec une solution de HCl pour déterminer sa concentration de façon plus juste.
- **Titrage en retour**: Addition d'une quantité connue d'excès de réactif standard à la solution titrée, suivie d'un titrage de l'excès de réactif avec un autre réactif standard dont le point final est plus facilement observable que le titrage direct.

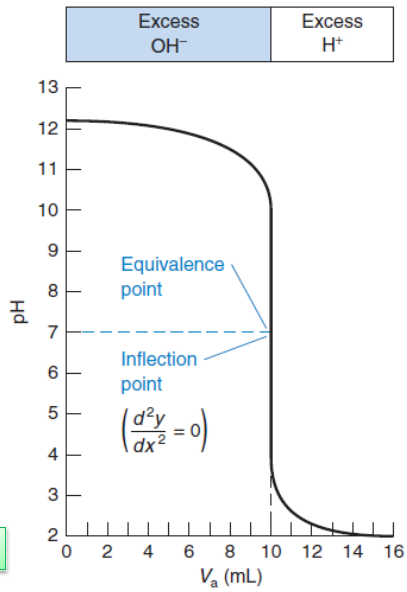
UDS Université de Sherbrooke

6

6

Les courbe de titrage nous permet de comprendre la chimie derrière le titrage

- **Courbe de titrage**: diagramme montrant la variation de concentration de l'analyte (ou une mesure équivalente) en fonction de l'ajout de la solution titrante.
  - Trois régions importantes en fonction du point d'équivalence:
    - Avant, au point d'équivalence, et après.
  - Le **point d'équivalence (P_e)** est le point avec la dérivée première la plus élevée et la deuxième dérivée nulle.



Courbe de titrage d'une base forte avec un acide fort.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

7

7

Titrage d'une base forte avec un acide fort

- **Première étape**: écrire l'équation chimique entre le titrant et l'analyte.
  - Pour une base forte et un acide fort:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

  - Constante d'équilibre élevée, la réaction est complète.
- **Deuxième étape:**
  - **Avant le P_e**: pH déterminé par l'excès de OH- en solution.
  - **Au P_e**: assez de H^+ pour faire réagir tout le OH^- en solution. Le pH est déterminé par K_e
  - **Après le P_e**: pH déterminé par l'excès de H^+ en solution

8

8

Avant le point d'équivalence

- La concentration de la base forte OH^- est une fonction du volume équivalent V_e, le volume de titrant ajouté V_t, la concentration initiale $[OH^-]_i$ et le volume initial V_i :

$$[OH^-] = [OH^-]_i \times \left(\frac{V_e - V_t}{V_e}\right) \times \left(\frac{V_i}{V_i + V_t}\right)$$

Fraction de OH^- restante — Facteur de dilution

$$pH = -log\left(\frac{K_e}{[OH^-]}\right)$$

Au point d'équivalence

- Déterminé par K_e:

$$\underset{}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{x}{H^+} + \underset{x}{OH^-}$$

$$K_w = x^2 \Rightarrow x = 1.00 \times 10^{-7}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 7.00$$

  - On néglige ici les coefficients d'activité et on suppose que $\gamma \approx 1$

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Après le point d'équivalence

- La presque totalité de OH^- a réagit et il y a en solution un excès de H^+
- La concentration de l'acide fort H^+ est une fonction de la concentration initiale $[H^+]_i$, le volume équivalent V_e, le volume de titrant ajouté V_t et le volume de initial V_i :

$$[H^+] = [H^+]_i \times \left(\frac{V_t - V_e}{V_i + V_t}\right)$$

Facteur de dilution

$$pH = -log\ [H^+]$$

UDS Université de Sherbrooke

11

11

Titrage d'un acide faible par une base forte

- **Première étape**: écrire l'équation chimique entre le titrant et l'analyte.
  - Pour acide faible et une base forte:

$$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O \qquad K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e}$$

La valeur de *K* est élevée, puisque pour les acides faibles K_a est petite et K_e = 1.0×10^{-14}.

- Donc la réaction est complète, tout l'acide faible réagit avec la base forte

UDS Université de Sherbrooke

12

12

Calculs dans les quatre régions d'intérêt

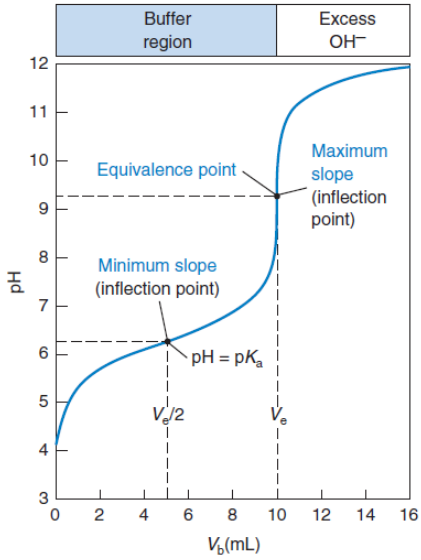
- **Avant l'ajout du titrant:** le pH est déterminé par K_a de l'analyte.
- **Après l'addition du titrant et avant le point d'équivalence**: nous avons un tampon en solution, on utilise l'équation de Henderson-Hasselbalch pour trouver le pH: $pH = pK_a + log\frac{[A^-]}{[HA]}$
- **Au point d'équivalence**: la quasi-totalité de HA a été consommée par OH^-, le pH est déterminé par le K_b de A^-.
- **Après le point d'équivalence:** excès de OH^- est en solution. Le pH est déterminé par la concentration de la base forte et son facteur de dilution.

UDS Université de Sherbrooke

13

13

Courbe de titrage : acide faible titré par une base forte



Courbe de titrage calculée pour un acide faible de pK_a 6.27 par NaOH. [HA]=0.020 M, [NaOH] = 0.1 M et V_i=50 mL.

Deux points d'inflexion sont observés : lorsque le pH est égal au pK_a et au point d'équivalence.
Au P_e, le pH n'est pas égal à 7 parce que A^- est une base faible qui rend le pH plus basique.

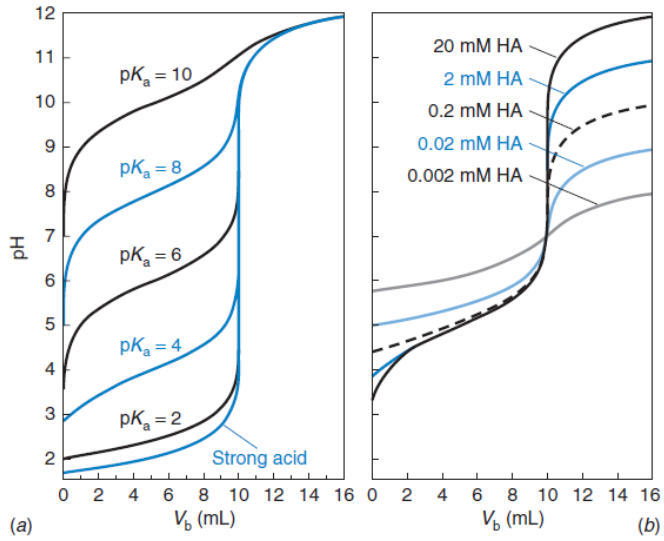
UDS Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

14

14

Effet du pK_a et de [HA] sur la courbe de titrage



a. Courbes de titrage de 50 mL de HA 0.020 M avec 0.1 M NaOH.
b. Courbes de titrage de 50 mL de HA (pK_a = 5) avec NaOH.

Quand le pK_a de HA augmente ou que sa concentration diminue, le P_e devient difficile à détecter.

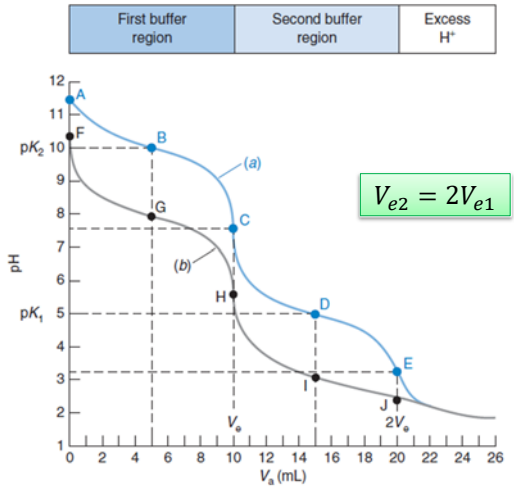
Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

15

15

Titrage de systèmes diprotiques

$$B + H^+ \longrightarrow BH^+$$
$$BH^+ + H^+ \longrightarrow BH_2^{2+}$$



$V_{e2} = 2V_{e1}$

a. Ligne bleue: Titrage de 10 mL d'une base de concentration 0.1 M (pK_{b1}=4.0 pK_{b2}=9.0) avec 0.1 M de HCl. Les deux points d'équivalence (**P_e**) sont les points **C** et **E**. Les points **B** et **D** sont les points de demi-neutralisation (pH=pK_{a2}, pH=pK_{a1}).

b. Ligne grise: Titrage de 10 mL de nicotine 0.1 M (pK_{b1}=6.15 pK_{b2}=10.85) avec 0.1 M de HCl. Les deux **P_e** sont les points **H** et **J** (ce dernier n'est pas facilement observable parce que le pH est trop faible). Les points **G** et **I** sont les points de demi-neutralisation (pH=pK_{a2}, pH=pK_{a1}).

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

16

16

pH dans la première région tampon

- **Point A**: Avant l'ajout de l'acide, le pH est déterminé par K_{b1}.
- **Point B:** Entre le point A (début du titrage) et le point C (P_{e1}), le pH est déterminé par l'équation de Henderson-Hasselbalch pour l'acide faible BH^+:

$$pH = pK_{a2} + log\frac{[B]}{[BH^+]}$$

- **Point C:** Au V_{e1}, B a été transformé en BH^+ $[H^+]$ est donnée par: $[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[B]+K_{a1}K_e}{K_{a1}+[B]}}$

Rappel: $K_{a2} = K_e/K_{b1}$

où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'acidité de BH_2^{2+}; et [B] est calculé en tenant compte le facteur de dilution. **Le point C est la région moins tamponnée de la courbe.**

pH dans la deuxième région tampon

- **Point D**: Entre le point C (P_{e1}) et le point E (P_{e2}), le pH est déterminé par l'équation de Henderson-Hasselbalch pour l'acide faible BH_2^{2+}:

$$pH = pK_{a1} + log\frac{[BH^+]}{[BH_2^{2+}]}$$

Rappel: $K_{a1} = K_e/K_{b2}$

- **Point E:** Au V_{e2}, BH^+ a été complètement transformé en BH_2^{2+}, et le pH est calculé à partir de Ka_2. $[BH_2^{2+}]$ est calculée en considérant le facteur de dilution.
- **Après le point E**: le pH est calculé en fonction de la concentration de H^+ et son facteur de dilution:

$$[H^+] = [H^+]_i \times \left(\frac{V_t - V_e}{V_i + V_t}\right)$$

Utilisation de la dérivée première pour trouver le point final

- Le point final est identifié par le volume où la pente de la courbe de titrage (d*pH*/d*V*) est le plus grand.
- Pour calculer la première dérivée, on utilise la procédure suivante:

$$\frac{d\text{pH}}{dV} \approx \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{\text{Différence de pH entre deux points consécutifs}}{\text{Différence de volume entre deux points consécutifs}}$$

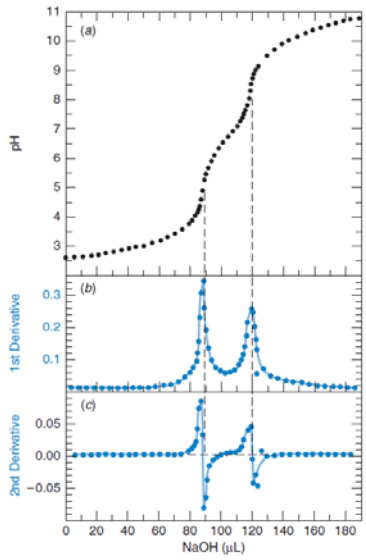
- Pour tracer le graphique de la dérivée première en fonction du volume, on utilise la valeur moyenne du volume des points consécutifs

Exemple de calcul

		First derivative		Second derivative	
μL NaOH	pH	μL	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta\mu\text{L}}$	μL	$\frac{\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta\mu\text{L})}{\Delta\mu\text{L}}$
85.0	4.245				
		85.5	0.155		
86.0	4.400			86.0	0.071 0
		86.5	0.226		
87.0	4.626			87.0	0.081 0
		87.5	0.307		
88.0	4.933			88.0	0.033 0
		88.5	0.340		
89.0	5.273			89.0	−0.083 0
		89.5	0.257		
90.0	5.530			90.0	−0.068 0
		90.5	0.189		
91.0	5.719			91.25	−0.039 0
		92.0	0.130		
93.0	5.980				

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Exemple de graphique



a. Courbe de titrage d'un acide faible avec une base forte. Le tritrant était 0.065 m NaOH.
b. Première dérivée de la courbe de titrage.
c. Deuxième dérivée de la courbe de titrage

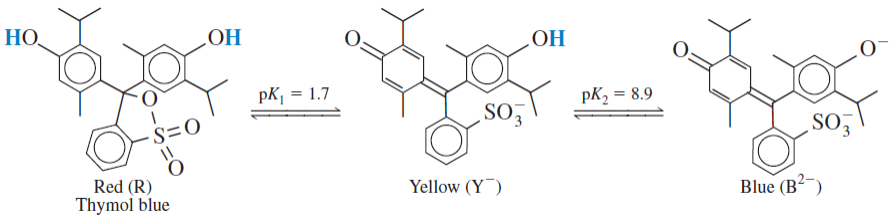
Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

21

21

Utilisation des indicateurs pour trouver le point final

- Un indicateur acidobasique est un acide ou une base ayant des couleurs différentes en fonction du pH:



Structures moléculaires en fonction du pH et valeurs de pKa du thymol bleu.

$$R \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Y^- + H^+ \qquad pH = pK_1 + \log\frac{[Y^-]}{[R]}$$

pH	[Y⁻]:[R]	Color
0.7	1:10	red
1.7	1:1	orange
2.7	10:1	yellow

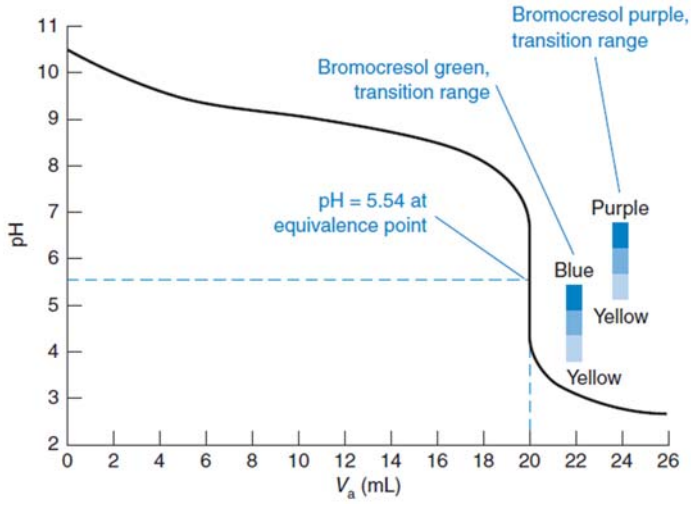
Couleurs et équilibres entre la forme R (rouge) et la forme Y^- (jaune) du thymol bleu

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

22

22

L'indicateur idéal pour un titrage acide-base est celui dont la plage de changement de couleur est la plus proche du P_e



Courbe de titrage d'une base faible (pK_b=5.0) avec 0.05 M HCl

Indicateurs

Indicator	Transition range (pH)	Acid color	Base color
Methyl violet	0.0–1.6	Yellow	Violet
Cresol red	0.2–1.8	Red	Yellow
Thymol blue	1.2–2.8	Red	Yellow
Cresol purple	1.2–2.8	Red	Yellow
Erythrosine, disodium	2.2–3.6	Orange	Red
Methyl orange	3.1–4.4	Red	Yellow
Congo red	3.0–5.0	Violet	Red
Ethyl orange	3.4–4.8	Red	Yellow
Bromocresol green	3.8–5.4	Yellow	Blue
Methyl red	4.8–6.0	Red	Yellow
Chlorophenol red	4.8–6.4	Yellow	Red
Bromocresol purple	5.2–6.8	Yellow	Purple
p-Nitrophenol	5.6–7.6	Colorless	Yellow
Litmus	5.0–8.0	Red	Blue
Bromothymol blue	6.0–7.6	Yellow	Blue
Phenol red	6.4–8.0	Yellow	Red
Neutral red	6.8–8.0	Red	Yellow
Cresol red	7.2–8.8	Yellow	Red
α-Naphtholphthalein	7.3–8.7	Pink	Green
Cresol purple	7.6–9.2	Yellow	Purple
Thymol blue	8.0–9.6	Yellow	Blue
Phenolphthalein	8.0–9.6	Colorless	Red
Thymolphthalein	8.3–10.5	Colorless	Blue
Alizarin yellow	10.1–12.0	Yellow	Orange-red
Nitramine	10.8–13.0	Colorless	Orange-brown
Tropaeolin O	11.1–12.7	Yellow	Orange

Gamme de transition: Gamme de valeurs de pH dont le changement de couleur a lieu.

Point de virage (pK_{in}): Le point de virage d'un indicateur est le point où les concentrations de sa forme acide et de sa forme basique sont identiques : $[HIn]=[In^-]$.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Changement de couleur des indicateurs

Tableau 6H.2 Changements de couleur des indicateurs*

Indicateur	pK_{In}	Domaine de pH du changement de couleur	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
bleu de thymol	1,7	1,2 à 2,8	rouge	jaune
méthylorange	3,4	3,2 à 4,4	rouge	jaune
bleu de bromophénol	3,9	3,0 à 4,6	jaune	bleu
vert de bromocrésol	4,7	3,8 à 5,4	jaune	bleu
rouge de méthyle	5,0	4,8 à 6,0	rouge	jaune
tournesol	6,5	5,0 à 8,0	rouge	bleu
bleu de bromothymol	7,1	6,0 à 7,6	jaune	bleu
rouge de phénol	7,9	6,6 à 8,0	jaune	rouge
bleu de thymol	8,9	8,0 à 9,6	jaune	bleu
phénolphtaléine	9,4	8,2 à 10,0	incolore	rose
jaune d'alizarine R	11,2	10,1 à 12,0	jaune	rouge
alizarine	11,7	11,0 à 12,4	rouge	violet

UDS Université de Sherbrooke

Atkins P. W., Jones L., Laverman L. (2014) Principes de chimie. 3e ed. Paris: De Boek Supérieur, 853 p.

25

25

Exercices

Partie I

UDS Université de Sherbrooke

26

26

Exercice #1 (7-10, p. 137)

7-10. Sulfamic acid is a primary standard that can be used to standardize NaOH.

$$^{+}H_3NSO_3^- + OH^- \rightarrow H_2NSO_3^- + H_2O$$

Sulfamic acid
FM 97.094

What is the molarity of a sodium hydroxide solution if 34.26 mL reacts with 0.333 7 g of sulfamic acid?

Exercice #2 (11-11, p. 223)

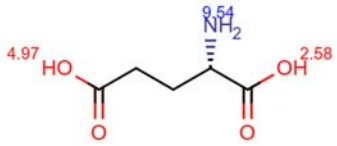
11-11. *Use activity coefficients* to calculate the pH after 10.0 mL of 0.100 M trimethylammonium bromide was titrated with 4.0 mL of 0.100 M NaOH.

Ion	Ion size (α, pm)	Ionic strength (μ, M) 0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Charge = ±1						
H^+	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
$(C_6H_5)_2CHCO_2^-$, $(C_3H_7)_4N^+$	800	0.966	0.931	0.912	0.85	0.82
$(O_2N)_3C_6H_2O^-$, $(C_3H_7)_3NH^+$, $CH_3OC_6H_4CO_2^-$	700	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Li^+, $C_6H_5CO_2^-$, $HOC_6H_4CO_2^-$, $ClC_6H_4CO_2^-$, $C_6H_5CH_2CO_2^-$, $CH_2{=}CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_2CHCH_2CO_2^-$, $(CH_3CH_2)_4N^+$, $(C_3H_7)_2NH_2^+$	600	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
$Cl_2CHCO_2^-$, $Cl_3CCO_2^-$, $(CH_3CH_2)_3NH^+$, $(C_3H_7)NH_3^+$	500	0.964	0.928	0.904	0.83	0.79
Na^+, $CdCl^+$, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$, $CH_3CO_2^-$, $ClCH_2CO_2^-$, $(CH_3)_4N^+$, $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$, $H_2NCH_2CO_2^-$	450	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
$^{+}H_3NCH_2CO_2H$, $(CH_3)_3NH^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
OH^-, F^-, SCN^-, OCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, HCO_2^-, $H_2citrate^-$, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$	350	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+	250	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75

Name	Structure	pK_a	K_a
Trimethylamine	$(CH_3)_3NH^+$	9.799	1.59×10^{-10}

Exercice #3 (11-28, p. 224)

11-28. A solution containing 0.100 M glutamic acid (the molecule with no net charge) was titrated to its first equivalence point with 0.025 0 M RbOH. The initial volume of glutamic acid is 100 mL.
(a) Draw the structures of reactants and products.
(b) Calculate the pH at the first equivalence point.



Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Exercice #4 (11-35, p. 224)

11-35. Prepare a second derivative graph to find the end point from the following titration data.

mL NaOH	pH	mL NaOH	pH	mL NaOH	pH
10.679	7.643	10.725	6.222	10.750	4.444
10.696	7.447	10.729	5.402	10.765	4.227
10.713	7.091	10.733	4.993		
10.721	6.700	10.738	4.761		

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Exercice #5 (11-38, p. 224)

11-38. The pH of microscopic vesicles (compartments) in living cells can be estimated by infusing an indicator (HIn) into the compartment and measuring the quotient $[In^-]/[HIn]$ from the spectrum of the indicator inside the vesicle. Explain how this tells us the pH.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

31

31

Titrages

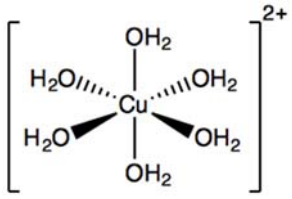
Partie II: Titrages par complexation

32

32

Les complexes métal-ligand

- Les **ions métalliques** (*acides de Lewis*) réagissent généralement avec des **donneurs de paires d'électrons** (*bases de Lewis*) pour former des composés de coordination ou **complexes**.
  - **Ligand ou coordinant:** forme une liaison de coordination avec le métal et doit donc posséder au moins une paire d'électrons non liants disponibles.
    - Quand un même ligand peut avoir plusieurs liens de coordination, avec un ion métallique on l'appelle **multidenté** ou **chélate** (ex. EDTA).



Dans l'eau, la plupart des ions métalliques sont présents sous forme de complexes *aquo,* comme par exemple, le cuivre: **$Cu(H_2O)_6^{2+}$**.

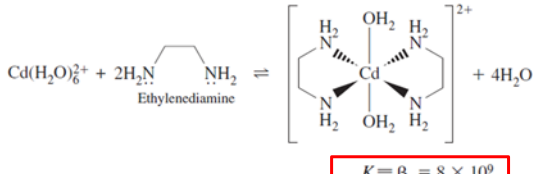
Skoog D. A., et al. (2015) Chimie Analytique. 3e ed. Bruxelles, Belgique: Groupe De Boeck, 1176 p.

Les ligands multidentés forment des complexes métalliques plus stables que ceux formés par les ligands monodentés

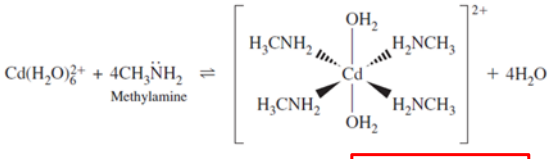
- Cette différence de stabilité est appelée l'**effet chélate** et elle est illustré par la constante de formation β_n de éthylènediamine et la méthylamine avec le cadmium:

β_n indique une **constante de formation globale**, c.-à-d., la somme d'étapes individuelles de formation:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = [ML]/[M][L]$$
$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = [ML_2]/[ML][L]$$
$$\boldsymbol{M + 2L \rightleftharpoons ML_2} \qquad \boldsymbol{\beta_2 = K_1 K_2}$$



$K \equiv \beta_2 = 8 \times 10^9$



$K \equiv \beta_4 = 4 \times 10^6$

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Fractions molaires des espèces (α)

- Il est possible de calculer la fraction de la concentration totale en métal existant sous chacune une des espèces possibles.
  - Par exemple pour le un complexe du métal M avec un ligand L pouvant se lier 2 fois, nous avons 3 espèces métalliques possibles en solution M, ML et ML_2:

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = [ML]/[M][L]$$
$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = [ML_2]/[M][L]^2$$

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$
$$\alpha_{ML} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$
$$\alpha_{ML_2} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

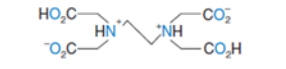
35

35

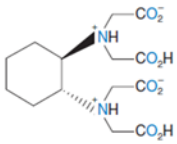
Titrages complexiométriques

- Titrages basés sur la formation de complexes.
- Les ligands suivants forment des complexes 1:1 forts avec tous les ions métalliques sauf les ions univalents comme Li^+, Na^+ et K^+:

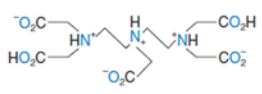
La stœchiométrie de la réaction de formation est 1:1 indépendamment de la charge de l'ion



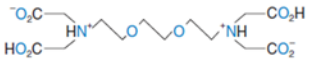
EDTA
Ethylenediaminetetraacetic acid
also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)



DCTA
trans-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



DTPA
Diethylenetriaminepentaacetic acid



EGTA
bis-(Aminoethyl)glycolether-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid

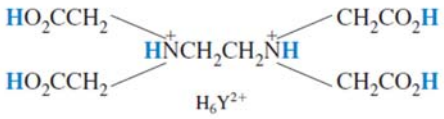
Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

36

36

EDTA

- **EDTA est l'agent chélatant le plus utilisé en chimie analytique**.
  - Forme des chélates assez stables pour les titrages (β élevée)
  - Espèce hexaprotique désignée H_6Y^{2+} :



$pK_1 = 0.0$ (CO_2H)	$pK_4 = 2.69$ (CO_2H)
$pK_2 = 1.5$ (CO_2H)	$pK_5 = 6.13$ (NH^+)
$pK_3 = 2.00$ (CO_2H)	$pK_6 = 10.37$ (NH^+)

pK applies at 25°C and $\mu = 0.1$ M, except pK_1 applies at $\mu = 1$ M

  - Les premiers 4 valeurs de pK_a correspondent aux protons des acides carboxyliques, et les 2 derniers pour les protons des groupements ammonium. L'acide sous sa forme neutre est tétraprotique (H_4Y)

UDS Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

37

37

Espèces d'EDTA en fonction du pH et valeurs de α_{Y4-}

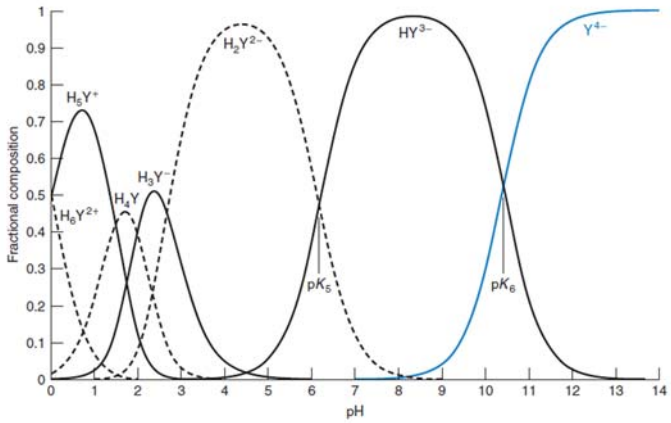


Table 12-1 Values of α_{Y4-} for EDTA at 20°C and $\mu = 0.10$ M

pH	α_{Y4-}
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30
11	0.81
12	0.98
13	1.00
14	1.00

Y^{4-} est l'espèce d'EDTA plus abondante quand pH > 10.37

UDS Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

38

38

Complexes métal-EDTA

- La constante d'équilibre pour la réaction de formation du complexe EDTA sous la forme Y^{4-} avec un cation métallique est donnée par:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

  - La constante de formation K_f est définie en fonction de Y^{4-} qui est seulement l'espèce majoritaire à pH > 10.37.
  - Pour toute valeur de pH, on utilise alors la **constante de formation conditionnelle K_f'**:

$$K_f' = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

    - **K_f' est une constante uniquement au pH où αY^{4-} est applicable**

Rappel: $[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$

UDS Université de Sherbrooke

39

39

Constantes de formation K_f pour les complexes métal-EDTA

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li^+	2.95	V^{3+}	25.9[a]	Tl^{3+}	35.3
Na^+	1.86	Cr^{3+}	23.4[a]	Bi^{3+}	27.8[a]
K^+	0.8	Mn^{3+}	25.2	Ce^{3+}	15.93
Be^{2+}	9.7	Fe^{3+}	25.1	Pr^{3+}	16.30
Mg^{2+}	8.79	Co^{3+}	41.4	Nd^{3+}	16.51
Ca^{2+}	10.65	Zr^{4+}	29.3	Pm^{3+}	16.9
Sr^{2+}	8.72	Hf^{4+}	29.5	Sm^{3+}	17.06
Ba^{2+}	7.88	VO^{2+}	18.7	Eu^{3+}	17.25
Ra^{2+}	7.4	VO_2^+	15.5	Gd^{3+}	17.35
Sc^{3+}	23.1[a]	Ag^+	7.20	Tb^{3+}	17.87
Y^{3+}	18.08	Tl^+	6.41	Dy^{3+}	18.30
La^{3+}	15.36	Pd^{2+}	25.6[a]	Ho^{3+}	18.56
V^{2+}	12.7[a]	Zn^{2+}	16.5	Er^{3+}	18.89
Cr^{2+}	13.6[a]	Cd^{2+}	16.5	Tm^{3+}	19.32
Mn^{2+}	13.89	Hg^{2+}	21.5	Yb^{3+}	19.49
Fe^{2+}	14.30	Sn^{2+}	18.3[b]	Lu^{3+}	19.74
Co^{2+}	16.45	Pb^{2+}	18.0	Th^{4+}	23.2
Ni^{2+}	18.4	Al^{3+}	16.4	U^{4+}	25.7
Cu^{2+}	18.78	Ga^{3+}	21.7		
Ti^{3+}	21.3	In^{3+}	24.9		

UDS Université de Sherbrooke

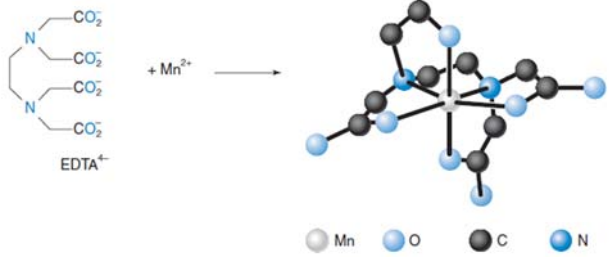
Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

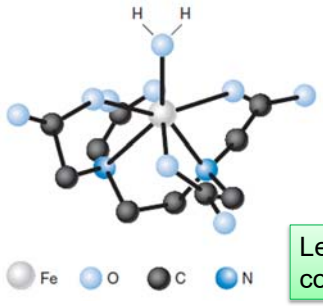
40

40

Structures des complexes métal-EDTA

Le complexe Mn^{2+}-EDTA est hexacoordiné (6 liaisons de coordination autour de l'ion métallique).





Le complexe Fe(EDTA)$(H_2O)^-$ est heptacoordiné (7 liaisons de coordination autour de l'ion métallique).

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

41

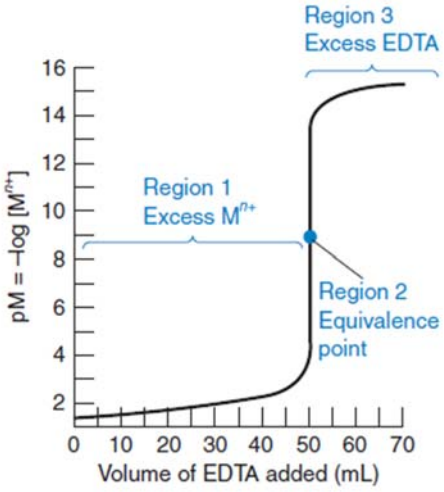
41

Courbe de titrage complexiométrique avec EDTA

- La réaction est la suivante:

$$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \quad K_f' = K_f \alpha_{Y^{4-}}$$

  - Si la valeur de K_f' est élevée, on peut considérer que la réaction est complète.
  - La courbe de titrage est un graphique de pM (=-log[M^{n+}]) en function du volume ajouté d'EDTA.



Régions observées lors du titrage de 50 mL de M^{n+}= 0.05 M avec EDTA 0.05 M, lorsque $K_f'=1.15\times10^{16}$. La concentration de M^{n+} libre diminue au fur et à mesure que la solution titrante est ajoutée.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

42

42

Régions de la courbe de titrage avec EDTA

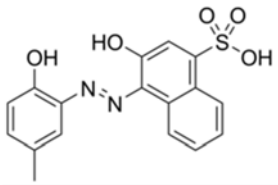
- **Avant le P_e**: Dans cette région, il y a un excès de M^{n+} en solution après l'ajout d'EDTA. La dissociation de MY^{n-4} ne contribue pas de façon significative à $[M^{n+}]$
- **Au P_e**: Assez de EDTA pour faire réagir tout le M^{n+} en solution, donc $[EDTA]=[M^{n+}]$, et seulement une faible quantité de M^{n+} est formée la par la dissociation de MY^{n-4}.
- **Après le P_e**: Dans cette région, il y a un excès d'EDTA et la quasi-totalité de M^{n+} se trouve sous la forme de complexe.

Indicateurs pour les titrages par l'EDTA

- Pour détecter le point de terminaison dans les titrages par l'EDTA on utilise de colorants organiques qui forment des chélates colorés avec l'ion métallique dans un domaine de pM caractéristique de l'ion est du colorant.
  - L'indicateur doit avoir avec une K_f plus faible avec l'ion métallique que l'EDTA
  - Titrage de Mg^{2+} avec EDTA à pH=10 utilisant la calmagite:

$$MgHIn + EDTA \rightarrow MgEDTA + HIn^{2-}$$

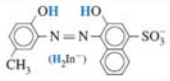
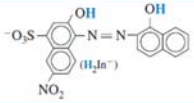
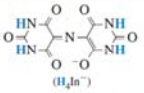
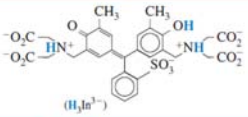
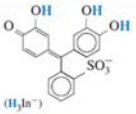
Rouge Incolore Incolore Bleu



Structure moléculaire de la calmagite

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Indicateurs utilisés fréquemment

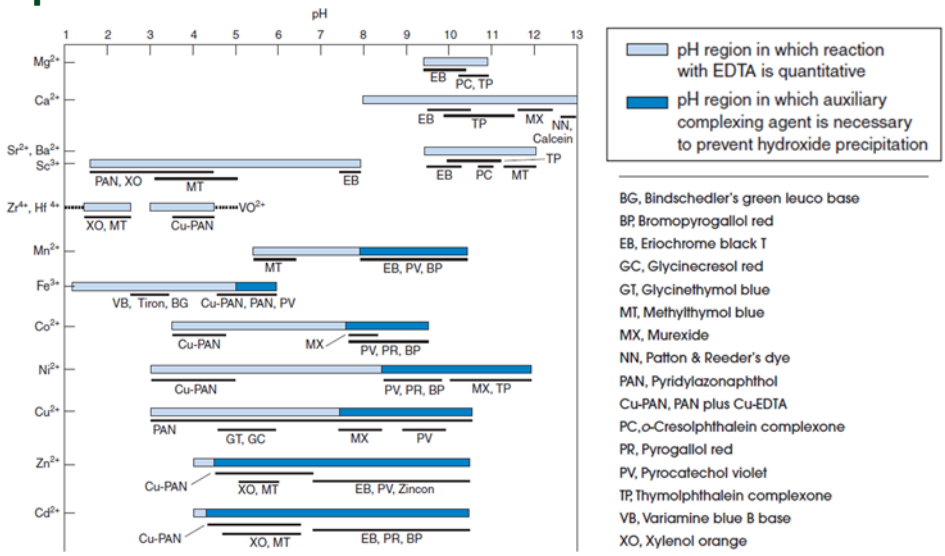
Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite		$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Eriochrome black T		$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Murexide		$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_4In^- red-violet H_3In^{2-} violet H_2In^{3-} blue	Yellow (with Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}); red with Ca^{2+}
Xylenol orange		$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$ $pK_6 = 12.23$	H_5In^- yellow H_4In^{2-} yellow H_3In^{3-} yellow H_2In^{4-} violet HIn^{5-} violet In^{6-} violet	Red
Pyrocatechol violet		$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	H_4In red H_3In^- yellow H_2In^{2-} violet HIn^{3-} red-purple	Blue

La couleur de ces indicateurs est dépendante du pH.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

45

Guide pour les titrages avec EDTA pour certains ions métalliques



Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

46

Exercices

Partie II

Université de Sherbrooke

47

47

Exercice #6 (12-3, page 246)

12-3. (a) Find the conditional formation constant for $Mg(EDTA)^{2-}$ at pH 9.00.
(b) Find the concentration of free Mg^{2+} in 0.050 M $Na_2[Mg(EDTA)]$ at pH 9.00.

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li^+	2.95	V^{3+}	25.9[a]	Tl^{3+}	35.3
Na^+	1.86	Cr^{3+}	23.4[a]	Bi^{3+}	27.8[a]
K^+	0.8	Mn^{3+}	25.2	Ce^{3+}	15.93
Be^{2+}	9.7	Fe^{3+}	25.1	Pr^{3+}	16.30
Mg^{2+}	8.79	Co^{3+}	41.4	Nd^{3+}	16.51
Ca^{2+}	10.65	Zr^{4+}	29.3	Pm^{3+}	16.9
Sr^{2+}	8.72	Hf^{4+}	29.5	Sm^{3+}	17.06
Ba^{2+}	7.88	VO^{2+}	18.7	Eu^{3+}	17.25
Ra^{2+}	7.4	VO_2^+	15.5	Gd^{3+}	17.35
Sc^{3+}	23.1[a]	Ag^+	7.20	Tb^{3+}	17.87
Y^{3+}	18.08	Tl^+	6.41	Dy^{3+}	18.30
La^{3+}	15.36	Pd^{2+}	25.6[a]	Ho^{3+}	18.56
V^{2+}	12.7[a]	Zn^{2+}	16.5	Er^{3+}	18.89
Cr^{2+}	13.6[a]	Cd^{2+}	16.5	Tm^{3+}	19.32
Mn^{2+}	13.89	Hg^{2+}	21.5	Yb^{3+}	19.49
Fe^{2+}	14.30	Sn^{2+}	18.3[b]	Lu^{3+}	19.74
Co^{2+}	16.45	Pb^{2+}	18.0	Th^{4+}	23.2
Ni^{2+}	18.4	Al^{3+}	16.4	U^{4+}	25.7
Cu^{2+}	18.78	Ga^{3+}	21.7		
Ti^{3+}	21.3	In^{3+}	24.9		

Table 12-1 Values of α_{Y4-} for EDTA at 20°C and $\mu = 0.10$ M

pH	α_{Y4-}
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30
11	0.81
12	0.98
13	1.00
14	1.00

Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

48

48

Exercice #7 (12-6, page 247)

12-6. Calculate pCo^{2+} at each of the following points in the titration of 25.00 mL of 0.020 26 M Co^{2+} by 0.038 55 M EDTA at pH 6.00: (a) 12.00 mL; (b) V_e; (c) 14.00 mL.

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion	log K_f
Li^+	2.95	V^{3+}	25.9[a]	Tl^{3+}	35.3
Na^+	1.86	Cr^{3+}	23.4[a]	Bi^{3+}	27.8[a]
K^+	0.8	Mn^{3+}	25.2	Ce^{3+}	15.93
Be^{2+}	9.7	Fe^{3+}	25.1	Pr^{3+}	16.30
Mg^{2+}	8.79	Co^{3+}	41.4	Nd^{3+}	16.51
Ca^{2+}	10.65	Zr^{4+}	29.3	Pm^{3+}	16.9
Sr^{2+}	8.72	Hf^{4+}	29.5	Sm^{3+}	17.06
Ba^{2+}	7.88	VO^{2+}	18.7	Eu^{3+}	17.25
Ra^{2+}	7.4	VO_2^+	15.5	Gd^{3+}	17.35
Sc^{3+}	23.1[a]	Ag^+	7.20	Tb^{3+}	17.87
Y^{3+}	18.08	Tl^+	6.41	Dy^{3+}	18.30
La^{3+}	15.36	Pd^{2+}	25.6[a]	Ho^{3+}	18.56
V^{2+}	12.7[a]	Zn^{2+}	16.5	Er^{3+}	18.89
Cr^{2+}	13.6[a]	Cd^{2+}	16.5	Tm^{3+}	19.32
Mn^{2+}	13.89	Hg^{2+}	21.5	Yb^{3+}	19.49
Fe^{2+}	14.30	Sn^{2+}	18.3[b]	Lu^{3+}	19.74
Co^{2+}	16.45	Pb^{2+}	18.0	Th^{4+}	23.2
Ni^{2+}	18.4	Al^{3+}	16.4	U^{4+}	25.7
Cu^{2+}	18.78	Ga^{3+}	21.7		
Ti^{3+}	21.3	In^{3+}	24.9		

Table 12-1 Values of $\alpha_{Y^{4-}}$ for EDTA at 20°C and $\mu = 0.10$ M

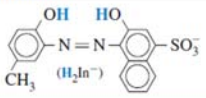
pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30
11	0.81
12	0.98
13	1.00
14	1.00

UDS Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Exercice #8 (12-24, page 248)

12-24. Calcium ion was titrated with EDTA at pH 11, using Calmagite as indicator (Table 12-3). Which is the principal species of Calmagite at pH 11? What color was observed before the equivalence point? After the equivalence point?

Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite		$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red

UDS Université de Sherbrooke

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Exercice #9 (12-31, page 248)

12-31. A 50.0-mL sample containing Ni^{2+} was treated with 25.0 mL of 0.050 0 M EDTA to complex all the Ni^{2+} and leave excess EDTA in solution. The excess EDTA was then back-titrated, requiring 5.00 mL of 0.050 0 M Zn^{2+}. What was the concentration of Ni^{2+} in the original solution?

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Titrages

Partie III: Titrages d'oxydoréduction (ou rédox)

Potentiels formels (ou conditionnels)

- Le potentiel standard (E^o) s'applique lorsque les activités de tous les réactifs et produits sont égales à 1.
  - Si H^+ est impliqué dans la réaction alors pH=0
- Le **potentiel formel** (**$E^{o\prime}$**) ["*E zéro prime*"] : potentiel de réduction qui s'applique sous des conditions spécifiques (composition, pH, force ionique, etc.).
  - Ex: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)} \quad E^o = +0.799\,V$

    $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)} \quad E^{o\prime} = +0.792\,V$ dans $HClO_4$ 1 M
  - **$E^{o\prime}$** incorpore les effets de l'activité et d'autres réactions en solution (formation de complexes, dissociation, association, etc.) qui résultent d'un comportement non idéal.

Skoog D. A., et al. (2015) Chimie Analytique. 3e ed. Bruxelles, Belgique: Groupe De Boeck, 1176 p.

Les électrodes de référence fournissent un potentiel constant durant une expérience rédox

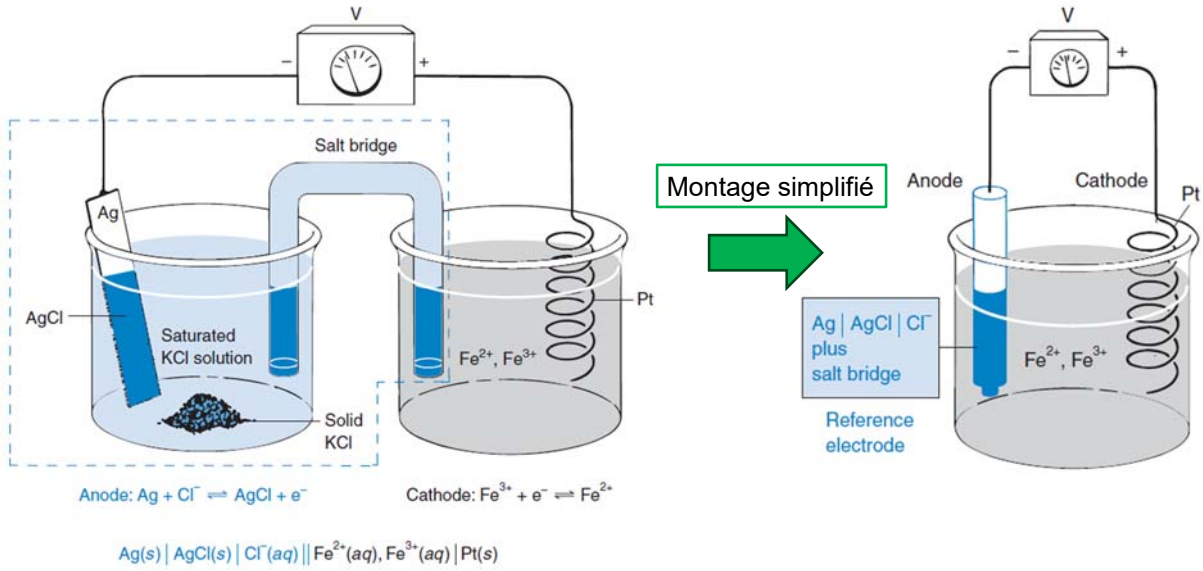
- Leur composition ne change pas au cours de l'expérience, donc selon l'équation de Nernst, leur potentiel ne varie pas.
  - Argent-chlorure d'argent (Ag/AgCl):

    $AgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + Cl^- \qquad E^{o\prime} = +0.197\,V$ (KCl saturé)
  - Chlorure de mercure (I) ou calomel saturé (SCE):

    $1/2 HgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Hg_{(l)} + Cl^- \quad E^{o\prime} = +0.241\,V$ (KCl saturé)
- Selon l'équation de Nernst, pour ces deux démi-réactions, leur potentiel de réduction ne dépend que de la concentration de $[Cl^-]$, et puisque la solution est saturée en KCl, il y a toujours la même concentration de Cl^- (fixé par la solubilité de KCl).

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Électrode de référence Ag/AgCl



Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

55

55

Les titrages rédox

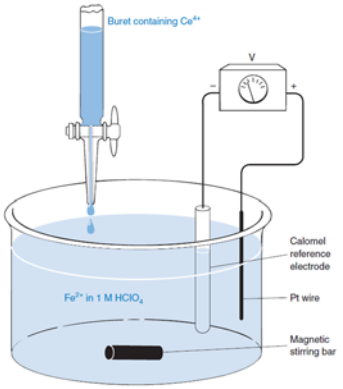
- Basés dans la réaction d'oxydoréduction entre l'analyte et le titrant.
- Ex. titrage de Fe^{2+} avec une solution standard de Ce^{4+}:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

  - Pour cette réaction K ≈ 10^6 dans $HClO_4$ 1 M
  - Deux réactions à l'équilibre:

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad E^o = 0.767\ V$

$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \quad E^o = 1.70\ \ V$



Montage pour le titrage rédox de Fe^{2+} avec Ce^{4+}. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée (SCE). Chaîne électrochimique:

SCE|| Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt

Note: Ces potentiels représentent des **potentiels formels** et non standards parce qu'ils s'appliquent seulement dans $HClO_4$ 1 M.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

56

56

Le potentiel du système (E_{sys})

- Dans une réaction rédox rapide, le système est à l'équilibre à tout moment du titrage:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

  - Les potentiels de deux démi-réactions restent toujours identiques, ce potentiel est le potentiel du système (E_{sys}):

$$E_{Ox1/Red1} = E_{Ox2/Red2} = E_{sys}$$

  - On peut déterminer E_{sys} à l'aide de $E_{Ox1/Red1}$ où $E_{Ox2/Red2,}$ le choix du couple rédox à utiliser dépendra de l'avancement du titrage.

Université de Sherbrooke

57

57

Régions dans la courbe de titrage rédox

- **Avant le P_e**: Dans cette région, il y a un excès de l'analyte en solution après l'ajout du titrant. E_{sys} est alors calculé avec l'équation de Nernst pour *le couple rédox de l'analyte*
  - Quand $[Analyte]_{Ox}=[Analyte]_{Red}$, $E_+ = E^{o'}$
- **Au P_e**: La concentration de l'analyte et celle du titrant sont égales. E_{sys} est déterminé par l'équation de Nernst en *additionnant les contributions des deux couples rédox* (analyte et titrant).
- **Après le P_e**: L'analyte a été transformé complètement dans sa forme correspondante. *E* est calculé avec le *couple rédox du titrant* utilisant l'équation de Nernst.

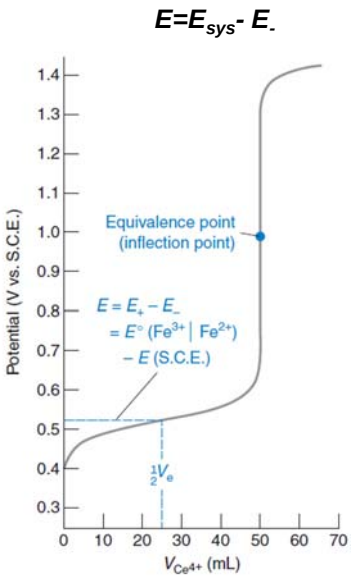
Université de Sherbrooke

58

58

Courbe de titrage rédox

- Au P_e on observe une augmentation importante du potentiel:
  - Plus grand est la différence entre les couples rédox, plus grand est cette augmentation.
  - Important de choisir des oxydants ou des réducteurs forts pour observer clairement P_e
- E_{sys} durant le titrage dépend du ratio des espèces
  - E_- est donnée par l'électrode de référence

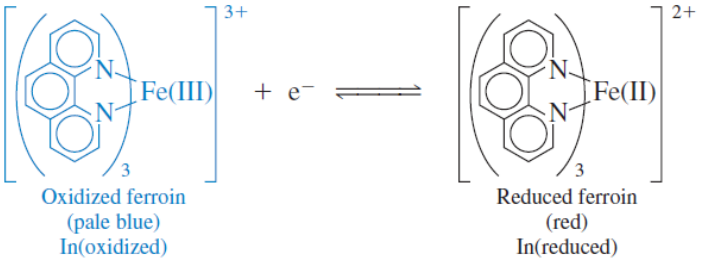


Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.
59

59

Indicateurs rédox

- Tout comme les titrages acido-basiques, les indicateurs et les électrodes sont utilisées pour identifier le point final du titrage rédox.
- **Indicateur rédox**: composé qui change de couleur quand il passe de son état oxydé à son état réduit.
  - Ex: ferroïne



Oxidized ferroin
(pale blue)
In(oxidized)

Reduced ferroin
(red)
In(reduced)

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.
60

60

Plage de potentiels des indicateurs rédox

- Pour un indicateur *In* donné:

$$In_{(Ox)} + ne^- \rightleftharpoons In_{(Red)}$$

- Donc, l'équation de Nernst est:

$$E_{In} = E^o_{In} - \frac{0.05916}{n} log \frac{[In_{(Red)}]}{[In_{(ox)}]}$$

- La couleur de chaque forme de l'indicateur est observée quand le ratio $[In_{(Red)}]/[In_{(Ox)}]$ est supérieur à 10^1 ou inférieur à 10^{-1} donc, la plage de potentiel est donnée par:

$$E_{In} = \left(E^o_{In} \pm \frac{0.05916}{n}\right)$$

  – Pour la ferroïne, E_{In}= 1.088 à 1.206 V par rapport à SHE et 0.847 à 0.965 V par rapport à SCE.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Indicateurs rédox et leurs plages de potentiel

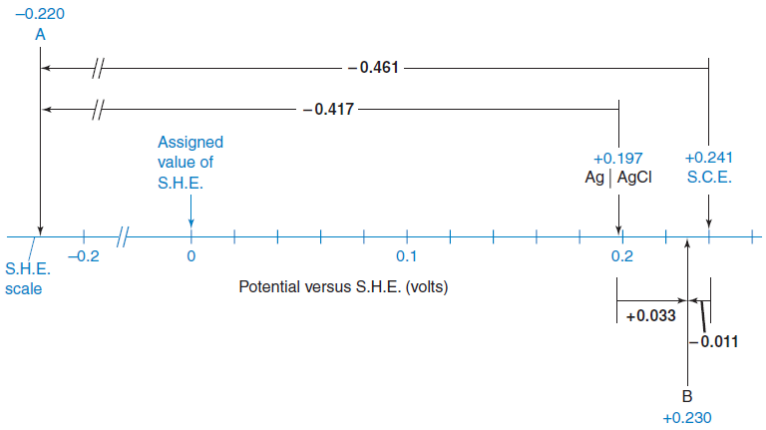
Table 16-2 Redox indicators

	Color		
Indicator	Oxidized	Reduced	E°
Phenosafranine	Red	Colorless	0.28
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	0.36
Methylene blue	Blue	Colorless	0.53
Diphenylamine	Violet	Colorless	0.75
4′-Ethoxy-2,4-diaminoazobenzene	Yellow	Red	0.76
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	0.85
Diphenylbenzidine sulfonic acid	Violet	Colorless	0.87
Tris(2,2′-bipyridine)iron	Pale blue	Red	1.120
Tris(1,10-phenanthroline)iron (ferroin)	Pale blue	Red	1.147
Tris(5-nitro-1,10-phenanthroline)iron	Pale blue	Red-violet	1.25
Tris(2,2′-bipyridine)ruthenium	Pale blue	Yellow	1.29

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

Conversion de potentiels pour différentes électrodes de référence

$$E_{SCE} = E_{SHE} - 0.241\ V$$
$$E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} - 0.197\ V$$



Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

63

63

Exercices

Partie III

64

64

Exercice #10 (16-5, p. 344)

16-5. Consider the titration of 25.0 mL of 0.050 0 M Sn^{2+} with 0.100 M Fe^{3+} in 1 M HCl to give Fe^{2+} and Sn^{4+}, using Pt and calomel electrodes.

(a) Write a balanced titration reaction.

(b) Write two half-reactions for the indicator electrode.

(c) Write two Nernst equations for the cell voltage.

(d) Calculate E at the following volumes of Fe^{3+}: 1.0, 12.5, 24.0, 25.0, 26.0, and 30.0 mL. Sketch the titration curve.

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

0.771	
0.732	1 F HCl
0.767	1 F $HClO_4$
0.746	1 F HNO_3

$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ 0.139 1 F HCl

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

65

Exercice #11 (16-6, p. 344)

16-6. Select indicators from Table 16-2 that would be suitable for finding the end point in Figure 16-3. What color changes would be observed?

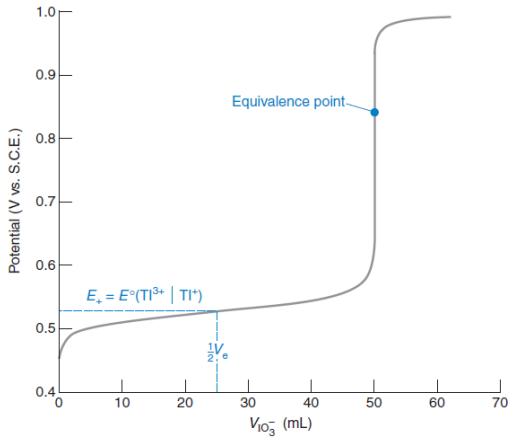


Table 16-2 Redox indicators

Indicator	Color: Oxidized	Color: Reduced	$E°$
Phenosafranine	Red	Colorless	0.28
Indigo tetrasulfonate	Blue	Colorless	0.36
Methylene blue	Blue	Colorless	0.53
Diphenylamine	Violet	Colorless	0.75
4′-Ethoxy-2,4-diaminoazobenzene	Yellow	Red	0.76
Diphenylamine sulfonic acid	Red-violet	Colorless	0.85
Diphenylbenzidine sulfonic acid	Violet	Colorless	0.87
Tris(2,2′-bipyridine)iron	Pale blue	Red	1.120
Tris(1,10-phenanthroline)iron (ferroin)	Pale blue	Red	1.147
Tris(5-nitro-1,10-phenanthroline)iron	Pale blue	Red-violet	1.25
Tris(2,2′-bipyridine)ruthenium	Pale blue	Yellow	1.29

Figure 16-3. Courbe de titrage de 100 mL de Tl^+ 0.01 M avec IO_3^- 0.01 M dans HCl 1 M

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.

66

Exercice #12 (16-19, p. 345)

16-19. Nitrite (NO_2^-) can be determined by oxidation with excess Ce^{4+}, followed by back titration of the unreacted Ce^{4+}. A 4.030-g sample of solid containing only $NaNO_2$ (FM 68.995) and $NaNO_3$ was dissolved in 500.0 mL. A 25.00-mL sample of this solution was treated with 50.00 mL of 0.118 6 M Ce^{4+} in strong acid for 5 min, and the excess Ce^{4+} was back-titrated with 31.13 mL of 0.042 89 M ferrous ammonium sulfate.

$$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$$
$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Calculate the weight percent of $NaNO_2$ in the solid.

Harris D. C. (2016) Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. New York, USA: W. H. Freeman & Co., 792 p.