

### **CHAPITRE III : Etude expérimentale des titrages acido-basiques**

**A faire pour mardi 5 mai, la partie expérimentale est à la fin**

#### **A Partie théorique**

*Cette partie est à travailler seul, elle est développée sur l'exemple le plus simple qui est celui du dosage acide fort/base forte.*

*Les expressions littérales pour le titrage base forte dans le bécher, acide fort dans la burette ont volontairement été laissée à compléter par vos soins.*

#### **Exemple du Titrage acide fort / base forte**

##### **1°) Etats du système à l'équilibre**

##### **2°) Allure des courbes de dosages pH-métriques**

##### **3°) Exploitation du titrage : détermination de la concentration inconnue**

###### **a) Méthodes reposant sur les équations des courbes de pH :**

Méthode N°1 : méthode des tangentes (à éviter désormais)

Méthode N°2 : méthode des dérivées

###### **b) Dosage colorimétrique**

Méthode 3 : utilisation d'un indicateur coloré :

###### **c) Influence de la concentration des réactants sur l'allure de la courbe de titrage et la détermination de $V_{eq}$**

##### **4°) Titrages conductimétriques**

#### **B Partie expérimentale : titrages de solution de soude : TP11 partie 1**

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

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

## CHAPITRE III : Etude expérimentale des titrages acido-basiques

### A Partie théorique

#### Introduction

Définition : un **titrage** est un **dosage volumétrique**, c'est-à-dire qu'on s'appuie sur une réaction de dosage (ici acido-basique) dont on détermine les conditions stoechiométriques par l'intermédiaire d'un volume de réactif ajouté à la burette.

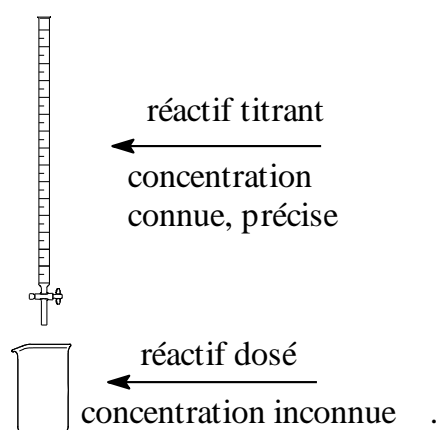
Ce type de méthode est bien adaptée lorsqu'on a affaire à des concentrations usuelles, ni trop concentrées, ni trop diluées.

#### Réalisation du titrage :

Le réactif à titrer est (le plus souvent) placé dans un bécher ou un erlenmeyer ; sa composition est inconnue, le volume utilisé est connu précisément (**prise d'essai**).

Le **réactif titrant** est situé dans une burette, sa concentration est connue de manière précise, le volume ajouté sera aussi connu de manière précise.

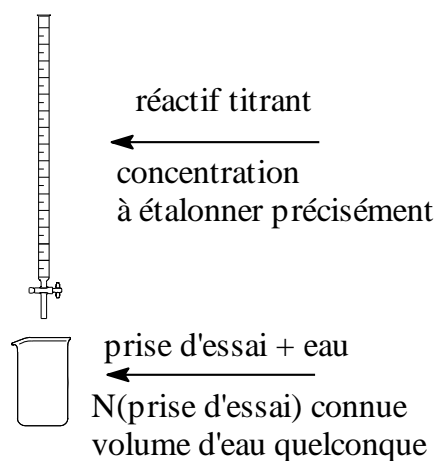
(la burette est une verrerie de précision)

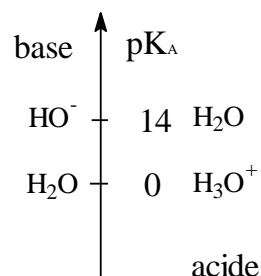


#### Remarque : étalonnage par étalon primaire

Pour pouvoir se placer dans la situation précédente (réactif titrant placé dans la burette), on peut être amené à faire nous même son étalonnage.

Une méthode possible est d'utiliser un **étalon primaire**, c'est-à-dire un solide stable, en particulier non hygroscopique, que l'on pourra peser précisément afin de connaître la quantité de matière contenue dans la prise d'essai.

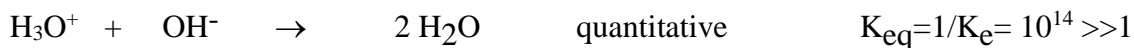




### Exemple du titrage acide fort / base forte :

#### 1°) Etats du système à l'équilibre

Réaction de dosage ayant lieu dans le bécher :



(les ions spectateurs ne sont jamais indiqués)

Faire un bdm donne l'état du système à l'équilibre, **pour tout volume de titrant ajouté,**

**Va ou b = x Veq avec x, variable d'avancement du dosage x= 1 à l'équivalence,**

(bdm obligatoirement en quantité de matière car le volume total du bécher est modifié à chaque ajout)

Dosage acide fort (AF) par base forte (BF) :

Dosage base forte (BF) par acide fort (AF) :

	$\text{H}_3\text{O}^+ +$	$\text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$			
état initial hypothétique avant titrage	$n_a = \text{Ca} \cdot \text{Va}$ fixe	$\text{Cb} \cdot \text{Vb}$ $\text{Vb}$ est la variable			
à l'équilibre avant équivalence	$\text{Ca} \cdot \text{Va} - \text{Cb} \cdot \text{Vb}$ $\text{Cb} \cdot (\text{Vbeq} - \text{Vb})$ $\text{Ca} \cdot \text{Va} \cdot (1 - x)$	/			
à l'équilibre après équivalence	/	$\text{Cb} \cdot \text{Vb} - \text{Ca} \cdot \text{Va}$ $\text{Cb} \cdot (\text{Vb} - \text{Vbeq})$ $\text{Ca} \cdot \text{Va} \cdot (x - 1)$			
<b><u>Définition de l'équivalence</u></b> : c'est le volume qui correspond au point où les réactifs ont été introduits en quantités stoechiométriques : c'est-à-dire qu'il y a autant d'ions $\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{OH}^-$ et le milieu est neutre.					
	$\text{N}(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduit}} = \text{N}(\text{OH}^-)_{\text{versé}}$ $\text{Ca} \cdot \text{Va} = \text{Cb} \cdot \text{Vbeq}$ D'où le calcul de Ca inconnue				

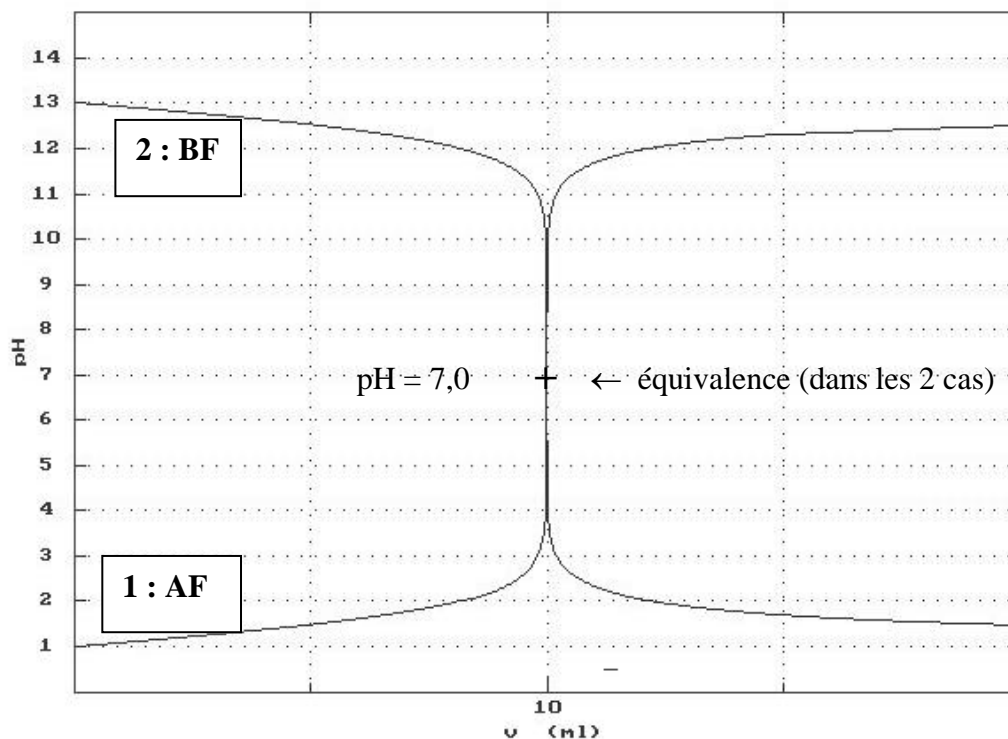
Dans les deux cas, sauf à l'équivalence, on a dans le bécher, soit un excès d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , soit un excès d'ions  $\text{OH}^-$ , ce qui va nous permettre de trouver les équations des variations du pH en fonction du volume de base ajouté.

[ Rappel : AF de concentration C :  $\text{pH} = -\log C$  ; BF de concentration C :  $\text{pH} = \text{pKe} + \log C$  ]

## 2°) Allure des courbes de dosages pH-métriques

**AF Titrage de l'acide fort (bêcher) par la base forte (burette).**

**BF Titrage de la base forte (bêcher) par l'acide fort (burette).**



N°	Equation avant l'équivalence $0 \leq x < 1$	Equation après l'équivalence $x > 1$
1	$\text{H}_3\text{O}^+$ en excès : milieu acide $\text{pH} = -\log \frac{\text{Cb}(\text{Vb,eq} - \text{Vb})}{\text{Va} + \text{Vb}}$ $\text{pH} = -\log \frac{\text{CaVa}(1 - x)}{\text{Va} + \text{Vb}}$ $\text{pH} \approx \text{pCa} - \log(1 - x)$	$\text{HO}^-$ en excès : milieu basique $\text{pH} = \text{pKe} + \log \frac{\text{Cb}(\text{Vb} - \text{Vb,eq})}{\text{Va} + \text{Vb}}$ $\text{pH} = \text{pKe} + \log \frac{\text{CaVa}(x - 1)}{\text{Va} + \text{Vb}}$ $\text{pH} \approx \text{pKe} - \text{pCa} + \log(x - 1)$
2		

Les expressions approchées en fonction de  $x$  sont établies lorsque la dilution est négligeable, c'est-à-dire lorsque le volume ajouté est faible devant le volume initial de la prise d'essai.

(c.a.d. dans le cas du dosage 1, prise d'essai  $\text{Va}$ , variable  $\text{Vb}$  :  $\text{Va} + \text{Vb} \approx \text{Va}$  :  $\frac{\text{Va}}{\text{Va} + \text{Vb}} \approx 1$ )

**Remarques : (rédigées pour le cas où l'AF est dans le bécher)**

- \* Ces équations simples permettent de tracer numériquement les courbes de titrage.
- \* Pour  $V_b = 0$  l'équation permet de retrouver que le pH est égal au pH de la solution d'acide fort, soit  $\text{pH} = \text{pCa}$
- \* Dans le domaine  $6,5 < \text{pH} < 7,5$ , ces équations ne sont plus vérifiées car l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable et les formules [ $\text{pH} = \text{pC}$  pour un acide fort et  $\text{pOH} = \text{pC}$  pour une base forte] ne sont pas valables ; cependant on est dans la partie verticale du titrage, il suffit de prolonger les courbes par continuité.
- \* Si  $V_b$  devient très grand, l'équation permet de retrouver que le pH tend vers le pH de la solution de la base forte, soit  $\text{pH} = \text{pKe} + \log(\text{Cb})$
- \* D'après les équations simplifiées, lorsque la dilution est négligeable, la courbe finale est symétrique par rapport au point ( $x=1$ ,  $\text{pH} = 7,0$ ) qui est un point d'inflexion de cette courbe.

**3°) Exploitation du titrage : détermination de la concentration inconnue**

Il s'agit donc de la détermination du volume équivalent qui permettra le calcul, soit :

$$1 \quad \text{de } \text{Ca} = \text{Cb} \cdot \text{V}_{\text{beq}} / \text{Va}$$

$$2 \quad \text{de } \text{Cb} = \text{Ca} \cdot \text{V}_{\text{aeq}} / \text{Vb}$$

**a) Méthodes reposant sur les équations des courbes de pH :**

**Méthode N°1 : méthode des tangentes (à éviter désormais)**

Cette méthode consiste à déterminer le point d'inflexion d'une courbe parfaitement symétrique.

**Ce n'est donc valable en toute rigueur pour trouver le point d'équivalence, que si la dilution est négligeable ce qui n'est donc pas toujours le cas !**

Pour l'utiliser il faut diluer la solution dans le bécher, par ajout d'eau distillée ; ceci a un autre avantage, celui de permettre de mieux immerger les électrodes. L'inconvénient par contre est la diminution du saut de pH.

Cependant ce n'est en réalité pas le point d'inflexion ( $V_{\text{eq}}$ ,  $\text{pH}_{\text{eq}}$ ) qui nous intéresse mais seulement  $V_{\text{eq}}$  le volume équivalent : abscisse du point d'équivalence, cette valeur étant peu entachée d'erreur même si en toute rigueur le point d'équivalence est mal repéré : c'est pourquoi la méthode des tangentes est souvent utilisée dans le secondaire, car elle est rapide et facile à mettre en œuvre.

### **Méthode N°2 : méthode des dérivées**

On constate qu'avant et après l'équivalence, le pH varie peu en augmentant ; par contre au niveau de l'équivalence, il y a une brusque variation du pH : à ce niveau  $\frac{d\text{pH}}{dv}$  est maximal :

en utilisant un logiciel de traitement (Regressi) on peut superposer les courbes

$$\frac{dpH}{dv} = f(v) \text{ et } \frac{d^2pH}{dv^2} = g(v)$$

à la courbe de titrage, le point d'équivalence correspond au maximum de la courbe dérivée c'est-à-dire au zéro de la dérivée seconde.

### **Cette méthode est optimale si on dispose d'un nombre important de points expérimentaux rapprochés au niveau de l'équivalence afin d'avoir une courbe très verticale.**

L'incertitude-type sur  $V_{eq}$  est en effet donnée par la largeur à mi-hauteur du pic de la dérivée qui est minimisée lorsque l'échantillonnage est très fin autour de l'équivalence.

*Rem : si le saut de pH est vraiment très marqué, on peut repérer « à l'œil nu » le milieu du saut et estimer un encadrement assez restreint sur  $V_{eq}$  sans tracé de courbe dérivée.*

### **b) Dosage colorimétrique**

#### **Méthode 3 : utilisation d'un indicateur coloré :**

Un dosage colorimétrique permet d'estimer  $V_{eq}$  par une méthode visuelle reposant sur le changement de couleur d'un indicateur coloré ( I.C. ) de pH, celui-ci étant choisi pour que sa zone de virage soit comprise dans le domaine du saut de pH vertical du titrage.

On donne les zones de virages des trois indicateurs colorés utilisés fréquemment :

Helianthine	2,8↔4,4	Rouge à jaune
Bleu de bromothymol	6,0↔7,6	Jaune à bleu
Phénolphthaleine	8,2↔10,0	Incolore à rouge

L'I.C. est ajouté à la solution à doser en très faible quantité pour ne pas fausser le titrage.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide car elle ne nécessite pas de tracer une courbe.

Pour les dosages AF/BF, le saut de pH est centré sur 7,0 : le BBT est le mieux adapté mais les d'autres IC peuvent être utilisés, si leur zone de virage est encore comprise dans le saut, ce qui est le cas si le saut de pH est important notamment pour les solutions assez concentrées (cf c.).

En réalité elle ne donne pas vraiment  $V_{eq}$  mais un volume dit de fin de titrage, lorsqu'on a changé d'espèce majoritaire.

Rappel : lorsqu'un tel dosage est effectué à la goutte près avec une burette graduée de 25 mL, l'incertitude-type vaut  $u(V_{eq}) = V_{goutte} = 0,05 \text{ mL}$ . (voir poly incertitudes).

Si le changement de couleur n'est pas net  $u(V_{eq})$  sera plus grand.

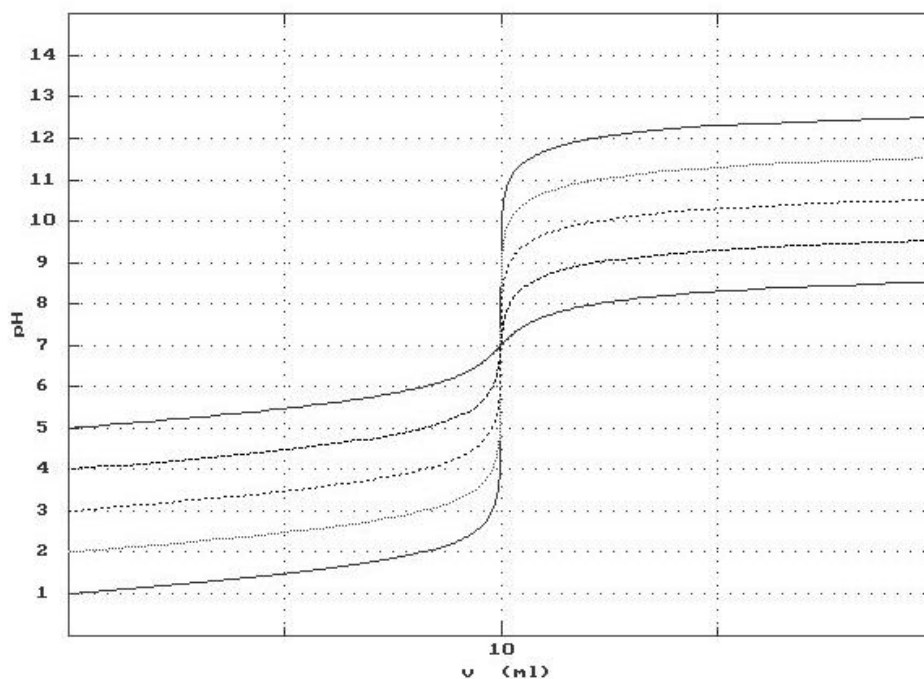
On estime les bornes de  $V_{eq}$  et on utilise  $u(V_{eq}) = \frac{1/2 \text{ étendue}}{\sqrt{3}}$  (distribution rectangulaire)

### c) Influence de la concentration des réactants sur l'allure de la courbe de titrage et la détermination de $V_{eq}$

Dosage AF par BF : Les concentrations utilisées sont  $C = 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*Remarque préliminaire : la concentration de la solution à doser détermine celle de la solution titrante, pour que le volume équivalent soit compris entre 10 et 20 mL pour une prise d'essai de volume raisonnable : ni trop petit (pas 10  $\mu\text{L}$ ) ni trop grand (pas 500 mL).*

*C'est pourquoi la discussion qui suit sera conduite en considérant que les réactants ont la même concentration ; ils auront sinon des concentrations du même ordre de grandeur.*



Ces courbes ont une allure identique, mais le saut de pH est plus faible pour les solutions diluées : à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  on a encore un saut de pH, mais plus à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Si on ajoute de l'eau dans le bécher, cela ne modifie pas le point équivalent car les quantités de matière sont inchangées, mais la concentration de la solution étant plus faible, le saut de pH devient moins important. On peut quand même diluer 10 fois, le saut de pH reste visible si on n'était pas trop dilué.

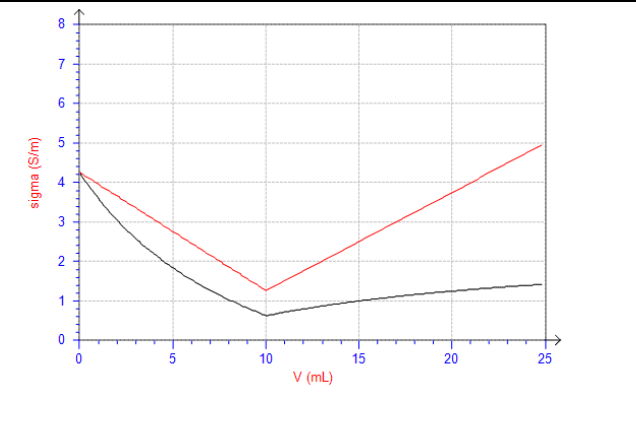
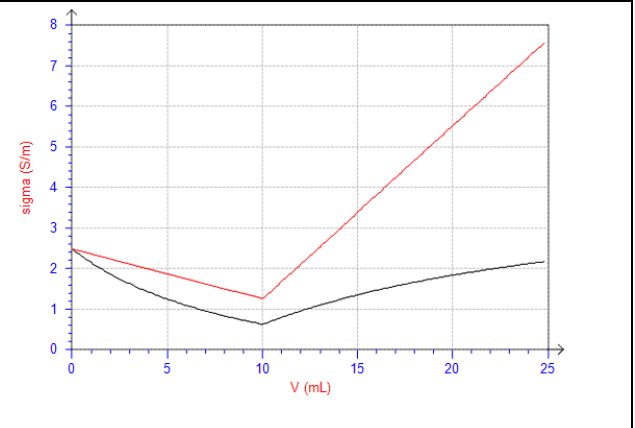
La précision de la détermination de l'équivalence d'un tel titrage sera donc plus faible pour les solutions de faible concentration.

#### 4°) Titrages conductimétriques

**Lors d'un titrage A/B, les ions présents voient leur concentration modifiée, c'est pourquoi un suivi conductimétrique est possible.**

Il est utile d'introduire **la conductivité corrigée de la dilution** :  $\gamma_{\text{corr}} = \gamma \frac{V_{\text{total du bécher}}}{V_{\text{prise d'essai}}}$

On trace  $\gamma$  (en noir) et  $\gamma_{\text{corr}}$  (en rouge) en fonction du volume ajouté.

<b>EX 1 : Dosage HCl par NaOH</b> (C = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> )		<b>EX 2 : Dosage NaOH par HCl</b>	
			
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ <p>initial                      ajouté avec Na<sup>+</sup></p>		$\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ <p>initial                      ajouté avec Cl<sup>-</sup></p>	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> remplacé par Na <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup> et Na <sup>+</sup> en excès	HO <sup>-</sup> remplacé par Cl <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> en excès
$\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{HO}^-)$	$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) - \lambda^\circ(\text{HO}^-)$	$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$
<p>La ligne précédente donne les pentes de chaque portion de droites de la courbe rouge <math>\gamma_{\text{corr}} = f(v)</math></p> <p>On suppose les solutions assez diluées pour utiliser les conductivités molaires à dilution infinies.</p>			

D'après les formules établies page suivante, **on constate que  $\gamma_{\text{corr}} = f(x)$  est constituée de portions de droites** dont les pentes sont liées aux espèces qui disparaissent et apparaissent, le volume équivalent sera repéré à l'intersection des droites.

Remarque : **si on rajoute de l'eau distillée à la prise d'essai dans le bécher,**

$$V_{\text{total du bécher}} = V_{\text{prise d'essai}} + V_{\text{eau}} + V_{\text{ajouté}} \approx V_{\text{prise d'essai}} + V_{\text{eau}}$$

si le volume ajouté lors du dosage est petit devant le volume initial du bécher, on a alors

$$\gamma_{\text{corr}} \approx \gamma \frac{V_{\text{prise d'essai}} + V_{\text{eau}}}{V_{\text{prise d'essai}}} \text{ les deux grandeurs sont donc proportionnelles.}$$

**On peut dans ce cas utiliser  $\gamma$  directement.**



### Equations des courbes de conductivité :

Il est impératif d'envisager tous les ions car les concentrations\* des ions spectateurs pour la réaction de dosage interviennent cependant dans la conductivité de la solution : notamment il faudra toujours préciser quel acide fort (ici HCl) et quelle base forte (ici NaOH) sont concernés par cette étude. L'allure des courbes obtenues en dépend.

(\* ce sont les concentrations et pas les activités qui interviennent : notation C et pas [ ]) )

<b><u>Dosage de la soude (initialement dans le bécher) par l'acide chlorhydrique (burette) EX 2</u></b>	
<b><u>Liste des ions présents :</u></b>	<b><u>Concentrations dans le bécher :</u></b> <i>en fonction des différents paramètres : Ca, Va, Cb, Vb.</i>
<b><u>Ions spectateurs :</u></b> Initialement dans le bécher :	$C(\text{Na}^+) = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$
Apportés par la burette :	$C(\text{Cl}^-) = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} x$
<b><u>Ions intervenant lors du dosage :</u></b> Initialement dans le bécher : (majoritaires avant l'équivalence)	$C(\text{OH}^-) = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (1-x)$
Apportés par la burette : (majoritaires après l'équivalence)	$C(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{C_a V_a - C_a V_{a,eq}}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (x-1)$

<b><u>Conductivité de la solution</u></b>	<i>en fonction de <math>x = V_a/V_{a,eq}</math>, Cb, Va, Vb et des <math>\lambda_i^\circ</math> :</i>
avant l'équivalence :	$\gamma = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \{ (1-x)\lambda^\circ(\text{HO}^-) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)*x + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \}$
après l'équivalence :	$\gamma = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \{ (x-1)\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)*x + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \}$
<b><u>Conductivité corrigée :</u></b>	<i>en fonction de x, Cb et des <math>\lambda_i^\circ</math> :</i>
$\gamma_{corr} = \gamma \frac{V_{\text{total du bécher}}}{V_{\text{prise d'essai}}}$	$\gamma_{corr} = C_b \{ [\lambda^\circ(\text{HO}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+)] - x [\lambda^\circ(\text{HO}^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \}$
avant l'équivalence :	$\gamma_{corr} = f(x)$ est une droite décroissante.
après l'équivalence :	$\gamma_{corr} = C_b \{ [\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)] + x [\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \}$ $\gamma_{corr} = f(x)$ est une droite fortement croissante.

En réalité près du point équivalent les équations des droites ne sont plus valables : en effet dans chaque partie de la courbe, on ne prend en compte que les espèces majoritaires, or l'équivalence correspond justement à un changement d'espèces majoritaires.

Au niveau de l'équivalence, la courbe expérimentale s'écarte donc des droites limites ; **on peut cependant obtenir le point équivalent en traçant les tangentes aux courbes et en envisageant leur intersection.**

L'encadrement de  $V_{eq}$  est donné en envisageant plusieurs tangentes possibles.

## **B Partie expérimentale : titrages de solution de soude : TP 11 partie 1**

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

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

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

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
$\gamma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)}$	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
$\gamma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)}$	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 ©.