

TP 7 – Titrages potentiométrique et pH métrique

Détermination de constantes thermodynamiques : E° et pK_A

Problématiques :

1. Comment déterminer la concentration d'une espèce dans une solution par titrage ?

2. Quelle(s) grandeur(s) thermodynamique(s) peut-on déterminer à partir d'une courbe de titrage ?

Cette 2^e problématique constitue des **exercices classiques** (1^e partie.3.c et 2^e partie.3.c) sur la chimie des solutions à savoir refaire !

Compétences expérimentales au programme :

Mesures de volumes et de masses Volume : avec une pipette, éprouvette, fiole, burette. Verrerie jaugée et graduée. Masse : avec une balance de précision.	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Préparer une solution aqueuse de concentration donnée à partir d'un solide ou d'une solution de concentration molaire connue.
Mesures de pH et de tension	Utiliser les appareils de mesure (pH, tension) en s'aidant d'une notice. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
Analyses chimiques qualitatives et quantitatives Dosages par titrage Titrages directs. Équivalence. Titrages simples. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs colorés de fin de titrage. Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	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 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 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. Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

Objectifs :

1. Mettre en œuvre un dosage par titrage direct par potentiométrie.
2. Exploiter les résultats de titrages (potentiométrique et pH-métrique) pour déterminer une concentration inconnue et des constantes thermodynamiques.

A faire pour la séance de TP :

Lire entièrement le sujet et répondre aux questions .

1^e partie. Titrage potentiométrique des ions Cérium (+IV) par les ions Fe (+II)

NB : Données pour toute la 1^e partie rassemblées p.5 : DOC 1 à 3.

Données sur la verrerie : cf DOC 6 p.8

1) Etude préalable

a) But et méthode

On veut connaître précisément la concentration d'une solution (S_1) de cérium (+IV). Pour cela, on prépare une solution (S_2) acidifiée de sel de Mohr (formule chimique : $(\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O})$) contenant une quantité précise de fer (+II).

La solution de sel de Mohr (S_2) est préparée de la façon suivante :

- On pèse une masse précise de sel de Mohr,
- On dissout totalement le sel dans un bêcher contenant de l'acide sulfurique concentré (afin d'éviter la formation de précipités d'hydroxydes de fer, cf DOC 3) et de l'eau distillée.

☞ 1. Exprimer la quantité de matière $n(\text{Fe}^{2+})$ d'ions Fe^{2+} présent dans la solution en fonction de la masse m_M de sel de Mohr dissous dans (S_2) et de la masse molaire M_M du sel de Mohr.

On remplit la burette avec la solution de cérium (+IV) et on suit le dosage par potentiométrie i.e. que l'on mesure la différence de potentiel entre 2 électrodes, cf § d), en fonction du volume versé dans le bêcher contenant la solution de sel de Mohr.

b) Réaction de dosage

Malgré la présence d'ions sulfate dans le milieu, on considérera, pour simplifier, que les couples redox mis en jeu sont : $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

☞ 2. Donner l'équation bilan de la réaction de dosage. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre associée, cf DOC 1.

☞ 3. Construire un tableau d'avancement décrivant le dosage. En déduire la relation entre $n(\text{Fe}^{2+})$ déterminé à la qt^o1, la concentration C_1 en Ce^{4+} dans la solution (S_1) et le volume équivalent V_E . Donner ensuite la relation entre m_M , M_M , C_1 et V_E .

c) Préparation de la solution titrante

La concentration C_1 en Ce^{4+} dans la solution (S_1) vaudra environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On veut préparer une solution (S_2) telle que le volume équivalent soit proche de 10 mL.

☞ 4. Quelle masse de sel de Mohr devrez-vous prélever pour que cette condition soit satisfaite ?

d) Potentiométrie

Les espèces redox mises en jeu sont toutes dissoutes en solution. Ainsi l'électrode indicatrice est une électrode de 3^e espèce ici électrode de platine (cf DOC 2).

Puisqu'on ne sait mesurer que des différences de potentiels, on utilise également une électrode de référence ici ECS électrode au calomel saturée telle que $E_{ECS} = 244 \text{ mV}$.

Pour finir, ces électrodes sont connectées aux bornes d'un millivoltmètre qui mesure la ddp :

$$e = E_{Pt} - E_{ECS}$$

2) Réalisation du titrage

a) Préparation de la solution titrante



La solution de cérium (IV) est corrosive et la préparation de la solution de sel de Mohr est délicate : on travaille avec une solution d'acide très concentrée. Manipulez avec précaution !
LUNETTES + GANTS sont indispensables.

☞ Remplir la burette avec la solution de cérium (+IV).

☞ Peser une masse m_M ^{*1} de sel de Mohr proche de celle calculée à la qt^o4^{*2}.

Dans un bécher de 150 mL, dissoudre le sel de Mohr prélevé dans environ 25 mL de solution d'acide sulfurique^{*3} à 4 mol.L⁻¹ et compléter jusqu'à environ 100 mL avec de l'eau distillée.

Placer le barreau magnétique dans le bâcher et mettre en marche l'agitation magnétique^{*4}.

Arrêter l'agitation magnétique et vérifier que le **sel est totalement dissous** avant de continuer.

^{*1} ☞ 5. Noter la valeur précise de m_M pesée.

^{*2} La pesée doit être réalisée avec un **maximum de précision** car la précision sur la détermination de C_1 en dépend.

^{*3} Cette opération doit être réalisée **avec précaution : solution acide très concentrée et risques de projections d'acide** en versant de l'eau dans l'acide !

^{*4} **Augmenter progressivement la vitesse d'agitation pour éviter les projections.**

☞ Introduire les électrodes dans la solution et les raccorder aux bornes du millivoltmètre, **en mode DC**, si ce n'est pas déjà fait.

Remettre en route l'agitation magnétique en augmentant **progressivement** la vitesse pour éviter les projections et **ne pas heurter les électrodes**.

b) Mise en œuvre du dosage

☞ Sous EXCEL ou Latis Pro ou Regressi, créer un tableau (V,e). **Vous le remplirez et l'enregistrerez AU FUR ET A MESURE du dosage et vous afficherez la courbe associée en parallèle.**

Réaliser le dosage en mesurant la différence de potentiel e en fonction du volume V de (S_1) ajouté.

- **Avant l'équivalence**, prendre des mesures tous les mL ;

- **Près de l'équivalence** (*Rappel : on a préparé la solution de sel de Mohr (S_2) de sorte que $V_E \approx 10 \text{ mL}$*), rapprocher les mesures tous les 0,5 mL voire tous les 0,2 mL ;

- **Après l'équivalence**, prendre des mesures tous les mL **jusqu'à un volume supérieur au double du volume équivalent**, cf § 3.c.

3) Exploitation des résultats

a) Détermination du volume à l'équivalence

- ➲ 6. A l'aide de la courbe $e = f(V)$, déterminer le volume équivalent : on le notera V_E , il s'agit du volume équivalent déduit du titrage par **potentiométrie**. *Vous expliciterez la méthode utilisée pour obtenir V_E .*
☞ Après validation, enregistrer le fichier et imprimer la courbe $e = f(V)$.

b) Détermination de la concentration de la solution de cérium (+IV)

- ➲ 7. Déduire du résultat du dosage la concentration C_1 de la solution de cérium (+IV) ainsi que l'incertitude-type $u(C_1)$ sur cette concentration.

c) Détermination des potentiels standards des couples Ce(+IV)/Ce(+III) et Fe(+III)/Fe(+II) à partir de la courbe de dosage $e = f(V)$

A SAVOIR REFAIRE : EXERCICE CLASSIQUE !

- ☞ 8. Avec le tableau d'avancement de la qt°3, identifier le couple redox majoritaire dans le bécher pour $0 < V < V_E$. En déduire l'expression de E_{Pt} sur cet intervalle avec la formule de Nernst.
☞ 9. Avec le tableau d'avancement, déterminer le volume versé pour lequel $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$. Montrer que pour ce volume, $E_{Pt} = E^\circ(Fe(+III)/Fe(+II))$.
➲ 10. Utiliser la courbe de dosage pour déterminer la valeur expérimentale de $E^\circ(Fe(+III)/Fe(+II))$. *Analyser le résultat.*
➲ 11. Par une méthode similaire, utiliser la courbe de dosage pour déterminer la valeur expérimentale de $E^\circ(Ce(+IV)/Ce(+III))$. *Analyser le résultat.*

DOC 1 : Masse molaire et potentiels de référence et standard

- Sel de Mohr : $(\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O})$; $M_M = 392,14 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Potentiel de l'électrode au calomel saturée (ECS) : $E(\text{ECS}) = 0,244 \text{ V à } 25 \text{ °C}$
- En milieu sulfurique, les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} et Ce^{4+} forment des « complexes » avec SO_4^{2-} .
Mais on considèrera, pour simplifier, que les couples redox mis en jeu sont : $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

$\text{Fe}(+\text{III}) / \text{Fe}(+\text{II})$	$\text{Ce}(+\text{IV}) / \text{Ce}(+\text{III})$
$E^\circ (\text{V})$	0,68 1,44

DOC 2 : Types d'électrodes redox

Electrode métallique de 1^{ère} espèce

Elle est constituée d'un métal plongeant dans une solution d'un de ses sels solubles : couple $\text{M}^{n+}/\text{M}_{(\text{s})}$. Une telle électrode est directement indicatrice de la concentration des cations métalliques M^{n+} (ex : électrode de cuivre associée au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$, utilisée dans la pile de Daniell).

Electrode métallique de 2^{nde} espèce

Elle est constituée d'un métal recouvert de l'un de ses sels peu soluble (précipité) et plongeant dans une solution contenant l'anion du précipité. Elle permet de fournir une **référence de potentiel**. (ex : électrode au calomel saturé ECS).

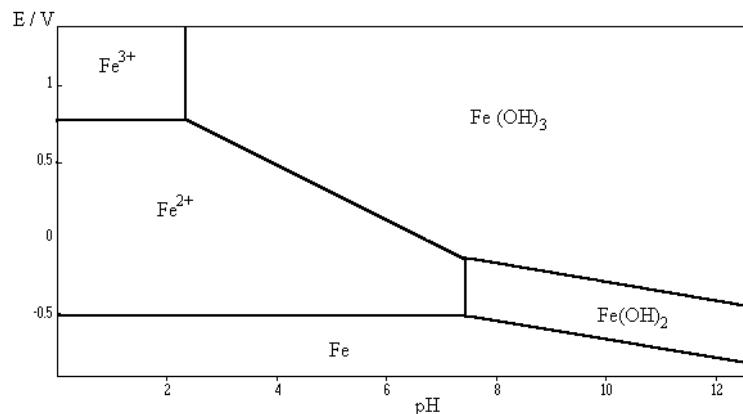
Electrode redox pour laquelle ox et red sont deux espèces dissoutes (3^e espèce)

Le support de l'électrode est un **conducteur inerte chimiquement**, par exemple un métal difficilement oxydable tel le platine ; on utilise également le graphite, plus fragile mais moins onéreux (ex : couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

DOC 3 : Hydroxydes de fer

Diagramme E-pH de l'élément fer

Ce diagramme donne les domaines de prédominance ou d'existence d'espèces associées à l'élément Fer. On constate que pour $\text{pH} > 7$, il y a précipitation de $\text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$ et pour $\text{pH} > 3$, il y a précipitation de $\text{Fe(OH)}_{3(\text{s})}$. Lors du dosage des ions Ce^{4+} par les ions Fe^{2+} , on veut éviter la formation de ces solides, c'est pourquoi on travaille en solution très acide (grâce à l'acide sulfurique, acide fort).



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

NB : Données pour toute la 2^e partie rassemblées p.8 : DOC 4 et 5.

Données sur la verrerie : cf DOC 6 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, cf DOC 4. Commenter.

☞ 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 (cf DOC 5).
- 2 bêchers de prélèvement pour la solution de potasse et la solution d'acide éthanoïque.
- 1 burette de 25 mL.
- Il faut prélever précisément un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution à titrer. On versera le volume prélevé dans un bêcher de 250 mL de forme haute sous la burette. On rajoute de l'eau distillée dans le bêcher 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

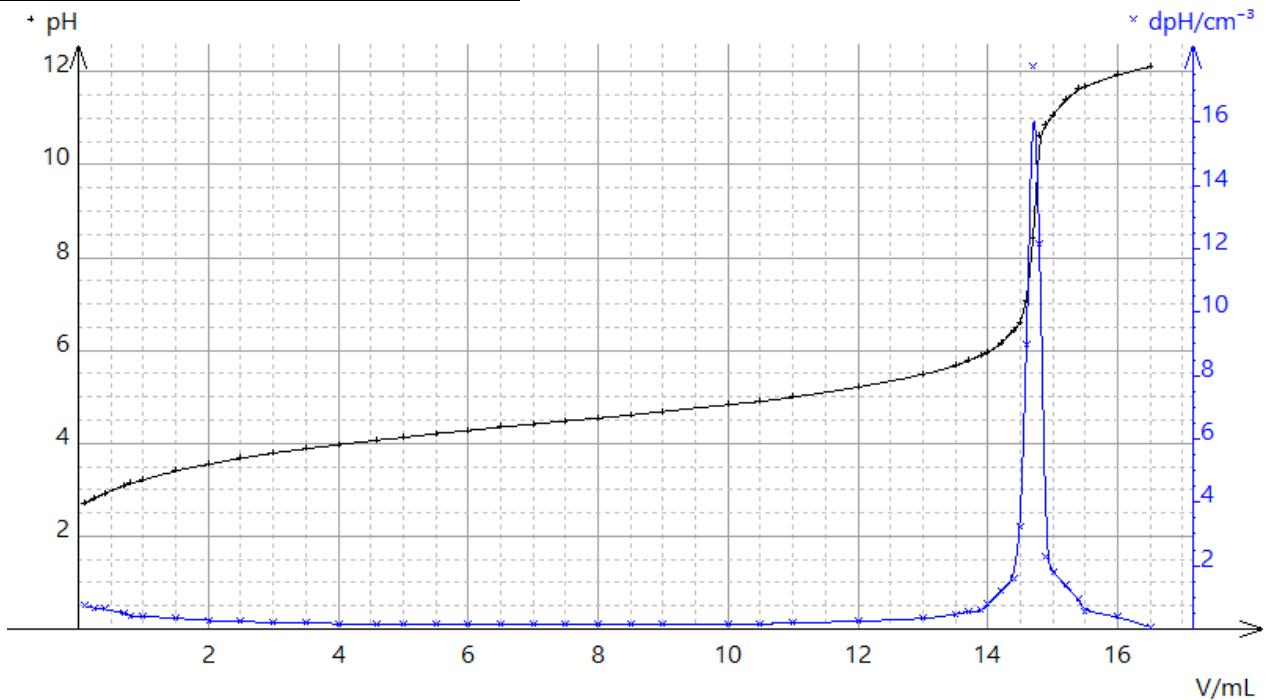


Figure 2 – Courbe de dosage expérimental

☞ 16. A l'aide de la courbe $\text{pH} = f(V)$, déterminer le volume équivalent. Vous expliciterez la méthode utilisée pour l'obtenir.

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

☞ 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.

Données : l'incertitude relative sur la concentration de la solution titrante vaut 1%.

c) Détermination du $\text{p}K_A$ du couple acide éthanoïque / ion éthanoate avec la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$

A SAVOIR REFAIRE : EXERCICE CLASSIQUE !

☞ 18. Rappeler la formule liant pH et $\text{p}K_A$ pour le couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

☞ 19. Avec le tableau d'avancement de la qt°13, déterminer le volume de potasse qu'il faut verser pour que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

☞ 20. Utiliser la courbe de dosage pour déterminer la valeur expérimentale du $\text{p}K_A$ 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 $\text{p}K_A$.

☞ 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.

☞ 22. Déduire du DOC 4 le ou les IC (hélianthine, phénolphtaléine, BBT) que l'on peut utiliser pour repérer l'équivalence de ce dosage.

DOC 4 : Tables thermodynamiques

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

DOC 5 : 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 H_3O^+ dont dérive le 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.

DOC 6 (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 mesurer un **volume contenu précis** (elle est notée **In**, pour Intérieur)
- la verrerie pour mesurer un **volume délivré précis** (elle est notée **Ex**, pour Expurger)



Burette graduée de 25 mL



Pipette jaugée de 20 mL



Fiole jaugée de 50 mL