TP 6C - Titrages calorimétrique et pHmétrique

Détermination de constantes thermodynamiques : $\Delta_r H^{\circ}$ et pK_A

Problématiques :

- Comment déterminer la concentration d'une espèce dans une solution par titrage ?
- Comment déterminer des constantes thermodynamique par titrage ?
 - 1e partie. A partir d'une courbe de titrage calorimétrique, comment déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage ?

2° partie. A partir d'une courbe de titrage **pHmétrique** basé sur une réaction acidobasique, comment déterminer la constante d'acidité **d'un couple acide-base** ? Cette problématique constitue un **exercice classique** sur la chimie des solutions à savoir refaire!

Compétences expérimentales au programme :

Mesurer une masse.	Utiliser une balance de précision.
Mesures de grandeurs en chimie :	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise.
Mesurer un volume, un pH.	Distinguer les instruments de verrerie In et Ex.
•	Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du
	liquide.
	Utiliser les appareils de mesure (pH) en s'aidant d'une notice. Étalonner une
	chaîne de mesure si nécessaire.
Mesurer une température.	Mettre en œuvre un capteur de température.
Analyses qualitatives et quantitatives	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces
Réaliser des dosages par titrage. Titrages directs.	présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier
Équivalence. Titrages simples. Méthodes expérimentales	qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).
de suivi d'un titrage : pH-métrie, indicateurs colorés de fin	Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à
de titrage.	rechercher.
Exploiter des courbes expérimentales de titrage.	Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct.
	Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
	Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.
	Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et
	confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.
	Distinguer l'équivalence et le repérage du virage d'un indicateur coloré de fin de
	titrage.
Réactions acido-basiques	Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse quantitative
	en solution aqueuse.
Thermodynamique de la transformation chimique	Mettre en œuvre une technique de calorimétrie.
Bilans d'énergie.	Déterminer la valeur en eau d'un calorimètre.
	Estimer les fuites thermiques lors d'expériences réalisées avec un calorimètre.
1er principe de la thermodynamique appliqué aux	Déterminer une enthalpie standard de réaction.
transformations physicochimiques	

Objectifs:

- 1. Mettre en œuvre un dosage par titrage direct par calorimétrie en tenant compte de la valeur en eau du calorimètre et des fuites thermiques.
- 2. Exploiter les résultats de titrages par calorimétrie et par pHmétrie pour déterminer la concentration inconnue et des constantes thermodynamiques : $\Delta_r H^{\circ}$ et pK_A .

A faire pour la séance de TP:

Lire entièrement le sujet et répondre aux questions ».

1^e partie. Enthalpie standard de réaction - Titrage calorimétrique

Hydroxyde de sodium Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires. Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage. En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. En cas de contact avec la peau (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se doucher. Acide chlorhydrique Peut irriter les voies respiratoires

♦ Données numériques pour la 1^e partie :

Précision relative sur la concentration de la solution d'acide = 1%.

Capacité thermique massique de l'eau liquide : c = 4,18 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

Enthalpies standard de formation en kJ.mol⁻¹:

$H_2O_{(I)}$	HO ⁻ (aq)	H ⁺ (aq)
- 286	- 230	0

♦ Données sur la verrerie : cf DOC p.8

1) Principe de l'expérience – Etude théorique

On considère une solution de soude (Na⁺, HO⁻) de concentration C_b inconnue que l'on cherche à déterminer : il s'agit de la solution à titrer. La solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique (H⁺, Cl⁻) de concentration C_a bien déterminée qui sera notée sur l'étiquette du flacon.

√ 1. Déterminer l'équation bilan de la réaction de dosage. Exprimer puis calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

La solution titrante a une concentration $C_a \approx 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration de la solution de soude vaut approximativement 1 mol.L⁻¹.

On prélève un volume V_a = 50,0 mL de la solution d'acide chlorhydrique que l'on place dans un calorimètre.

On suit le titrage par thermométrie i.e. que l'on mesure la température de la solution contenue dans le calorimètre en fonction du volume V de soude versé dans le calorimètre.

Les mesures réalisées lors du titrage permettent de déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage $\Delta_r H^{\circ}$. On considère pour cela les hypothèses suivantes :

- Le calorimètre est parfait i.e. qu'il n'y a aucun transfert thermique entre l'intérieur du calorimètre et l'extérieur. On discutera de cette approximation au § 4 en estimant les fuites thermiques.
- ◆ Le système étudié est constitué de phases condensées idéales.
- Une solution aqueuse (d'acide chlorhydrique ou de soude) a les mêmes propriétés physique que l'eau (masse volumique ρ , capacité thermique massique c_{eau}).
- Les solutions d'acide et de soude ont initialement la même température T_0 .

Le système étudié est l'ensemble {calorimètre + contenu}.

Avant l'équivalence $V < V_E$, on procède selon une <u>démarche analogue à celle de détermination d'une température de flamme</u>.

Pour que l'effet thermique lié à la réaction soit notable, il faut réaliser le dosage avec des quantités de matière suffisantes : on choisit donc des solutions assez concentrées (1 mol/L) et un volume d'acide conséquent : V_a = 50,0 mL. Le dosage ne peut pas être réalisé avec une burette « standard » (de 25 mL) donc on procède par ajouts successifs de 10,0 mL de soude jusqu'à V_b = 80 mL.

- - a) Montrer qu'entre deux états du système séparés par un ajout de soude, la variation d'enthalpie du système est nulle.
 - b) Avant l'équivalence ($V < V_E$), montrer qu'à l'issue de l'ajout n° k :

$$T_k = T_0 - \frac{C_b \cdot \Delta_r H^\circ}{c_{eau}} \cdot x_k$$

Avec T_0 la température initiale du système ; μ la valeur en eau du calorimètre et

$$x_k = \frac{V_k}{\left(\mu + \rho(V_a + V_k)\right)} \text{ avec } V_k = k \cdot 10,0 \text{ } mL$$

Après l'équivalence, la courbe $T_k(x_k)$ peut aussi se modéliser par une droite mais de pente et d'ordonnée à l'origine différentes. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

2) Mesure préalable de la valeur en eau du calorimètre

<u>Principe de la mesure « Méthode des mélanges »</u>: Le calorimètre contient au départ une masse m_f d'eau, l'ensemble {calorimètre + accessoires + eau} étant à l'équilibre à la température T_f . Une masse m_c d'eau est chauffée à la température $T_c > T_f$. On rajoute, dans le calorimètre, la masse m_c d'eau et on attend que l'équilibre thermique soit atteint à la température $T_{\acute{e}g}$.

On rappelle la définition de la <u>valeur en eau</u> μ d'un calorimètre : masse d'eau liquide par laquelle il faudrait remplacer le calorimètre pour avoir la même <u>capacité thermiq</u>ue C_{calo} . On a alors la relation :

$$C_{calo} = \mu \cdot c_{eau(l)}$$

$$(m_f + \mu)(T_{\acute{e}q} - T_f) + m_c(T_{\acute{e}q} - T_c) = 0$$

Mise en œuvre :

- **Peser** le calorimètre et le barreau aimanté qu'il contient. Noter la masse m_0 .
- · Avec un bécher, **prélever** une masse d'eau froide (du robinet), notée eau_f, $m_f \approx 90$ g. Introduire eau_f dans le calorimètre. **Peser** l'ensemble et relever la masse exacte : $m_0 + m_f$.
- · Lancer l'agitation magnétique et immerger la sonde thermométrique connectée à la carte d'acquisition. Mesurer la température **toutes les secondes pendant 2 min**. Une fois stabilisée, **relever** la température T_f du système.

Un bain thermostaté contient de l'eau maintenue à la température T_c comprise entre 60°C et 70°C.

- · Avec un erlenmeyer, **prélever** une masse d'eau chaude, notée eau_c, $m_c \approx 40$ g. Laisser l'erlenmeyer et son contenu dans le bain pour que l'ensemble soit à la température T_c . **Mesurer** la température T_c grâce au thermomètre présent dans le bain. Introduire eau c dans le calorimètre.
- · Lancer l'agitation magnétique et immerger la sonde thermométrique connectée à la carte d'acquisition. Mesurer la température toutes les secondes pendant 2 min. Relever la température d'équilibre $T_{\acute{e}g}$.
- Peser le calorimètre et son contenu et relever la masse exacte : m_0 + m_f + m_c .
- **3** 5. Déduire de toutes les mesures la valeur en eau μ du calorimètre.

3) Réalisation du titrage

a) Matériel de titrage - Choix de la verrerie

- 1 dispositif d'agitation magnétique et un barreau magnétique pour homogénéiser la solution ;
- 1 sonde thermométrique reliée à la carte d'acquisition et à un PC;
- 2 béchers de prélèvement pour la solution de soude et la solution d'acide chlorhydrique ;
- il faut prélever précisément un volume V_a = 50,0 mL de la solution titrante ;
- il faut ajouter successivement des volumes V_k = 10,0 mL de soude.
- \mathscr{I} **3** 6. Quelles verreries faut-il utiliser pour prélever V_a et V_k ?

b) **Mise en œuvre du dosage**

· Avec la verrerie adaptée, prélever 50,0 mL de solution d'acide que vous verserez dans le calorimètre.

Rajouter le barreau magnétique. Placer le calorimètre sur le dispositif d'agitation magnétique et plonger la sonde thermométrique dans le calorimètre. Mettre en marche l'agitation magnétique. Attention à ne pas heurter la sonde thermométrique avec le barreau aimanté lors de l'agitation.

Paramétrage de l'acquisition : mesures de la température **toutes les secondes <u>pendant 20 min</u>**. On choisit une durée d'acquisition longue pour pouvoir estimer les fuites thermiques, cf § 4. Vous devrez réaliser les 8 ajouts de soude en 8-10 min (≈ 1 ajout /min).

- · Relever la température de l'air de la pièce T_a .
- · Lancer l'acquisition. Relever la température T_0 avant le 1^{er} ajout de soude.
- · Avec la verrerie adaptée, prélever 10,0 mL de soude. A la date t_1 (≈ 1 min), à relever, verser la soude dans le calorimètre et noter une 1^e estimation de la température atteinte à l'issue de l'ajout.
- · Répéter les ajouts et les mesures jusqu'à 80 mL de soude ajoutés dans le calorimètre.
- · Vider le contenu du calorimètre à l'évier et rincer.
- · Sous Latis Pro ou Excel ou Regressi, créer un tableau (V_k, T_k) . A l'aide de la courbe T(t), pour $k \in [0,8]$, relever la température T_k atteinte à l'issue du k^e ajout de soude.

4) Exploitation des résultats

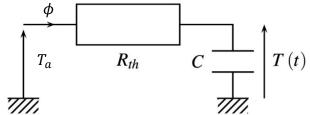
♦ Hypothèse d'une transformation adiabatique :

- ⇒ 7. Exploiter les mesures pour déterminer :
 - i) le volume équivalent
 - ii) la concentration précise de la solution de soude et l'incertitude-type associée
 - iii) l'enthalpie standard de la réaction de titrage.
- 🖐 Après validation, enregistrer le fichier et imprimer la courbe de coordonnées appropriées pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage.
- 8. Analyser les résultats.

♦ Estimation des fuites thermiques :

On évalue les transferts thermiques entre la solution et l'air extérieur dans le cadre de l'ARQS thermique. On note R_{th} la résistance thermique du calorimètre (+ résistance thermique d'interface).

Circuit électrique équivalent au dispositif thermodynamique :



avec C la capacité thermique du système {calorimètre + V_a = 50,0 mL d'acide + V_b = 80,0 mL de soude}

 $\mathscr{P} \supset 9$. On choisit l'origine des dates t=0 à la fin du dosage. En partant d'un bilan d'enthalpie ou en s'appuyant sur le circuit électrique équivalent, montrer que la loi d'évolution théorique de la température au cours du temps une fois le titrage terminé s'écrit :

$$T(t) = T_a + (T_8 - T_a)e^{-t/\tau}$$
 avec $\tau = R_{th}$. C

 $T(t)=T_a+(T_8-T_a)e^{-t/\tau} \qquad avec \ \tau=R_{th}. \ C$ Avec T_a la température de l'air de la pièce et T_8 la température obtenue à l'issue du titrage i.e. à t=0.

- lacktriangle 10. Commenter l'allure de la courbe expérimentale T(t) une fois le titrage terminé. Proposer une approximation de l'expression théorique de T(t) obtenue à la question 9 permettant d'interpréter l'allure de la courbe expérimentale. En déduire une estimation de R_{th} . Comme au § 1, on considèrera qu'une solution aqueuse (d'acide chlorhydrique ou de soude) a les mêmes propriétés physique que l'eau (masse volumique ρ , capacité thermique massique c_{eau}).
- Estimer de manière simple une borne supérieure de la fuite thermique Q_{ext} (chaleur cédée par le système à l'extérieur) pendant la durée Δt . Commenter et conclure.

2^e partie. Titrage pH-métrique et colorimétrique de l'acide éthanoïque par la potasse

Données pour la 2^e partie :

♦ Tables de constantes d'acidité

	Acide éthanoïque /	Hélianthine	BBT	Phénolphtaléine
	Ion éthanoate	(rouge/jaune)	(jaune/bleu)	(incolore/rose)
pK _A	4,8	3,4	7,0	9,4

♦ Mesure du pH

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH permettant la mesure. La sonde est constituée d'une électrode dite « de référence » et d'une électrode de verre.

La mesure de pH correspond à une mesure de ddp (tension) entre :

- l'électrode de référence dont le potentiel est constant et connu
- et l'électrode de verre dont le potentiel dépend de la concentration en ions H₃O⁺ et donc du pH.

On peut considérer que la ddp varie de façon affine en fonction du pH. Ainsi, l'étalonnage du pH-mètre revient à déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

♦ Données sur la verrerie : cf DOC p.8

1) Etude théorique

On considère une solution d'acide éthanoïque de concentration C_a inconnue que l'on cherche à déterminer : il s'agit de la solution à titrer.

La solution titrante est une solution de potasse (K^+ , HO^-) de concentration $C_b = 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$.

- √ 12. Déterminer l'équation bilan de la réaction de dosage. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction de dosage. Commenter.
- 2 13. Construire un tableau d'avancement décrivant le dosage. En déduire la relation entre les concentrations C_a , C_b , V_a et le volume équivalent V_E .

2) Matériel expérimental

- 1 dispositif d'agitation et un barreau magnétique pour homogénéiser la solution au cours du dosage.
- 1 pH-mètre et sa sonde de pH.
- 2 béchers de prélèvement pour la solution de potasse et la solution d'acide éthanoïque.
- 1 burette de 25 mL
- Il faut prélever précisément un volume V_a = 20,0 mL de la solution à titrer. On versera le volume prélevé dans un bécher de 250 mL de forme haute sous la burette. On rajoute de l'eau distillée dans le bécher jusqu'à ce que la sonde de pH trempe dans la solution.
- 14. Avec quelle verrerie prélève-t-on V_a de la solution à titrer ?
- ₱ 15. Doit-on connaître précisément le volume d'eau rajouté dans la solution à titrer ?

3) Exploitation des résultats

a) Détermination du volume à l'équivalence

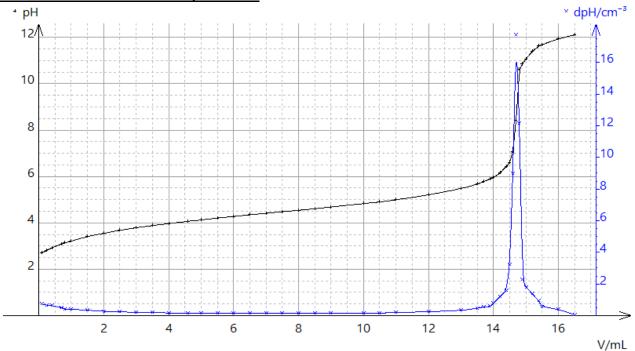


Figure 2 – Courbe de dosage expérimental

⊃ 16. A l'aide de la courbe pH = f(V), déterminer le volume équivalent. *Vous expliciterez la méthode utilisée pour l'obtenir*.

b) Détermination de la concentration de la solution d'acide éthanoïque

 \bigcirc 17. Déduire du résultat du dosage la concentration C_a de la solution d'acide éthanoïque ainsi que l'incertitude-type $u(C_a)$ sur cette concentration.

Donnée: la précision relative sur la concentration de la solution titrante vaut 1%.

c) Détermination du pK_A du couple acide éthanoïque / ion éthanoate avec la courbe de titrage pH = f(V) A SAVOIR REFAIRE : EXERCICE CLASSIQUE !

- √ □ 19. Avec le tableau d'avancement de la qt°13, déterminer le volume de soude qu'il faut verser pour que [CH₃COOH] = [CH₃COOT].
- ⇒ 20. Utiliser la courbe de dosage pour déterminer la valeur expérimentale du pK_A du couple acide éthanoïque / ion éthanoate. Analyser le résultat.

d) Titrage colorimétrique

Au lieu de réaliser un titrage pHmétrique, on peut déterminer le volume équivalent par un titrage colorimétrique en utilisant un indicateur coloré (IC) de pH.

Un IC de pH est un **couple acido-basique** tel que l'acide AH et la base A^- sont de couleurs différentes. On associe donc à chaque IC un pK_A.

- 21. Construire le diagramme de prédominance de l'IC correspondant au couple AH/A⁻. Rappeler à quel intervalle de pH correspond la zone de virage d'un IC.

DOC (commun aux 2 parties) : Verrerie (type, précision)

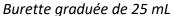
On distingue:

- la verrerie ordinaire : elle donne une information très approximative (ordre de grandeur) du volume
- la verrerie de précision : elle offre une estimation du volume avec une précision plus ou moins grande selon la verrerie.

Parmi la verrerie de précision, on distingue :

- la verrerie graduée : elle donne une estimation du volume avec une précision limitée
- la verrerie jaugée : elle seule permet d'avoir une mesure très précise des volumes.
- la verrerie pour mesure un volume contenu précis (elle est notée In, pour Intérieur)
- la verrerie pour mesure un volume délivré précis (elle est notée Ex, pour Expurger)







Pipette jaugée de 20 mL



Fiole jaugée de 50 mL

Rotation TP6:

	27-nov	04-déc	11-déc
Térence - Charles	Α	В	С
Bastien - Lubin	Α	В	С
Salahaddin - Baptiste	Α	В	С
Alexis - Ethan	Α	В	С
Mathilde - Laura	В	С	Α
Mathis - Adrien	В	С	Α
Jules - Quentin	В	С	Α
Zinedine - Laila	С	Α	В
Pauline - Nolann	С	Α	В
Noah - Robin	С	Α	В