TP5 – Titrages calorimétrique et pHmétrique
Détermination de constantes thermodynamiques : $\Delta_r H°$ 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 ?

  2e 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 : Mesurer un volume, un pH.	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. 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 Réaliser des dosages par titrage. Titrages directs. Équivalence. Titrages simples. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, indicateurs colorés de fin de titrage. Exploiter des courbes expérimentales de titrage.	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). Proposer ou 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 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 Bilans d'énergie. 1er principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques	Mettre en œuvre une technique de calorimétrie. Déterminer la valeur en eau d'un calorimètre. Estimer les fuites thermiques lors d'expériences réalisées avec un calorimètre. Déterminer une enthalpie standard de réaction.

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 : $\Delta_r H°$ et pK_A.

A faire pour la séance de TP :

Lire entièrement le sujet et répondre aux questions ✎.

1e partie. Enthalpie standard de réaction - Titrage calorimétrique

♦ Données sécurité sur les composés pour la 1e partie :

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	
Acide chlorhydrique	 Peut irriter les voies respiratoires

♦ Données numériques pour la 1e 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 $kJ.mol^{-1}$:

$H_2O_{(l)}$	$HO^-_{(aq)}$	$H^+_{(aq)}$
- 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 $mol.L^{-1}$ 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.

✎➲ 2. Construire un tableau d'avancement décrivant le dosage.

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 $\Delta_r H°$. 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.

✎➲ 3. D'après les hypothèses citées p.2 :

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 :

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

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

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

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.**

<u>2) Mesure préalable de la valeur en eau du calorimètre</u>

<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 $T_{éq}$.
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 capacité thermique C_{calo}. On a alors la relation :

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

✎➲ 4. Montrer que :

$$\left(m_f + \mu\right)\left(T_{éq} - T_f\right) + m_c\left(T_{éq} - T_c\right) = 0$$

✋ Mise en œuvre :

· **Peser** le calorimètre et le barreau aimanté qu'il contient. Noter la masse $\boldsymbol{m_0}$.

· Avec un bécher, **prélever** une masse d'eau froide (du robinet), notée eau_f, m_f ≈ 90 g. Introduire eau_f dans le calorimètre. **Peser** l'ensemble et relever la masse exacte : $\boldsymbol{m_0 + m_f}$.

· 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 $\boldsymbol{T_f}$ 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 ≈ 40 g. Laisser l'erlenmeyer et son contenu dans le bain pour que l'ensemble soit à la température T_c. **Mesurer** la température $\boldsymbol{T_c}$ 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 $\boldsymbol{T_{éq}}$.

· **Peser** le calorimètre et son contenu et relever la masse exacte : $\boldsymbol{m_0 + m_f + m_c}$.

➲ 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.

✎➲ 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 pendant 20 min**. 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 $\boldsymbol{T_a}$.

· Lancer l'acquisition. Relever la température $\boldsymbol{T_0}$ avant le 1er ajout de soude.

· *Avec la verrerie adaptée,* prélever **10,0 mL de soude**. A la date $\boldsymbol{t_1}$ (≈ 1 min), à relever, verser la soude dans le calorimètre et noter une 1e 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.

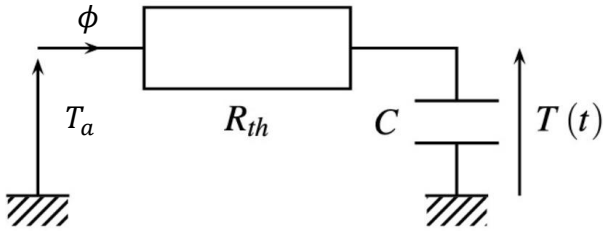
✋ Après validation, enregistrer le fichier et imprimer la courbe de coordonnées appropriées pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction de titrage.

➲ 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}

✎➲ 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 :

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

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 $t = 0$.

➲ 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}).*

➲ 11. A l'aide de la courbe $T(t)$, estimer la durée Δt de la réaction entre l'acide et 10,0 mL de soude. 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.

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

Données pour la 2e partie :

♦ Tables de constantes d'acidité

	Acide éthanoïque / Ion éthanoate	Hélianthine (rouge/jaune)	BBT (jaune/bleu)	Phénolphtaléine (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 H_3O^+ 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 $C_b = 0{,}20$ 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.

✎➲ 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

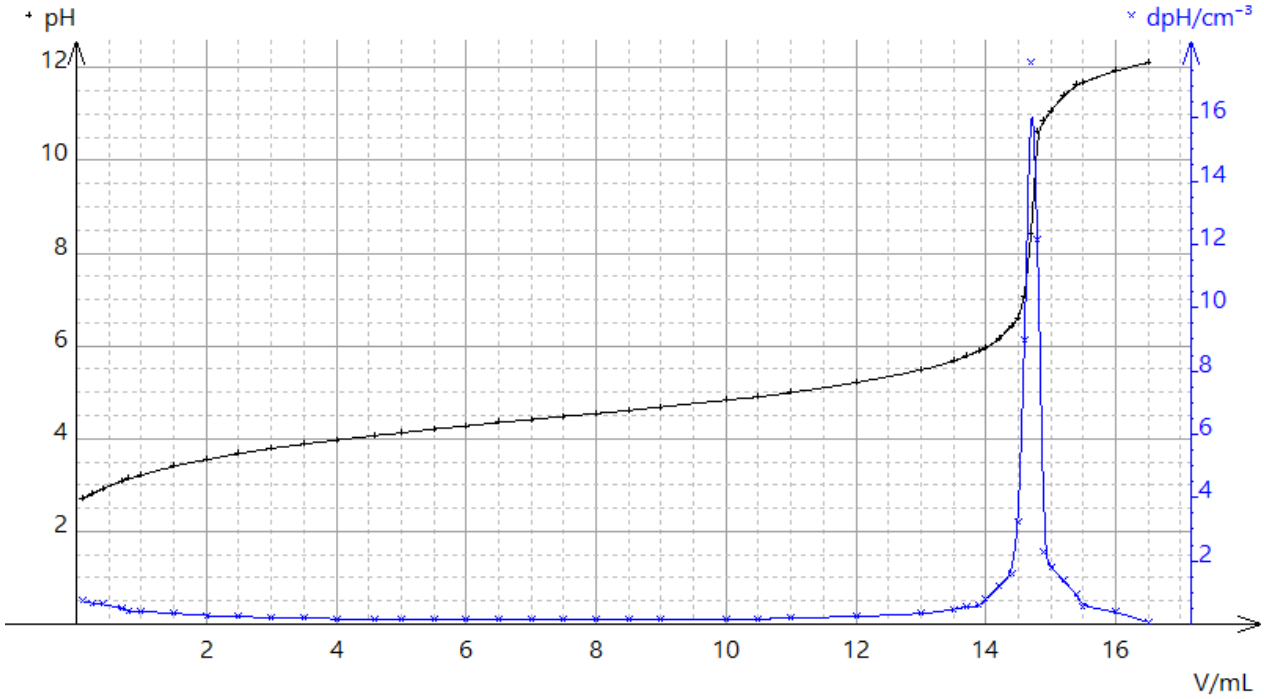


Figure 2 – Courbe de dosage expérimental

➲ 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

➲ 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 !

➲ 18. Rappeler la formule liant pH et pK_A pour le couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

➲ 19. Avec le tableau d'avancement de la qt°13, déterminer le volume de soude qu'il faut verser pour que $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$.

➲ 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.

➲ 22. Connaissant les pK_A de l'hélianthine, de la phénolphtaléine et du BBT, en déduire le ou les IC que l'on peut utiliser pour repérer l'équivalence de ce dosage.

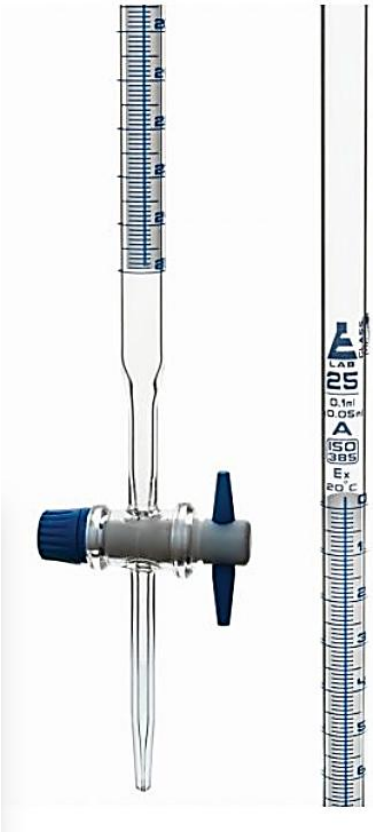
🗎 DOC (commun aux 2 parties) : Verrerie (type, précision)

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)



Burette graduée de 25 mL



Pipette jaugée de 20 mL



Fiole jaugée de 50 mL