

TP C4 : Dosages par titrages pH-métriques et conductimétriques

Objectifs

Ce TP a pour but de rappeler le principe d'un titrage permettant de doser la concentration d'une espèce en solution aqueuse. Il est aussi l'occasion de revenir sur les notions déjà abordées au lycée concernant le comportement des espèces acido-basiques en solution.

Les capacités exigibles à maîtriser à la fin du TP sont les suivantes :

- ★ *Utiliser les appareils de mesure (pH, conductance) en s'aidant d'une notice.*
- ★ *Etalonner une chaîne de mesure.*
- ★ *Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).*
- ★ *Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.*
- ★ *Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.*
- ★ *Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.*
- ★ *Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.*
Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.
- ★ *Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.*

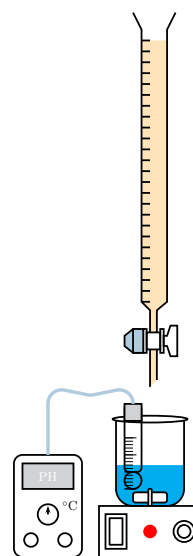
I Présentation générale des titrages en solutions aqueuses

Un dosage permet de déterminer la concentration d'une (ou de plusieurs) espèce(s) dans une solution. Il existe un grand nombre de méthodes de dosage dont certaines ne font pas intervenir de réactions chimiques (chromatographie en phase gazeuse, spectrophotométrie ...).

Un titrage permet de déterminer la concentration d'une (ou de plusieurs) espèce(s), appelée *réactif titré*, en utilisant les propriétés chimiques de ces espèces, et plus précisément leur aptitude à réagir *totalement* et *rapidement* avec un réactif titrant de concentration connue (placé en général dans une burette). La réaction quantitative mise en jeu s'appelle *réaction de titrage*.

Exemples de réactions de titrage : acido-basique, complexation, précipitation, oxydoréduction (rédox).

L'*équivalence* d'un titrage est l'avancement du titrage pour lequel le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les *proportions stoechiométriques de la réaction de titrage*. L'équivalence s'accompagne



souvent de phénomènes remarquables (brusque saut de pH ou de potentiel, changement de coloration, changement ou inversion de pente, ...).

On peut repérer ce point équivalent de diverses manières : colorimétrie, conductimétrie, pH-métrie, potentiométrie.

Nous allons nous intéresser dans cette séance de TP aux titrages acides-bases par colorimétrie, par pH-métrie et par conductimétrie. Les principes généraux de ces appareils sont fournis sur une fiche en annexe.

II Dosage d'un acide fort par une base forte par pH-métrie et conductimétrie

II.1 Tracés obtenus avec "Dozzaqueux"

On utilise un logiciel de tracé de courbes de dosage, "Dozzaqueux", les calculs étant effectués sans approximations. Pour l'exemple, le prélèvement est de 10 mL d'acide chlorhydrique de concentration 0,100 mol.L⁻¹, la burette contenant de la soude de même concentration.

On remarque une évolution lente du pH en dehors de la zone d'équivalence, où une très forte variation est observée. On pourra en déduire le choix d'indicateur coloré adapté à ce cas connaissant les zones de virage :

Indicateur coloré	Zone de virage	Changement de couleurs
Hélianthine	3,1 → 4,4	rouge → jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	6,0 → 7,6	jaune → bleu
Phénolphtaléine ($\varphi\varphi$)	8,3 → 10	incolore → rose violacée

✎ Pour la réaction étudiée, quel indicateur coloré choisir ?

✎ Quelle est la valeur du pH à l'équivalence ? Justifier.

En conductivité, on observe que la courbe se compose de deux tronçons rectilignes de pentes de signe différent se coupant en $v = v_{\text{eq}}$.

✎ Expliquer le caractère affine décroissant ou croissant de cette courbe.

II.2 Tracés expérimentaux

II.2.1 Dosage colorimétrique

☞ Verser dans un bécher 10 mL de la solution d'acide chlorhydrique à doser (prélevés avec une pipette jaugée), quelques gouttes de l'indicateur coloré retenu et le barreau aimanté.

☞ Verser dans la burette la solution de soude de concentration connue (voir indication sur le flacon).

☞ Effectuer un dosage rapide permettant de cerner le volume d'équivalence à 1 mL près. Noter la valeur de v_{eq} obtenue.

II.2.2 Relevé pH-métrique

- Préparer la manipulation comme au paragraphe ??, ajouter 40 mL d'eau distillée dans le bécher puis y placer les électrodes du pH-mètre. On fera tourner le barreau aimanté en permanence, le pH-mètre restant en position lecture.
- Effectuer un relevé de mesures en espaçant celles-ci dans les régions de faible variation du pH et en les resserrant au voisinage de l'équivalence. On tracera la courbe simultanément. On s'efforcera de repérer la zone de virage de l'indicateur coloré que l'on fera apparaître sur le graphe.
- Placer le point d'équivalence sur la courbe en utilisant la méthode des tangentes. Noter v_{eq} et estimer Δv_{eq} .
- Lire sur la courbe la valeur du pH à l'équivalence. Correspond-elle à la valeur théorique ?

II.2.3 Relevé conductimétrique

- Préparer à nouveau la manipulation comme au paragraphe ??, ajouter 40 mL d'eau distillée dans le bécher puis y placer l'électrode du conductimètre. On notera $v_0 = 50$ mL.
- Effectuer un relevé de mesures, 5 avant l'équivalence et 5 après, afin de pouvoir bien préciser les parties rectilignes.
- ▲ Pour tenir compte de la dilution, on corrigera la conductivité lue γ par le facteur $(1 + v_B/v_0)$, v_B étant le volume de soude versé : $\gamma' = \gamma(1 + v_B/v_0)$. Pour chaque valeur de v_B , remplir un tableau contenant v_B , γ et γ' . On précisera les unités des différentes grandeurs.
- ▲ Tracer le graphe $\gamma'(v_B)$. Prolonger les droites obtenues pour préciser par l'abscisse de leur point d'intersection la valeur de v_{eq} . Noter v_{eq} et estimer Δv_{eq} .

II.2.4 Exploitation

- ▲ Dédire des valeurs de v_{eq} obtenues les valeurs expérimentales de la concentration C_A de l'acide chlorhydrique avec leur incertitude. Conclure.

III Dosage d'un acide faible par une base forte

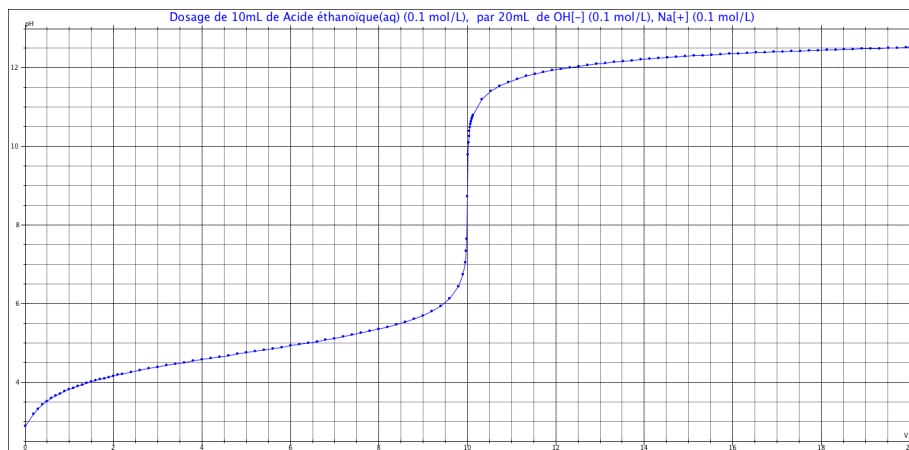
Pour l'exemple le prélèvement est de 10 mL d'acide acétique de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, la burette contenant de la soude de même concentration.

On observera la variation importante de pH à l'équivalence et on retiendra un choix d'indicateur coloré adapté.

On notera également l'existence d'un point d'inflexion à la demi-équivalence : lorsque le volume v de réactif titrant est tel que $v = v_{\text{eq}}/2$, $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,75$ et la pente de la courbe admet un minimum local ce qui entraîne une faible variation du pH dans cette zone (phénomène tampon).

On remarquera enfin la différence de cette courbe avec celle du dosage d'un acide fort par une base forte pour v_B faible.

- ▲ Prévoir l'allure de la courbe que l'on obtiendrait en réalisant un relevé conductimétrique.



IV Titration d'une polybase par un acide fort par conductimétrie

Pour l'exemple le prélèvement est de 10 mL d'une solution de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (CO_3^{2-} est une dibase), la burette contenant de l'acide chlorhydrique de même concentration.

- ☞ Sur la courbe de pH, on observe deux sauts de pH, donc deux équivalences. En déduire le choix d'indicateur coloré adapté à chaque équivalence.
- ☞ On remarquera également les phénomènes tampon à chaque demi-équivalence où l'on pourra donc lire les pKa. Donner leurs valeurs.
- 🔗 Justifier grâce aux réactions du dosage la forme de la courbe en conductimétrie.
- 🔗 Quel est le lien entre les deux volumes équivalents ? Justifier.

Phrases H et P

Hydroxyde de sodium NaOH

H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaire.
Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.



Acide Chlorhydrique HCl

H290 — peut être corrosif pour les métaux
H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaire.
H335 — Peut irriter les voies respiratoires.
Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.



Bleu de Bromothymol BBT

H225 — Liquide et vapeurs très inflammables.
H350 — Peut provoquer le cancer
H341 — Susceptible d'induire des anomalies génétiques
P210 — Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer



Phénolphtaléine $\varphi\varphi$

H361f — Susceptible de nuire à la fertilité
H341 — Susceptible d'induire des anomalies génétiques



Héliantine

H301 — Toxique en cas d'ingestion.
P301/P310 — En cas d'ingestion : Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.



Acide acétique CH_3COOH

H225 — Liquide et vapeurs très inflammables
H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaire.



Carbonate de sodium Na_2CO_3

H319 — Provoque une sévère irritation des yeux
P305 + P351 + P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.