

## A propos du TP « dosages par suivi pH-métrie » (de réactions de dosages acide-base)

### Introduction

Rappelons ce qui avait été présenté (et qu'il faut relire avec soin) au cours d'une de nos (nombreuses) séances de TP consacrées aux dosages en chimie :

« ... Pour doser une espèce chimique, la deuxième voie :

Considérer, mettre en œuvre et exploiter une **réaction de dosage**

*L'espèce que nous voulons doser, dont nous cherchons à déterminer la concentration, peut réagir avec une autre espèce chimique. Si nous arrivons à suivre la transformation, à détecter quand nous avons fini de consommer notre espèce à doser (le réactif titré), il y aura moyen de dresser des bilans de quantités de matière, de procéder à des calculs simples et de remonter à la concentration cherchée.*

*La réaction chimique considérée est alors logiquement appelée*

*« réaction de dosage ».*

*L'espèce à doser est donc appelée réactif titré, l'espèce que l'on va apporter progressivement est appelée ici réactif titrant.*

*La réaction de dosage... Il faut en trouver une qui convienne :*

- « rapide » ;
- « totale » ;
- « unique ».
- pour laquelle on détecte facilement quand : « ça y est, on a fini... », « ça y est, on a versé pile-poil la quantité de réactif pour consommer toute l'espèce initialement apportée... », « ça y est, on a apporté les réactifs dans les proportions stœchiométriques », ...

*... « ça y est, nous avons atteint l'équivalence de la réaction de dosage »*

*Si les trois premières conditions sont réalisées, il y a toujours moyen de s'arranger pour la détection de l'équivalence. On peut :*

- suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est à dire que l'on verse petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, on saura interpréter cette évolution et en déduire pour quelle quantité de réactif apporté on s'est trouvé à l'équivalence.
- utiliser un indicateur de fin de réaction ; (s'il est coloré c'est sympa)
- etc...

## 1) L'équivalence

Revenons d'abord sur l'équivalence en présentant deux définitions de cette notion tout aussi valables l'une que l'autre :

- A l'équivalence, les réactifs (de la réaction de dosage) ont été apportés dans les proportions stoechiométriques ;
- A l'équivalence, on change de réactif limitant ;

Si les réactifs sont apportés dans les proportions stoechiométriques et que la réaction est totale, cela signifie qu'ils vont être entièrement consommés pour la même valeur de l'avancement  $x_{\max}$ .

Considérons une réaction de dosage  $A + B \rightarrow C$

A est le réactif titré il a été initialement apporté en quantité  $n_A$  inconnue ou plutôt apporté sous la forme d'un volume  $V_A$  de solution de concentration inconnue  $c_A$ .

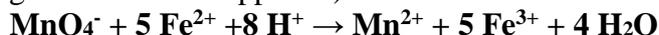
B est le réactif titrant versé progressivement à l'aide d'une burette graduée sous la forme d'une solution de concentration  $c_B$ .

A l'équivalence, on a versé  $n_{BE} = c_B V_{BE}$  mol de B.

A l'équivalence, l'avancement maximal est atteint pour les deux réactifs en même temps, on peut donc écrire :

$$n_A - x_{\max} = 0 \text{ et } n_{BE} - x_{\max} = 0, \text{ soit : } x_{\max} = n_A = n_{BE}, \text{ ce qui mène à : } c_A V_A = c_B V_{BE}$$

Prenons un exemple précis, mais aussi plus quelconque, c'est-à-dire que les deux réactifs ne réagissent pas mole à mole (les proportions stoechiométriques ne correspondront donc pas à des quantités égales de réactifs apportés) :



**Initial**             $n_1$          $n_2$     *excès*    **0**        **0**    *solvant*

**En cours**         $n_1 - x$      $n_2 - 5x$     *excès*    **x**        **5x**

On voit donc que lorsqu'une mole de permanganate réagit, c'est avec 5 mol d'ions fer.

De nouveau, à l'équivalence, les deux réactifs ont été apportés dans les proportions stoechiométriques et ont totalement réagi l'un avec l'autre. On a donc :

$$n_1 - x_{\max} = 0 = n_2 - 5x_{\max}$$

$$x_{\max} = n_1 = \frac{n_2}{5}$$

Autrement dit, dans le cas où l'on dose  $V_{Fe^{2+}}$  mL d'une solution d'ions  $Fe^{2+}$  de concentration  $c_{Fe^{2+}}$  inconnue par une solution de permanganate de concentration  $c_{MnO_4^-}$  :

$$\frac{c_{Fe^{2+}} \times V_{Fe^{2+}}}{5} = c_{MnO_4^-} \times V_E \quad (V_E \text{ étant le volume versé à l'équivalence})$$

Remarques :

- A l'équivalence, dans la mesure où la réaction de dosage peut être considérée comme totale, il n'y a plus aucun des deux réactifs présents dans le milieu. C'est pour cela qu'il ne faut pas dire qu'à l'équivalence les réactifs « **sont** dans les proportions stoechiométriques », mais « **ont été apportés** dans les proportions stoechiométriques »
- On ne dit pas non plus : « à l'équivalence, les réactifs **réagissent** dans les proportions stoechiométriques », parce que c'est toujours vrai, à tout stade de la réaction et pas seulement à l'équivalence, c'est l'essence même de la réaction chimique.

## 2) Le principe du TP « dosages par suivi pH-métriques »

Vous arrivez pour la première séance, on vous propose rapidement des définitions (acide, base, couple acide/base, réaction acide-base, pH) et vous acceptez l'idée d'une réaction acide-base de dosage (le réactif titré est un acide et le réactif titrant est une base, ou le contraire) au cours de laquelle le pH va varier. Mais c'est tout pour l'instant...

C'est pourquoi on décide de mettre en œuvre des protocoles type dosage dont on connaît le résultat (la concentration en réactif titré dans le bécher est connue) et pour lesquels on peut prévoir la valeur de  $V_E$ , le volume de réactif titrant versé à l'équivalence.

On suit donc le pH sans réfléchir mais en surveillant de près son évolution aux alentours de l'équivalence vers ( $V_{\text{versé}} = V_E$ ).

La conclusion à proposer est simple : à l'équivalence d'une réaction de dosage acido-basique, il y a une variation brutale, un saut de pH (vers le haut si on dose un acide (bécher) avec une base (burette), vers le bas si c'est l'inverse).

Une fois ce résultat accepté, il a fallu (2<sup>ème</sup> séance) doser réellement des espèces acides ou basiques présentes dans des produits domestiques.

Les étiquettes de ces produits nous ont permis de procéder à un calcul prévisionnel de la concentration de l'espèce à doser pour deux raisons :

- Constater si cette concentration était ou non compatible avec celle du réactif titrant ;
- Connaître une valeur de référence avec laquelle comparer la valeur trouvée à la suite du dosage.

Nous avons ensuite procédé au dosage et tracé la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{titrant versé}})$

Au niveau du saut de pH, nous avons réalisé une construction graphique (« méthode des tangentes ») afin de déterminer précisément le point de la courbe correspondant à l'équivalence. C'est la coordonnée d'abscisse de ce point qui nous intéresse : c'est  $V_E$  !

Nous pouvons alors démarrer des calculs :

- D'abord à partir d'une relation entre quantités de matière stoechiométriques et déterminer la concentration de l'espèce titrée.
- Ensuite en tenant compte de l'éventuelle dilution réalisée à partir du produit domestique.

Il fallait ensuite comparer notre résultat avec la concentration prévue d'après l'étiquette en présentant et en commentant un écart relatif entre les deux valeurs :

$$\left| \frac{C_{\text{calcul}} - C_{\text{expérience}}}{C_{\text{réf}}} \right|$$

$C_{\text{réf}}$  est :

- soit la moyenne des deux valeurs que l'on compare ;
- soit la valeur correspondant à l'étiquette, si le produit est fiable ;
- soit la moyenne de toutes les concentrations trouvées par l'ensemble des groupes aux cours de la séance de TP (mais vous n'êtes peut être pas encore les manipulateurs les plus fiables du monde...).