

TP n°10

Titration suivie par potentiométrie

I - Généralités sur les titrages

Qu'est-ce qu'un titrage ?

Soit un soluté A présent dans une solution aqueuse (S_0) que l'on a placée dans un becher ou un erlenmeyer.

Le **titrage** de A est une méthode ayant pour but de **déterminer la quantité de matière n_A de A** contenue dans la solution (S_0). Cette méthode est basée sur l'introduction d'une solution d'un réactif B, le **réactif titrant**, dans le but de le faire réagir avec A.

Un titrage est souvent mis en œuvre dans le cadre du **dosage d'une solution**, c'est-à-dire que le but est de déterminer la **concentration C_A** de A dans une solution (S) que l'on doit analyser.

Dans ce cas, on doit prélever un volume V_0 de solution à doser avec une grande précision, au moyen d'une pipette jaugée ou graduée. Après le titrage et la détermination de la quantité de matière n_A dans ce prélèvement (S_0), on déduit la concentration C_A de la solution (S) par : $C_A = \frac{n_A}{V_0}$.

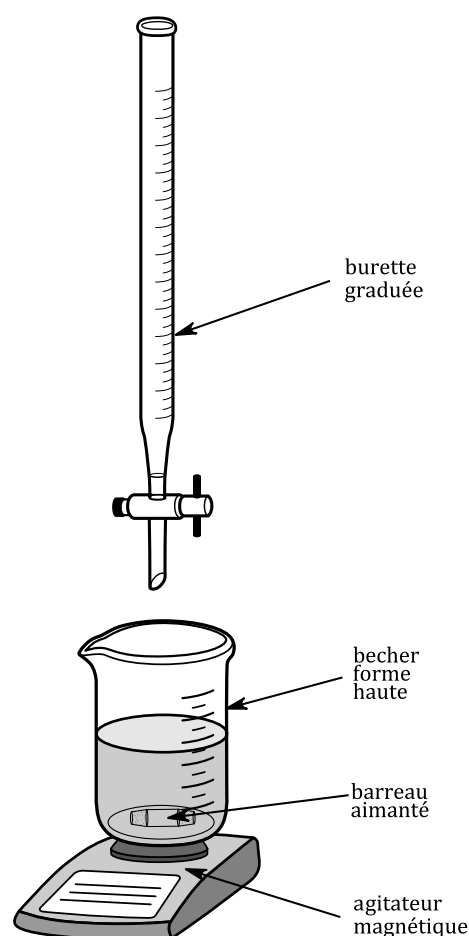
Le choix du volume V_0 à prélever se fait en fonctions de différentes considérations : limitation des quantités de réactifs et de rejets, optimisation de la précision, aussi bien pour la pipette servant à prélever le volume V_0 , que pour la *descente de burette* à l'équivalence, qui doit être suffisamment grande pour limiter l'erreur relative de mesure du volume à l'équivalence V_E .

Mode opératoire commun à tous les titrages :

1. Placer la solution (S_0) à titrer dans un becher, de préférence forme haute, ou dans un erlenmeyer. Introduire un barreau aimanté.
2. En fonction de la méthode de suivi utilisée, placer les électrodes appropriées, ou la cellule de conductimétrie, ou quelques gouttes d'indicateur coloré.
3. Remplir la burette graduée de réactif titrant en la plaçant au-dessus d'un becher « poubelle ». Ajuster le zéro avec précision.
4. Procéder au titrage, sous agitation permanente, en ajoutant progressivement le réactif titrant (volume V variable).

Rappel : S'il est nécessaire de prendre des points très resserrés au voisinage de l'équivalence (saut de potentiel ou de pH à affiner, virage d'un indicateur à repérer à la goutte près...), on a besoin de connaître l'ordre de grandeur du volume à l'équivalence ; il peut être alors nécessaire de réaliser un premier titrage « rapide ».

Remarque, variante : pour des raisons pratiques, liées à la méthode de détection de l'équivalence, on peut être amené à placer la solution titrée contenant A dans la burette et la solution contenant le réactif titrant B dans le becher. Ceci ne change pas la réaction support de titrage ni les proportions à l'équivalence (en adaptant les notations).



Réaction support de titrage et équivalence

La réaction chimique qui se produit entre le réactif titré A et le réactif titrant B s'appelle la **réaction support de titrage**.

Pour donner lieu à un titrage précis, la transformation modélisée par la réaction support de titrage est idéalement :

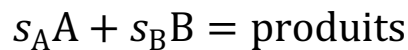
- **quantitative**, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre est très grande devant 1 ($K^\circ > 10^4$ est un bon ordre d'idée en général) ;
- **quasi-instantanée**.

On appelle **équivalence** du titrage le point où le volume de réactif titrant versé est tel que les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support de titrage.

Soient A le constituant à titrer, n_A sa quantité à déterminer.

Soient B le réactif titrant, C sa concentration dans la solution titrante.

Si la réaction de titrage s'écrit :



...alors le volume $V = V_E$ de réactif titrant versé à l'équivalence (ou **volume équivalent**) est tel que, par **définition** :

$$\frac{n_A}{s_A} = \frac{C V_E}{s_B}$$

Le titrage repose donc sur la détermination de V_E la plus précise possible, afin d'en déduire la quantité n_A de A dans le prélèvement par : $n_A = \frac{s_A}{s_B} \times C V_E$.

Pour accéder à V_E , il existe différentes méthodes :

- l'utilisation d'un indicateur coloré, qui vire à la fin de la réaction support de titrage ;
- la pH-métrie ;
- la conductimétrie ;
- la potentiométrie...

Incertitude du titrage :

Comme tout résultat expérimental, la valeur de la quantité n_A ainsi déterminée est soumise à des facteurs de variabilités.

L'incertitude d'un titrage peut être estimée de deux manières :

a) par une **étude statistique** basée sur l'ensemble des résultats des binômes d'une classe (évaluation d'incertitude de **type A**) ;

b) par une **évaluation par chaque binôme** de l'incertitude de chacune des mesures intervenant dans le titrage (concentration de la solution titrante fournie, lecture des volumes à la burette, repérage de l'équivalence, ...) et en combinant ces incertitudes (évaluation d'incertitude de **type B**).

La combinaison des incertitudes peut s'évaluer :

- soit par des simulation numériques de variabilités (méthodes de Monte Carlo) ;
- soit par des formules approchées, dites « formules de composition des incertitudes ». Par exemple, dans le cadre d'un dosage, la concentration C_A est calculée à partir de la concentration C du titrant, du volume V_0 de solution prélevée et de la valeur de V_E estimée par la relation $C_A = \frac{s_A}{s_B} \times \frac{C V_E}{V_0}$; la formule

de composition approchée est alors : $\frac{u(C_A)}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2}$

II - Application : titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

On dispose des réactifs suivants :

- deux solutions à titrer de sel de Mohr $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2$, de concentrations inconnues, à déterminer, que l'on notera C_1 et C_2 ;
- une solution titrante de sulfate cérique $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, de concentration $C = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- un ensemble d'indicateurs colorés redox.



Sécurité :

Les ions Ce^{4+} sont des oxydants puissants. Ils sont corrosifs pour la peau et surtout les yeux. Le port des lunettes de sécurité est obligatoire durant tout le titrage.

N.B. Comme il s'agit du premier titrage réalisé cette année, le mode opératoire détaillé vous est donné ci-dessous. Ce ne sera plus le cas lors des titrages ultérieurs !

a) Titrage 1, suivi par potentiométrie, détermination de C_1

- ❑ Prélever précisément $V_0 = 25 \text{ mL}$ de la solution de sel de Mohr, et les introduire dans un becher forme haute. Noter la tolérance de la pipette utilisée et en déduire l'incertitude $u(V_0)$ du volume prélevé.
- ❑ Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro. Noter la tolérance de la burette et en déduire l'incertitude $u(V)$ de chaque mesure de volume que l'on va réaliser.
- ❑ Introduire un barreau aimanté dans le becher (en inclinant celui-ci). Placer le becher sur un agitateur magnétique.
- ❑ Construire la pile nécessaire au suivi du titrage par potentiométrie. Noter sa tension à vide.
- ❑ Ajouter progressivement le réactif titrant, millilitre par millilitre, en relevant soigneusement le volume versé et la tension à vide de la pile après chaque ajout. Resserrer les mesures au voisinage de la valeur de V_{E1} , c'est-à-dire lorsqu'un saut de potentiel semble s'amorcer. Le but est d'encadrer le saut de potentiel le plus étroitement possible (valeurs V_- et V_+ espacées de $0,2 \text{ mL}$ si possible).
- ❑ Continuer l'ajout jusqu'à environ $2,2 \times V_{E1}$. On pourra espacer davantage les mesures lorsque le saut de potentiel est nettement franchi.
- ❑ À la fin du titrage, récupérer le barreau d'agitation à l'aide d'une tige aimantée, puis verser le contenu du becher dans le bidon de récupération. Rincer le becher et le barreau aimanté à l'eau distillée. Rincer et sécher les électrodes et les ranger.
- ❑ Tracé du graphe : entrer votre tableau de valeurs ($V; E$) dans le tableur LibreOffice_Calc ; placer les points correspondants sur un graphe ; ajouter un titre, veiller à ce que les grandeurs portées sur les axes, leurs unités et les graduations soient lisibles ; imprimer ce graphe (joindre un exemplaire à la fiche compte-rendu).
- ❑ Compléter la fiche compte-rendu afin de déterminer la valeur de la concentration C_1 , assortie de son incertitude $u(C_1)$, puis de choisir l'indicateur coloré adapté pour ce titrage.

b) Titrage 2, suivi par colorimétrie, détermination de C_2

L'objectif de ce titrage est de déterminer rapidement et précisément la valeur de la concentration C_2 , en utilisant uniquement le virage de l'indicateur coloré que l'on a choisi à la suite de l'étude précédente.

- ❑ Procéder de la même manière que pour le titrage précédent, mais en ajoutant quelques gouttes d'indicateur coloré redox approprié au début du titrage. On ne suivra pas le titrage par potentiométrie, mais uniquement en repérant le virage de l'indicateur entre les volumes V_- et V_+ les plus proches possible.
- ❑ Compléter la fiche compte-rendu afin de déterminer la valeur de la concentration C_2 , assortie de son incertitude $u(C_2)$.

Grille d'évaluation TP n°10

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Identifier l'objectif d'un titrage Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole Rechercher les informations sur le matériel et les réactifs utilisés				
Analyser	Proposer une stratégie pour réaliser un dosage et proposer un modèle associé (réaction support de titrage) Justifier un protocole de titrage, une méthode de suivi				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole de titrage Mesurer le potentiel d'une solution par potentiométrie à intensité nulle Effectuer une représentation graphique à partir de données expérimentales				
Valider	Exploiter des observations, des mesures, en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes Confronter ses résultats à ceux d'autres binômes ou à des données de la littérature Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle				
Communiquer	Présenter ses résultats en s'appuyant sur des graphes Écrire le résultat d'une mesure ou d'une détermination avec un nombre adapté de chiffres significatifs, une incertitude associée et une unité				

Capacités spécifiques	
<i>mesures et incertitudes</i>	
Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Identifier et estimer les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie du laboratoire (pipette, burette) Évaluer une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A) Évaluer une incertitude-type de type B par composition des incertitudes-type, dans le cas d'un produit ou d'un quotient Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée Comparer deux valeurs dont les incertitudes-type sont connues à l'aide de leur écart normalisé	
<i>réalisation et exploitation d'un titrage</i>	
Identifier et exploiter la réaction support de titrage Définir et repérer l'équivalence d'un titrage Recenser les espèces présentes et leur évolution dans le milieu au cours d'un titrage Justifier l'allure d'une courbe de suivi de titrage en potentiométrie Choisir ou justifier l'utilisation d'un indicateur coloré de fin de titrage Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique (potentiel standard) Exploiter un titrage pour en déduire la quantité ou le titre d'une espèce dosée	

Note :	
---------------	--

NOMS :

Exploitation des résultats des titrages du sel de Mohr

Titration 1

- 1) En analysant votre graphe $E = f(V)$, déterminer les valeurs de volumes encadrant l'équivalence :

$$V_- = \qquad \qquad \qquad V_+ =$$

En déduire le volume V_{E1} retenu : $V_{E1} =$

Indiquer la précision de votre détermination (demi-largeur de l'intervalle) : $P =$

En déduire l'incertitude-type correspondante : $u_p(V_{E1}) =$

Rappeler la valeur de l'incertitude de lecture des volumes à la burette : $u_b(V_{E1}) =$

En déduire votre incertitude $u(V_{E1})$:

Conclusion : $V_{E1} = (\quad \pm \quad) \text{mL}$

- 2) Rappeler l'expression littérale permettant de calculer la concentration C_1 à partir des valeurs expérimentales V_0 , V_{E1} et C (concentration de la solution titrante) et faire l'application numérique :

$$C_1 =$$

Rappeler les valeurs d'incertitude des grandeurs utilisées pour ce calcul :

$$u(V_0) = \qquad \qquad ; u(V_{E1}) = \qquad \qquad ; u(C) =$$

En déduire, grâce à la formule approchée de composition des incertitudes, l'incertitude de la valeur de C_1 que vous avez déterminée :

$$u(C_1) =$$

Conclusion : $C_1 = (\quad \pm \quad) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 3) Donner le résultat du binôme voisin du vôtre : $C_1' = (\quad \pm \quad) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Déterminer si votre résultat et celui de ce binôme voisin sont compatibles ou non.

- 4) En utilisant le tableau ci-dessous, placer la zone de virage (environ 0,06 V de part et d'autre de E°) de chaque indicateur sur votre graphe.

En déduire l'indicateur coloré adapté pour ce titrage :

Justifier :

Indicateur	Couleur Ox	Couleur Red	$E^\circ(\text{Ox/Red})$
bleu de méthylène	bleu	incolore	0,53
diphénylamine	violet	incolore	0,76
orthophénantroline ferreuse (ferroïne)	bleu	rouge	1,06

- 5) Reproduire l'allure du graphe des quantités de matière des quatre réactants de la réaction support de titrage en fonction du volume V versé :

En déduire en quels points de votre graphe $E = f(V)$ on peut mesurer :

- le potentiel standard E°_1 du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

à $V =$

valeur trouvée : $E^\circ_1 = (\quad \pm \quad)V$

comparer à la valeur de la littérature : $E^\circ_1 = +0,77 V$

- le potentiel standard E°_2 du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

à $V =$

valeur trouvée : $E^\circ_2 = (\quad \pm \quad)V$

comparer à la valeur de la littérature : $E^\circ_2 = +1,44 V$

NOMS :

Exploitation des résultats des titrages du sel de Mohr

Titration 2

- 1) D'après le changement de couleur observé lors du titrage, déterminer les valeurs de volumes encadrant l'équivalence :

$$V_- = \qquad \qquad \qquad V_+ =$$

En déduire le volume V_{E2} retenu : $V_E =$

Indiquer la précision de votre détermination (demi-largeur de l'intervalle) : $P =$

En déduire l'incertitude-type correspondante : $u_p(V_{E2}) =$

Rappeler la valeur de l'incertitude de lecture des volumes à la burette : $u_b(V_{E2}) =$

En déduire votre incertitude $u(V_{E2})$:

Conclusion : $V_{E2} = (\quad \pm \quad) \text{mL}$

- 2) Rappeler l'expression littérale permettant de calculer la concentration C_2 à partir des valeurs expérimentales V_0 , V_{E2} et C (concentration de la solution titrante) et faire l'application numérique :

$$C_2 =$$

Rappeler les valeurs d'incertitude des grandeurs utilisées pour ce calcul :

$$u(V_0) = \qquad \qquad ; u(V_{E2}) = \qquad \qquad ; u(C) =$$

En déduire, grâce à la formule approchée de composition des incertitudes, l'incertitude de la valeur de C_2 que vous avez déterminée :

$$u(C_2) =$$

Conclusion : $C_2 = (\quad \pm \quad) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

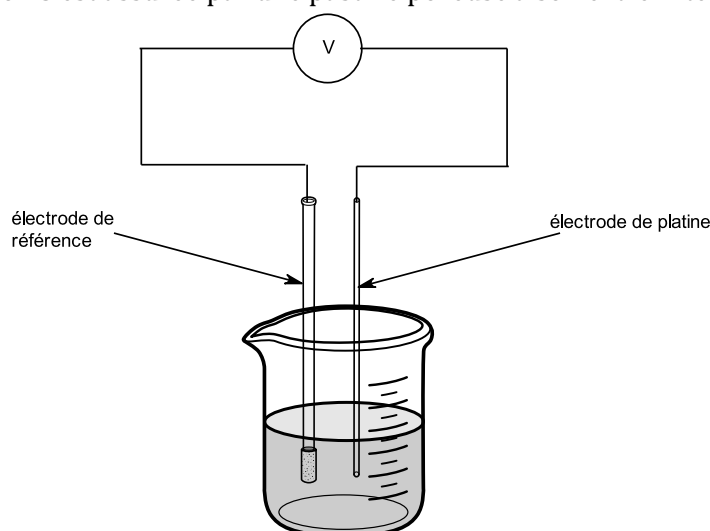
N.B. Votre compte-rendu doit comporter trois feuilles agrafées : les deux fiches « exploitation des résultats des titrages du sel de Mohr » et le graphe $E = f(V)$ imprimé à partir de LibreOffice_Calc.

FICHE : La potentiométrie (à intensité nulle)

Définition : la potentiométrie est une méthode d'analyse de solutions basée sur la mesure de la tension à vide d'une pile

Schéma du montage :

Le plus fréquemment, on place dans la solution S dont on veut mesurer le potentiel un **fil de platine**. L'autre électrode est une **électrode de référence** (voir par exemple la fiche « l'électrode de référence au calomel ») : elle contient une solution interne avec présence d'un couple Ox/Red, et la jonction électrolytique avec la solution S est assurée par une pastille poreuse à son extrémité. Le montage est :



Remarque : dans certains cas, on peut introduire un autre métal que le platine. Par exemple, dans une solution contenant des ions Ag^+ , on peut introduire un fil d'argent pour constituer le couple Ag^+/Ag . On parle alors d'*électrode indicatrice* des ions Ag^+ , car son potentiel suit la loi : $E = E^\circ + e^\circ \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}$.

Grandeur mesurée avec ce montage :

$$E_{\text{pile}} = E - E_{\text{ref}}$$

Pour en déduire la valeur du potentiel de la solution E en référence à l'ESH, on recherche la valeur de E_{ref} dans le manuel de l'électrode de référence, et on effectue :

$$E = E_{\text{pile}} + E_{\text{ref}}$$

Précision de la mesure : elle dépend beaucoup de la qualité des électrodes utilisées, mais on estime usuellement : $u(E) \approx 5 \text{ mV}$ (c'est pourquoi on donne souvent les potentiels avec comme dernier chiffre significatif le chiffre des dixièmes de mV).

Utilisation

Le potentiel d'électrode E est liée aux concentrations des couples (rapides) présents via la **loi de Nernst**.

On pourrait ainsi penser retrouver la valeur des concentrations à partir de la mesure de E . Par exemple, pour l'électrode indicatrice des ions Ag^+ , on peut a priori déduire la concentration des ions Ag^+ de la valeur de E en calculant : $[\text{Ag}^+] = c^\circ \cdot 10^{\frac{E-E^\circ}{e^\circ}}$. Cependant, étant donnée l'incertitude de mesure $u(E) \approx 5 \text{ mV}$ et la puissance de 10... une évaluation d'incertitude montre que $[\text{Ag}^+]$ calculée ainsi n'est fiable qu'avec une précision de l'ordre de 10%... ($\frac{u([\text{Ag}^+])}{[\text{Ag}^+]} \approx 0,10$). **La potentiométrie ne peut donc pas servir à mesurer précisément une concentration.**

En revanche, elle est utile pour mesurer **l'ordre de grandeur** des concentrations.

En particulier, une variation notable de E (**saut de potentiel**) révèle un changement d'ordre de grandeur d'une concentration, ce qui permet notamment de **détecter l'équivalence lors d'un titrage**.

FICHE : L'électrode de référence au calomel ou... « électrode au calomel saturée » (ECS)

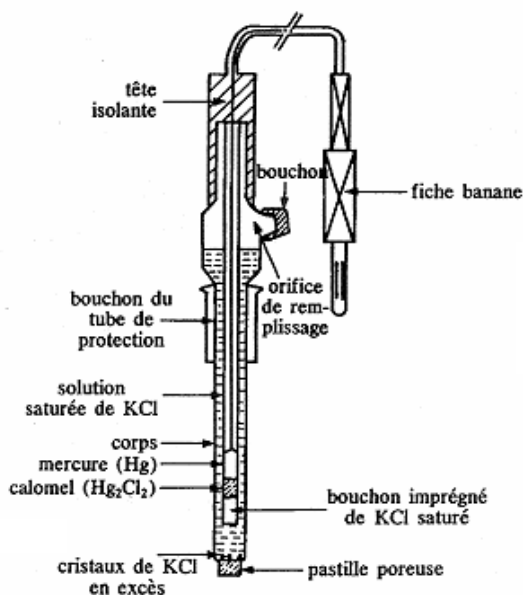


Schéma détaillé

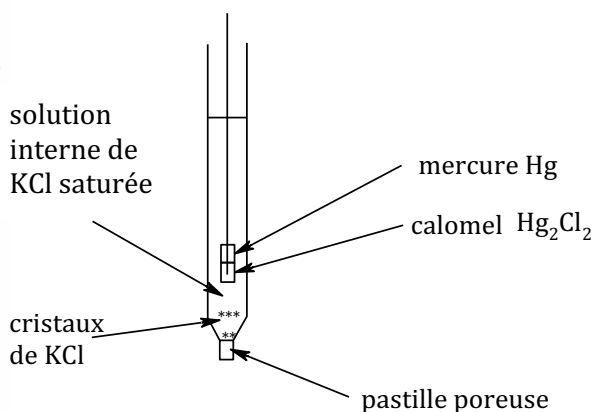


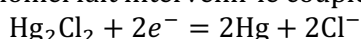
Schéma simplifié



La solution interne est une solution saturée en chlorure de potassium KCl. La solubilité de KCl est de $s \approx 3,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-]$.

Le **calomel**, ou chlorure mercureux, de formule Hg_2Cl_2 , est un sel grisâtre, extrêmement peu soluble dans l'eau (produit de solubilité $K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-17,9}$). Comme la solution interne contient une concentration en Cl^- très élevée à cause de KCl, on en déduit qu'il ne peut y avoir qu'une concentration infime en ions Hg_2^{2+} dissous, inférieure à $10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'électrode de référence au calomel fait intervenir le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (Hg^+/Hg^0) :



D'où le potentiel d'électrode, par application de la formule de Nernst :

$$E_{\text{ECS}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

L'activité des ions Cl^- est maintenue **constante** dans la solution interne car il s'agit d'une solution saturée en chlorure de potassium.

On en déduit que E_{ECS} a une valeur constante (0,245 V à 25°C par rapport à l'ESH) : c'est une électrode de référence.

Précautions d'emploi :

- S'assurer que la solution interne est bien saturée en KCl : présence de cristaux. En effet, lorsqu'on plonge l'électrode dans une solution aqueuse, il se produit une lente diffusion des ions K^+ et Cl^- au travers de la pastille poreuse ; cette perte d'ions doit être rigoureusement compensée par la dissolution des cristaux présents en excès, ce qui maintient constante la concentration interne des ions et donc le potentiel d'électrode.

N.B. Lorsque l'électrode n'est pas utilisée, on la conserve dans une solution de KCl saturée. Cela permet de maintenir hydratée la pastille poreuse tout en évitant tout problème de diffusion ;

- L'électrode ne doit jamais débiter, c'est-à-dire ne doit jamais faire partie d'une pile en fonctionnement : on ne l'utilise qu'en potentiométrie à **intensité nulle** ;
- Ne jamais introduire l'électrode dans une solution contenant des ions pouvant précipiter avec K^+ ou Cl^- (par exemple, ions Ag^+) ; intercaler dans ce cas une allonge de protection.