

# TP n°11

## Titration suivie par potentiométrie

### I - Généralités sur les titrages

#### Qu'est-ce qu'un titrage ?

Soit une espèce A dissoute dans une solution initialement placée dans un bécher.

Le **titrage** de A est une méthode ayant pour but de **déterminer la quantité de matière  $n_A$  de A** contenue dans un becher. 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 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, on déduit la concentration  $C_A$  de la solution par :  $C_A = \frac{n_A}{V_0}$ .

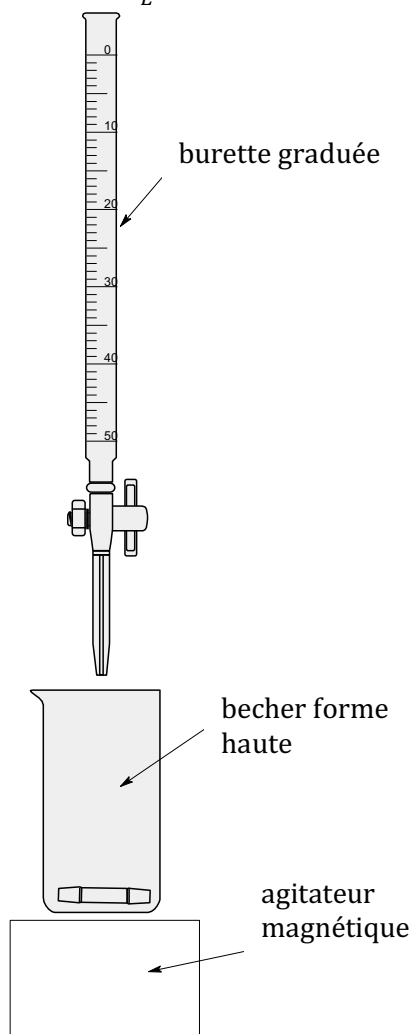
Le choix du volume  $V_0$  à prélever se fait en fonctions de différentes considérations : limitation des quantités de réactifs et de rejets, optimisation de la précision, aussi bien pour la pipette servant à prélever le volume  $V_0$ , que pour la *descente de burette* à l'équivalence, qui doit être 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 à titrer dans un becher, de préférence forme haute. Introduire un barreau aimanté dans le becher.
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* : 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 relation à l'équivalence qui suit.



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 réaction support de titrage est idéalement :

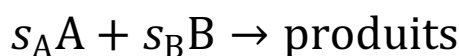
- **quantitative**, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre est très grande devant 1 ( $K^\circ > 10^4$  est un bon ordre d'idée en général) ;
- **quasi-instantanée**.

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 :

- par une **étude statistique** basée sur l'ensemble des résultats de tous les binômes d'une classe (incertitude de **type A**)

- par une **évaluation par chaque binôme** de l'incertitude de chacune des mesures intervenant dans le titrage et en combinant ces incertitudes par une formule de propagation (incertitude de **type B**).

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  $C_A = \frac{s_A}{s_B} \times \frac{C V_E}{V_0}$ , on admet qu'on peut utiliser la formule de propagation des incertitudes des produits et quotients suivante :

$$\frac{\delta C_A}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{\delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_E}{V_E}\right)^2}$$

## II - Application : titrage de $\text{Fe}^{2+}$ par $\text{Ce}^{4+}$

On dispose :

- de 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  $C_2$  ;
- d'une solution titrante de sulfate cérique  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , de concentration  $C = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- d'un indicateur coloré redox : l'orthophénantroline ferreuse.



### Sécurité :

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

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

- ❑ Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro.
- ❑ Prélever précisément  $V_0 = 30,0 \text{ mL}$  de la solution de sel de Mohr, et les introduire dans un becher forme haute. Ajouter deux gouttes de solution d'orthophénantroline ferreuse. Placer un barreau aimanté.
- ❑ Disposer le becher sur un agitateur magnétique. Construire la pile nécessaire au suivi du titrage par potentiométrie.
- ❑ Ajouter progressivement le réactif titrant, millilitre par millilitre, en relevant 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.  
*Noter la couleur de l'indicateur coloré tout au long du titrage, ce qui permettra de préparer son utilisation lors du deuxième titrage.*
- ❑ Continuer l'ajout jusqu'à environ  $2,2V_E$ . 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 à l'eau distillée, ainsi que les électrodes et les ranger.

### 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  $C_2$ .

- ❑ Remplir la burette de solution titrante et ajuster le zéro.
- ❑ Prélever précisément  $V_0 = 30,0 \text{ mL}$  de la solution de sel de Mohr, et les introduire dans un becher. Ajouter quelques gouttes de solution d'orthophénantroline ferreuse. Placer un barreau aimanté et disposer le becher sur un agitateur magnétique.
- ❑ Ajouter progressivement le réactif titrant. On pourra être rapide au début, puis ralentir lorsqu'un changement de couleur semble s'amorcer. Le virage de l'indicateur doit être déterminé le plus précisément possible.
- ❑ Récupérer le barreau d'agitation à l'aide d'une tige aimantée, puis verser le contenu du becher dans le bidon de récupération prévu. Rincer le becher à l'eau distillée.

## Questions

### a) Titrage 1, volume équivalent $V_{E1}$ , détermination de $C_1$

- 1) Écrire l'équation de la réaction support de titrage. Réaliser un tableau d'avancement littéral, en distinguant bien le cas  $V < V_E$  et  $V > V_E$ , sachant que la réaction support de titrage est presque toujours quasi-totale.
- 2) Dessiner le montage électrique que vous avez réalisé pour mesurer le potentiel de votre solution.
- 3) En utilisant le logiciel Regressi, tracer la courbe  $E = f(V)$ , où  $E$  est le potentiel mesuré pour votre solution aqueuse par rapport à l'ESH (on rappelle  $E_{ref} = 0,24$  V pour l'ECS).
- 4) Utiliser la fonction « dériver » pour déterminer avec précision le volume de fin de réaction (approximation expérimentale de  $V_{E1}$ ). Sur papier millimétré, on peut utiliser la méthode dite « des tangentes parallèles » pour estimer  $V_{E1}$ .  
Présenter le résultat de  $V_{E1}$  avec son incertitude estimée.
- 5) En déduire la valeur de la concentration  $C_1$  recherchée. Présenter le résultat associé de son incertitude (de type B). Collecter les résultats de tous les binômes, en déduire une autre évaluation de la concentration  $C_1$  et son incertitude (de type A).
- 6) D'après le bilan de matière, en quels points de votre graphe  $E = f(V)$  peut-on mesurer  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ , qui sont les potentiels standard des couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  respectivement ? Indiquer les valeurs trouvées associées de leur incertitude.
- 7) D'après le tableau ci-dessous et vos observations, justifier le choix de l'orthophénantroline ferreuse comme indicateur coloré pour ce titrage.

Indicateur	Couleur Ox	Couleur Red	$E^\circ(\text{Ox/Red})$
bleu de méthylène	bleu pâle	incolore	0,52
diphénylamine	violet	incolore	0,76
orthophénantroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,06

### b) Titrage 2, volume équivalent $V_{E2}$ , détermination de $C_2$

- 1) Donner la valeur de  $V_{E2}$  associée de son incertitude estimée.
- 2) En déduire la valeur de  $C_2$  avec son incertitude.

## Grille d'évaluation TP n°11

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>Analyser</b>	Proposer une stratégie pour réaliser un dosage et proposer un modèle associé (réaction support de titrage) Justifier un protocole de titrage				
<b>Réaliser</b>	Mettre en œuvre un protocole de titrage Mesurer le potentiel d'une solution par potentiométrie à intensité nulle Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales				
<b>Valider</b>	Exploiter des observations, des mesures, en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle				
<b>Communiquer</b>	Présenter ses résultats à l'oral en s'appuyant sur des graphes Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
<b>Faire preuve d'initiative</b>	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

<b>Capacités spécifiques</b>
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Évaluer une incertitude-type de type A Évaluer une incertitude élargie de type A associée à un intervalle de confiance à 95% Évaluer une incertitude-type de type B, utiliser une formule fournie de composition des incertitudes Comparer les incertitudes associées à chaque type d'erreur Présenter un résultat par une valeur et son incertitude associée
<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 Exploiter un titrage pour en déduire la quantité ou le titre d'une espèce dosée

<b>Note :</b>	
---------------	--