

Dosage et titration



: à formater et illustrer. Ajouter des liens

Introduction

Le but de cette manipulation est de vous familiariser avec la technique de dosage ou titrage d'acides ou de bases. Pour cela, il est indispensable :

- de connaître l'utilisation de chaque élément de la verrerie mise à votre disposition
- d'être capable de préparer des solutions par pesée ou dilution
- de comprendre le principe des dosages volumétriques
- de pouvoir calculer l'évolution du pH au cours de réactions entre acides et bases
- de savoir utiliser judicieusement les indicateurs

Ces différents points seront donc précisés en premier lieu, avant d'aborder le mode opératoire proprement dit de cette manipulation.

Description et utilisation de la verrerie

On distingue deux grandes catégories :

- Instruments délivrant ou contenant des volumes approximatifs
 - Le *becher* est le récipient classique en chimie, les situations où l'on peut l'employer sont si nombreuses qu'il est inutile de les répertorier. Notons qu'il est utile pour transvaser des solutions ou pour prélever une solution avec une pipette par exemple. Les graduations d'un becher donnent uniquement un ordre de grandeur du volume contenu, elles sont très peu précises !!! (erreur de 10 ou 20 mL possible...)
 - L'*erlenmeyer* est le récipient idéal si on veut éviter les projections de la solution contenue. Ainsi, si on mélange deux liquides très réactifs son utilisation est préférable pour des raisons de sécurité. Son col étroit permet de fixer un bouchon mais il ne permet pas de prélèvement avec une pipette ou de faire passer une sonde de pH-mètre. Comme pour le becher les graduations ne sont pas précises.
 - Le *verre à pied* ou *éprouvette graduée* permet de mesurer avec une précision raisonnable, un volume donné de solution. Au cours de la mesure, l'œil doit être placé au même niveau que la surface du liquide.
- Instruments utilisés en analyse volumétrique et délivrant ou contenant des volumes connus avec précision
 - Le *matras*, *jaugé* ou *fiolle jaugée* comporte un trait de jauge qui permet d'y verser un volume précis de liquide. Elle est généralement utilisée pour préparer des dissolutions de substances solides afin d'obtenir une concentration précise ou pour effectuer une dilution d'une solution déjà préparée.
 - La *burette*, fixée à un statif est utilisée pour délivrer des volumes variables connus avec précision. Elle est munie d'un robinet en verre ou téflon. Le tube est gradué, par exemple 50 ml en dixièmes de mL.

- Les *pipettes* servent à prélever un volume exactement connu de liquide. Elles sont de deux types :
 - Les *pipettes jaugées* possèdent un ou deux traits de jauge et un réservoir central. Elles délivrent des volumes de 1, 5, 10, 25, 50 et 100 mL.
 - les *pipettes graduées* délivrent des volumes variables connus avec précision.

Utilisation de la pipette

Autant que possible, il convient d'utiliser une pipette à un trait pour laquelle l'erreur est plus faible.

- Plonger sa partie inférieure dans le liquide à prélever et aspirer lentement de telle façon que le liquide dépasse de 1 à 2 cm environ le trait de jauge. Eviter que la pipette ne sorte du liquide. La brusque rentrée d'air qui en résulterait pourrait entraîner une projection de liquide dans la bouche. C'est pourquoi d'ailleurs on ne peut en aucun cas prélever en aspirant à la bouche une solution corrosive, solution concentrée d'acide ou de base par exemple. Les propipettes, poires de prélèvements et systèmes apparentés servent à éviter de pipeter avec la bouche.
- L'écoulement du liquide se bloque et se régule par simple pression de l'index au sommet de la pipette. En soulevant l'index, laisser alors s'écouler le liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque soit tangent au trait de jauge (l'œil étant à la hauteur du trait de jauge afin d'éviter l'erreur de parallaxe).
- On dispose ainsi d'un volume exactement connu de solution qu'il suffit dès lors de laisser écouler dans le récipient devant contenir la prise. Ce dernier est incliné par rapport à la pipette placée verticalement et touchant la paroi intérieure. Le fabricant de la pipette tient compte des quelques gouttes qui restent fixées par capillarité à sa base (il ne faut donc absolument pas souffler).
- La pipette sera d'abord rincée 1 à 2 fois avec de l'eau distillée et ensuite avec un peu de la solution à pipeter.
- Eviter de pipeter directement dans un matras contenant une solution de concentration fixée. La solution doit d'abord être versée dans un récipient auxiliaire propre et sec, ceci afin de ne pas risquer de "polluer" la solution.

Utilisation de la burette :

- Utiliser de préférence un entonnoir pour le remplissage
- Rincer la burette à l'eau distillée et ensuite avec un peu de la solution utilisée.
- Lors du remplissage de la burette, dépasser légèrement le trait zéro.
- Laisser écouler l'excédent de liquide afin de remplir le tube effilé au bas de la burette.
- En ayant pris soin d'éliminer les bulles d'air éventuelles, amener alors le bas du ménisque du liquide tangent au trait zéro de la burette.
- La burette est alors prête pour un titrage. La solution qui doit être titrée sera versée de préférence dans un erlenmeyer pouvant encore recevoir la quantité nécessaire au titrage. Lors de celui-ci, laisser s'écouler goutte à goutte le liquide tout en agitant l'erlenmeyer.

Préparation des solutions

A partir d'un composé solide

Soit par exemple à préparer 250 ml d'une solution 0.2 molaire en KOH (hydroxyde de potassium, solide).

- Précisons d'abord ce qu'on entend par une solution n molaire en un produit A : il s'agit d'une solution dont 1 litre contient n mole de A
- Dans le cas qui nous occupe, 1 litre de solution devrait contenir 0.2 mol de KOH
- La masse molaire de KOH vaut 56.106 g/mol.
- Vous vérifierez que pour 250 ml de la solution 0.2 molaire, il faut donc 2.8053 g de KOH.
- C'est donc cette quantité calculée qu'il faudrait en principe peser. Toutefois, il est inutile en général d'essayer d'obtenir exactement cette valeur. Il suffit de peser une quantité voisine de ce poids calculé.
- Il faut donc peser environ 2.8 g, mais avec la meilleure précision possible, en fonction des balances dont vous disposez (si nécessaire, le mode de fonctionnement des balances vous sera exposé au laboratoire).
- Ainsi, supposons que la pesée donne 2.75 g. Le nombre de mole correspondant sera donc 0.04901 (2.75/56.106), et la concentration de la solution sera égale à 0.1961 mole/l.

Après avoir pesé, on procède alors de la manière suivante :

- lacer un entonnoir au-dessus du matras de 250 mL à remplir.
- Y verser le produit.
- Utiliser une pissette d'eau distillée pour faire passer le produit dans le matras.
- Bien rincer de telle sorte que la totalité de la substance pesée soit transférée dans le matras.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à remplir le matras environ aux trois quarts.
- Agiter pour favoriser la dissolution.
- Après dissolution totale, ajouter goutte à goutte de l'eau distillée jusqu'à ce que le bas du ménisque du liquide soit tangent au trait de jauge.
- Boucher le matras et homogénéiser la solution en retournant plusieurs fois.
- Indiquer la nature et la concentration du produit.

A partir d'une solution

Soit par exemple à préparer 100 mL d'une solution 0.025 mol/L en NaOH à partir d'une solution 0.5 mol/L en NaOH.

- Le facteur de dilution est le rapport de la concentration de la solution initiale sur celui de la solution à préparer.
- Celui-ci vaut donc $0.5 / 0.025 = 20$. Autrement dit, il faut diluer 20 fois la solution initiale.
- Comme le volume à préparer est 100 mL, il faut prélever $100/20 = 5$ mL de la solution initiale 0.5 mol/L.
- Cette quantité est prélevée au moyen d'une pipette de 5 mL et versée dans un matras de 100 mL.
- On poursuit alors la procédure indiquée lors de la préparation d'une solution à partir d'un solide.

Principe du titrage volumétrique

C'est une technique d'analyse quantitative qui permet de déterminer la quantité d'une substance nécessaire pour effectuer complètement une réaction chimique donnée. Le titrage consiste à verser à partir d'une burette un volume précis d'une solution dont la concentration est connue dans une

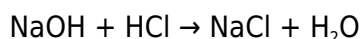
solution contenant la substance à doser, de concentration inconnue. La substance contenue dans le titrant réagit de façon continue avec la substance à analyser. Le point atteint quand on a ajouté suffisamment de titrant pour que la totalité de la substance à analyser réagisse est appelé **point d'équivalence**. On identifie souvent ce point à l'aide du changement de couleur d'un produit chimique appelé indicateur.

Les différentes conditions pour un titrage réussi sont :

- Connaître la réaction exacte qui a lieu entre le titrant et la substance à analyser.
- Le point d'équivalence doit coïncider avec le point de virage de l'indicateur utilisé (celui où il change de couleur).
- Le volume de titrant requis pour atteindre le point d'équivalence doit être mesuré précisément.

Exemple d'un titrage acide-base

Considérons la situation simple du titrage d'une base forte (par exemple 100 mL d'hydroxyde de sodium NaOH à 0.1 mol/L) par un acide fort (une solution d'acide chlorhydrique HCl de même concentration). Cette réaction, dite de neutralisation, s'écrit :



Vous verrez ou avez vu au cours que ces molécules sont en fait sous formes ioniques en solution aqueuse, et que l'évolution de l'acidité (ou de la basicité) peut se calculer aisément sous la forme d'une grandeur appelée pH. Le tableau suivant reprend l'évolution calculée du pH en fonction de la quantité ajoutée de la solution acide.

Nbre mL ajouté de HCl	n OH-	n H3O+	V total (litre)	pH
0	0.01		0.1	13
10	0.009		0.11	12.9
50	0.005		0.15	12.5
90	0.001		0.19	11.7
99	0.0001		0.199	10.7
99.9	0.00001		0.1999	9.7
100	0.0000001	0.0000001	0.2	7
100.1		0.00001	0.2001	4.3
101		0.0001	0.201	3.3
110		0.001	0.20	2.3
150		0.005	0.25	1.7
200		0.01	0.3	1.5

On constate à la lecture de ce tableau que le point d'équivalence est atteint après un ajout de 100 mL de solution acide. En deçà de cette valeur, la solution en cours de titrage est basique (pH > 7) tandis qu'au delà, elle est acide (pH < 7). La variation au voisinage du point d'équivalence est particulièrement abrupte : un ajout de 0.2 mL provoque la variation du pH de 9.7 à 4.3. Cf. le graphe ci-après.

```
<dataplot center points xlabel="Nbre mL ajouté de HCl" xrange=0.0:200.0 ylabel="pH"
yrange=0.0:14.0 800x600> 0 13 10 12.9 50 12.5 90 11.7 99 10.7 99.9 9.7 100 7 100.1 4.3 101 3.3
110 2.3 150 1.7 200 1.5 </dataplot>
```

Choix de l'indicateur

Les indicateurs acido-basiques (connus aussi comme les indicateurs de pH) sont des substances qui changent de couleur avec le pH. Ce sont généralement des acides faibles qui se dissocient légèrement dans l'eau en donnant des ions. Ces couples acide-base sont caractérisés par une valeur dite pKa.

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La solution prendra la couleur de la forme qui prédomine déterminée par le pH de la solution :

- si $\text{pH} < \text{pKa}$ la solution prend la couleur A de la forme acide
- si $\text{pH} > \text{pKa}$ la solution prend la couleur B de la forme basique
- si $\text{pH} = \text{pKa}$ alors on a un mélange des 2 couleurs A et B , c'est la zone de virage de l'indicateur. On considère en général une zone de une à deux unités de pH.

Par exemple, la Phénolphthaléine est un acide faible incolore qui se dissocie dans l'eau en formant un anion fuschia. En milieu acide, la forme dominante est la forme acide incolore, la concentration de la forme basique est trop faible pour que la couleur fuschia soit détectable. A contrario, en milieu basique, la couleur de l'anion devient bien visible.

Liste de quelques indicateurs de pH :

Indicateur	Couleur acide	Couleur base	pKa	domaine de pH
Bleu de Thymol - 1ère zone	rouge	jaune	1.5	1.2 - 2.8
Orange de Méthyle	rouge	jaune	3.7	3.2 - 4.4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4.7	3.8 - 5.4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5.1	4.8 - 6.0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7.0	6.0 - 7.6
Rouge de Phénol	jaune	rouge	7.9	6.8 - 8.4
Bleu de Thymol - 2ème zone	jaune	bleu	8.9	8.0 - 9.6
Phénolphthaléine	incolore	fuschia	9.4	8.2 - 10.0

On voit donc que dans l'exemple du titrage de NaOH par HCl, de nombreux indicateurs conviennent, du vert de Bromocrésol à la phénolphthaléine.

Mode opératoire

A partir de ce qui a été exposé dans les paragraphes précédents, le déroulement d'un titrage acide-base est extrêmement simple. Prenons l'exemple du titrage de 25 mL de NaOH 0.1 mol/L par une solution d'HCl dont la concentration vaut approximativement 0.1 mol/L.

- La solution de NaOH environ 0.1 mole/litre vous sera fournie
- Une solution d'HCl vous sera fournie, ou vous pourrez la préparer par dilution.
- Remplir la burette avec la solution d'HCl et la préparer pour le titrage
- Prélever 25 mL de la solution NaOH et les introduire dans un erlenmeyer ou un becher de 100 ou 250 mL.
- Ajouter 3 ou 4 gouttes de phénolphthaléine
- Ajouter HCl en agitant, jusqu'à décoloration de la phénolphthaléine.

- Noter le volume d'HCl utilisé
- Recommencer éventuellement le titrage
- Calculer la concentration de la solution d'HCl

Propositions de titrations et dosages

Voici quelques propositions :

Dosage d'une solution de composition inconnue de NaOH ou HCl

Le mode opératoire précédent sera très facilement adapté pour réaliser ce dosage.

Dosage de l'acide éthanoïque du vinaigre

Le vinaigre est obtenu par oxydation de liquides alcoolisés (vin, cidre, bière, etc.) par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs enzymatiques (microorganismes). La réaction entre l'éthanol et l'oxygène conduit à l'acide éthanoïque, aussi appelé acide acétique. Vous donnerez les formules de ces différents composés. Le vinaigre sera donc considéré comme une solution aqueuse d'acide acétique. Le degré d'un vinaigre s'exprime par la masse en gramme d'acide acétique pur contenu dans 100 g de ce vinaigre. Exemple : 100 g d'un vinaigre de cidre à 4°C contient 4 g d'acide acétique pur.

- Préparer une solution diluée 10 fois de vinaigre.
- Prélever 25 mL de cette solution.
- Ajouter 3 ou 4 gouttes de phénolphthaléine
- Titrer par NaOH 0.1 ou 0.2 mol/L
- Recommencer éventuellement
- Estimer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre

Dosage de l'aspirine

L'aspirine est l'acide acétylsalicylique. Son pKa vaut 3.5. Sa formule chimique est $C_9H_8O_{16}$.

- Broyer avec un pilon un comprimé d'aspirine à 500 mg.
- Introduire la poudre obtenue dans un erlenmeyer de 250 ml. Entraîner les traces sur le pilon et le mortier avec de l'eau distillée.
- Porter à environ 150 ml.
- Chauffer au bain-marie pour favoriser la dissolution.
- Transvaser dans un matras de 250 ml et porter au trait.
- Préparer une solution 0.02 mole/l en NaOH par dilution à partir d'une solution plus concentrée.
- Choisir un indicateur
- Titrer 50 ml de la solution d'aspirine

Double titrage d'une solution de Na_2CO_3 de titre inconnu

Le carbonate de sodium peut être titré par un acide fort comme HCl. La courbe d'évolution du pH en fonction de l'ajout d'acide montre deux points d'équivalence correspondant à l'ajout du même nombre de mole d'acide, et du double. La phénolphthaléine et le méthyle orange peuvent être successivement utilisés pour le premier et le second point d'équivalence.

On peut se proposer par exemple de déterminer la composition d'une solution inconnue de Na_2CO_3 :

- Prélever 10 ml de la solution "inconnue" et l'introduire dans un erlenmeyer de 100 mL
- Ajouter 3 à 4 gouttes de phénolphthaléine
- Ajouter à la burette une solution HCl 0.1 mol/L jusqu'à décoloration (1ère équivalence)
- Ajouter 3 à 4 gouttes de méthyle orange
- Ajouter encore HCl 0.1 mol/L jusqu'au début du changement de coloration (jaune → orange), correspondant à la 2ème équivalence.
- Déterminer la concentration de la solution initiale de carbonate de sodium.

Dosage de l'acide citrique contenu dans le citron

Le jus de citron contient essentiellement (à plus de 90%) de l'acide citrique. On sait qu'il y en a environ 6% en masse. L'acide citrique est un triacide dont la formule chimique est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. La neutralisation totale est donc réalisée en trois étapes correspondant aux trois couples acide/base (les pKa valent respectivement 3.1, 4.8 et 6.4).

Vous justifierez l'utilisation de phénolphthaléine comme indicateur.

- Recueillir le jus d'un citron.
- Le filtrer et le diluer par un facteur de dilution 20.
- Prélever 25 ml de cette solution.
- Ajouter 3 ou 4 gouttes de phénolphthaléine
- Titrer par NaOH 0.1 ou 0.2 mol/L
- Recommencer éventuellement
- Estimer la concentration en acide citrique du jus de citron.

From:

<https://dvillers.umons.ac.be/wiki/> - **Didier Villers, UMONS - wiki**

Permanent link:

https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:dosage_titration

Last update: **2017/02/03 11:09**

