

CHAPITRE III : Etude expérimentale des titrages acido-basiques

A Partie théorique :

Titration de la base forte (bécher) par l'acide fort (burette)

1°) Etats du système à l'équilibre

	OH^- +	H_3O^+	$\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ quantitative
état initial hypothétique avant titrage	$N_b = C_b \cdot V_b$ fixe	$C_a \cdot V_a$ V_a est la variable	$K_{eq} = 1/K_e = 10^{14} \gg 1$
à l'équilibre avant équivalence	$C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$ $C_a \cdot (V_{a,eq} - V_a)$ $C_b \cdot V_b \cdot (1-x)$	/	
à l'équilibre après équivalence	/	$C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$ $C_a \cdot (V_a - V_{a,eq})$ $C_b \cdot V_b \cdot (x-1)$	

Définition de l'équivalence : les réactifs ont été introduits en quantités stoechiométriques : c'est-à-dire qu'il y a autant d'ions H_3O^+ et OH^- et le milieu est neutre.

$$N(\text{HO}^-) \text{ introduit} = N(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ versé}$$

$$C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{a,eq}$$

D'où le calcul de C_b inconnue

2°) Allure des courbes de dosages pH-métriques

(BF) $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{p}C$		$\text{pH} = \text{p}C$ (AF)	
N°	Equation avant l'équivalence $0 \leq x < 1$	Equation après l'équivalence $x > 1$	
2	HO^- en excès : milieu basique $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C_a(V_{a,eq} - V_a)}{V_a + V_b}$ $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C_b V_b (1-x)}{V_a + V_b}$ $\text{pH} \approx \text{p}K_e - \text{p}C_b + \log(1-x)$	H_3O^+ en excès : milieu acide $\text{pH} = -\log \frac{C_a(V_a - V_{a,eq})}{V_a + V_b}$ $\text{pH} = -\log \frac{C_b V_b (x-1)}{V_a + V_b}$ $\text{pH} \approx \text{p}C_b - \log(x-1)$	

$V_T = V_a + V_b = V_b$ si V_a (versé) faible
formules approchées si dilution négligeable

TP 11 partie 1 : titrages de solution de soude

1°) Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution de soude

On dispose d'une solution stable d'acide chlorhydrique, étalonnée :

$$C_{\text{HCl}} = 0,100 \pm 0,003 \text{ mol.L}^{-1}.$$

La prise d'essai de soude a été effectuée avec une pipette jaugée de 10 mL (tolérance 0,02 mL)

On a rajouté 30 mL d'eau à l'éprouvette graduée pour que les électrodes puissent tremper.

Voici les résultats des mesures simultanées du pH et de la conductivité de la solution au cours du dosage à température ambiante en fonction du volume d'HCl ajouté à la burette graduée.

En déduire la concentration précise de la soude proposée.

V(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	8,5	9,0	9,2
pH	12,18	12,16	12,11	12,05	11,99	11,88	11,78	11,60	11,38	11,12	10,42	9,40
γ (mS.cm⁻¹)	5,94	5,51	5,05	4,65	4,27	3,92	3,56	3,21	2,86	2,71	2,54	2,52

V(mL)	9,4	9,5	9,6	9,8	10	10,5	11	12	13	14	15	17	20
pH	6,40	3,80	3,38	3,12	2,85	2,79	2,67	2,50	2,43	2,32	2,28	2,15	2,09
γ (mS.cm⁻¹)	2,49	2,57	2,67	2,83	2,99	3,39	3,76	4,46	5,17	5,88	6,54	7,72	9,29

2°) Titrage colorimétrique d'une solution commerciale : le Destop ©

On désire vérifier l'indication portée sur une bouteille de Destop © : soude caustique à 10%

Proposer un protocole expérimental pour effectuer un dosage colorimétrique.

L'acide chlorhydrique utilisé est le même que dans la partie précédente.

Le protocole proposé sera proposé sous forme de schéma légendé.

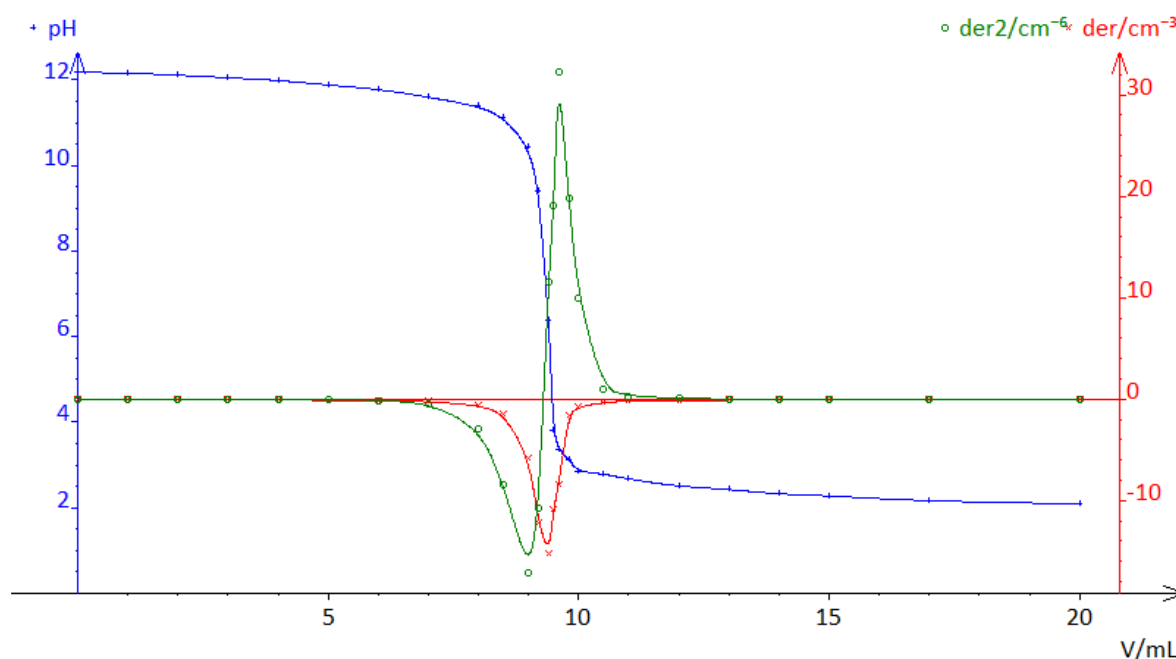
Il pourra être utile de déterminer expérimentalement la densité du Destop ©.

1°) Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution de soude

Exploitation avec Regressi du dosage pH-métrique :

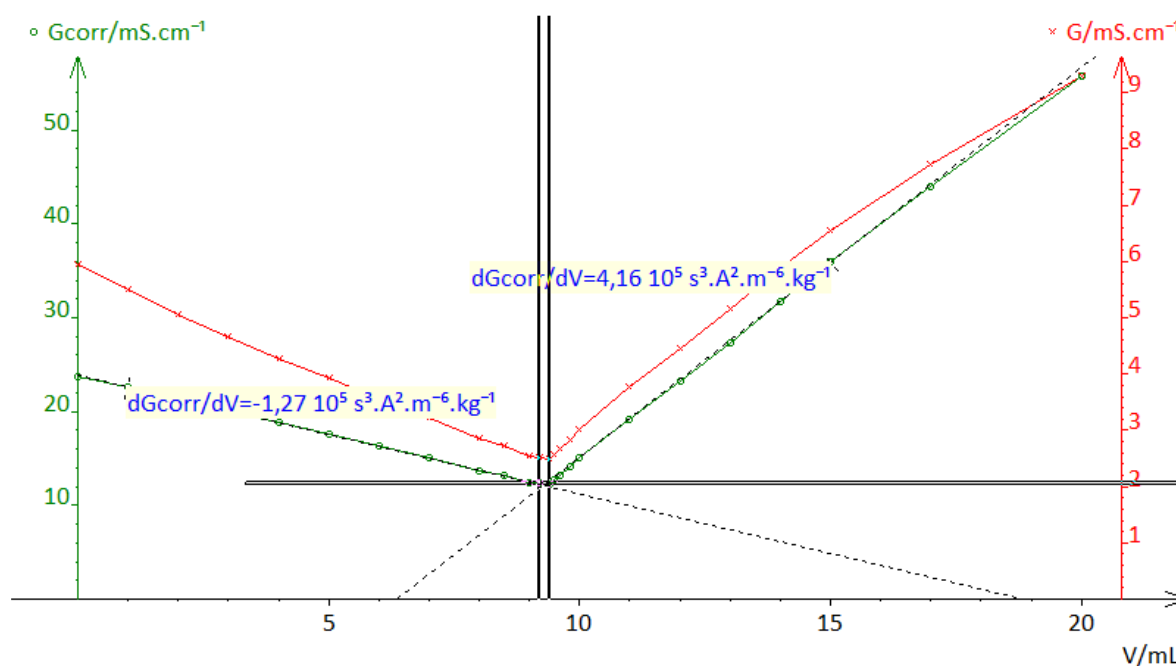
Zéro de la dérivée seconde : $V_{eq} = 9,3 \text{ mL}$

Largeur de la courbe dérivée à mi-hauteur : $u(V_{eq}) = 0,4 \text{ mL}$ (inutile d'augmenter encore)



Exploitation avec Regressi du dosage conductimétrique :

Position de l'intersection des tangentes de G_{corr} : $V_{eq} = 9,3 \pm 0,1 \text{ mL}$ prenons $\Delta(V_{eq}) = 0,2 \text{ mL}$ pour tenir compte aussi des erreurs de lecture sur la burette pour la mesure de V .



Détermination de la concentration de NaOH

$$C_b = \frac{C_a * V_{eq}}{V_{b,0}} \quad \frac{u(C_b)}{C_b} = \sqrt{\left(\frac{u(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{b,0})}{V_{b,0}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

Méthode 1 pH-métrie

Mesurande	Estimateur	Incertitude type	Calcul	Résultat	Importance*
Ca = 0,100 mol.L⁻¹		$u(C_a) = \frac{0,003}{\sqrt{3}} = 0,00173 \text{ mol.L}^{-1}$			++
Vb,0 = 10,00 mL		$u(V_{b,0}) = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,0115 \text{ mL}$			+
Veq = 9,3 mL		$u(V_{eq}) = 0,4 \text{ mL}$			+++
Cb₁ = 0,093 mol.L⁻¹		$\frac{u(C_b)}{C_b} = \sqrt{\left(\frac{0,00173}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,0115}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{9,3}\right)^2}$ $\frac{u(C_b)}{C_b} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-6} + 1,9 \cdot 10^{-3}} = 0,0464$			
Résultat final		0,093 ± 0,009 mol.L⁻¹			
Cb ₁ ± U(Cb ₁) à 95%		<i>La précision de la détermination de Veq est ici très limitante.</i>			

Méthode 2 conductimétrie

Mesurande	Estimateur	Incertitude type	Calcul	Résultat	Importance*
Ca = 0,100 mol.L⁻¹		$u(C_a) = \frac{0,003}{\sqrt{3}} = 0,00173 \text{ mol.L}^{-1}$			+++
Vb,0 = 10,00 mL		$u(V_{b,0}) = \frac{0,02}{\sqrt{3}} = 0,0115 \text{ mL}$			+
Veq = 9,3 mL		$u(V_{eq}) = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,115 \text{ mL}$			++
Cb₂ = 0,093 mol.L⁻¹		$\frac{u(C_b)}{C_b} = \sqrt{\left(\frac{0,00173}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,0115}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,115}{9,3}\right)^2}$ $\frac{u(C_b)}{C_b} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-6} + 1,5 \cdot 10^{-4}} = 0,0213$			
Résultat final		0,093 ± 0,004 mol.L⁻¹			
Cb ₂ ± U(Cb ₂) à 95%		<i>C'est la précision de Ca qui limite le plus celle de Cb.</i>			

(facteur de Student choisit à 2 pour l'élargissement)

* L'importance résulte de la comparaison des incertitudes types relatives calculées.

Les résultats des deux méthodes sont concordants ; la conductimétrie permet de déterminer un peu plus finement le volume équivalent. On remarque la grande importance de la précision de la solution étalon.

2°) Titrage colorimétrique d'une solution commerciale : le Destop ©

Il s'agit d'une solution de concentration molaire approximative en ions OH^- :

$$C_b = \frac{d \rho_{\text{eau}} p}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 0,10}{40} \approx 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

en faisant l'hypothèse que la densité de la solution est 1.

Réaction support du dosage : $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

D'après l'ampleur du saut de pH, on propose de doser le Destop en présence de BBT (zone de virage $6,0 \leftrightarrow 7,6$)

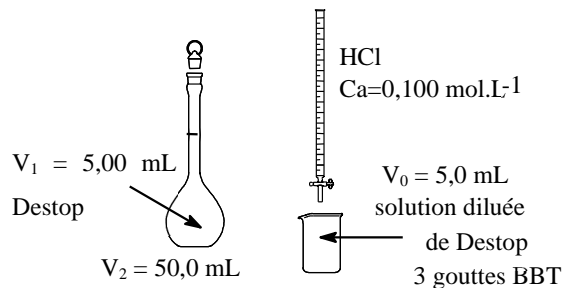
Pour une utilisation optimale de la burette, la prise d'essai peut être choisie de telle sorte que le volume équivalent $V_{a,eq}$ soit environ 10 mL :

$$V_{b,0} = \frac{C_a V_{a,eq}}{C_b} = \frac{0,1 \cdot 10}{2,5} = 0,4 \text{ mL}$$

Cette valeur étant faible on propose de diluer la solution de Destop.

Une prise d'essai 10 fois plus grande étant facile (arrondie à 5 mL) on propose une dilution au $10^{\text{ème}}$. Facteur de dilution $F = 10$

Protocole proposé :



Dilution au $10^{\text{ème}}$ et 5 ml de prise d'essai

Fiole jaugée de 50 mL tolérance 0,6 mL ; pipette jaugée de 5 mL, tolérance 0,02 mL.

(d'autres valeurs sont possibles pour le taux de dilution et la prise d'essai).

Quelques élèves ont décidé de procéder sans dilution en pesant la prise d'essai de 0,5 mL de Destop à la balance de précision, ce qui est aussi une bonne idée.

Lors de la préparation de la solution diluée, on pèse précisément les 5,00 mL de Destop pour vérifier la densité : on trouve : 5,57 g. On en déduit la **densité réelle $d = 1,11$** .

Le Destop sera plutôt aux environs de $2,7 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_{a,eq}$ attendu 13,5 mL.

Résultat dans la prise d'essai : 2 dosages concordants mais non réalisés à la goutte près :

16,2 et 16,5 mL d'où **$V_{a,eq} = 16,4 \pm 0,2 \text{ mL}$**