

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

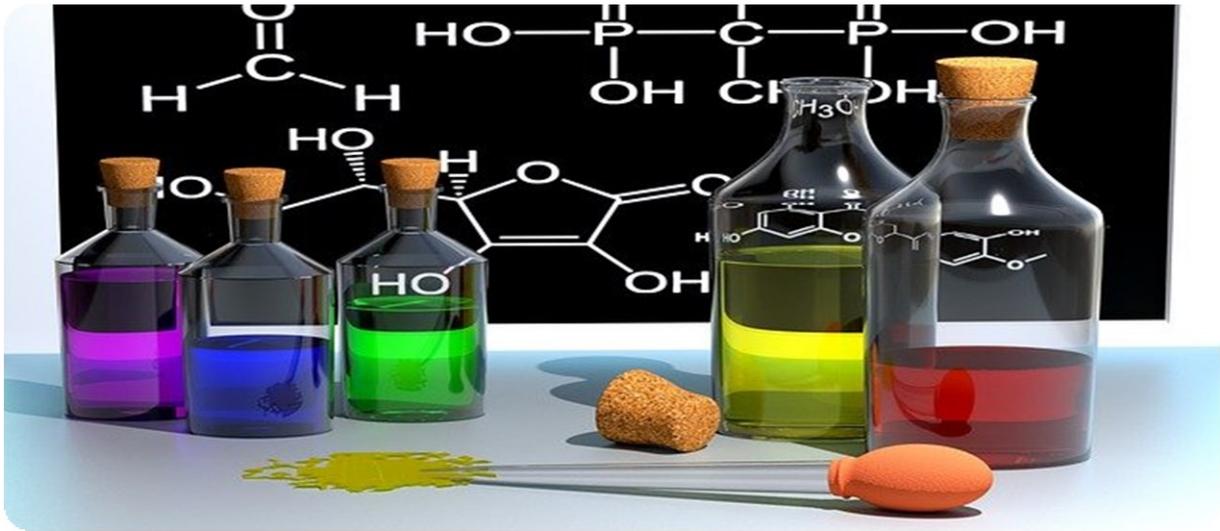


Université A.Mira de Bejaia

جامعة عبد الرحمان ميرة- بجاية

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédé

TP de Chimie des Solutions



2^{ème} année Génie des Procédés Parcours Ingénieur d'état

Année Universitaire

2024-2025

TPN°1. Détermination de la dureté de l'eau par complexométrie

I. Introduction

La « dureté » d'une eau est une grandeur liée à la somme des concentrations en cations métalliques, à l'exception de ceux des métaux alcalins (Na^+ , K^+). Dans la plupart des cas, la dureté est surtout due aux ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} (ions alcalino-terreux). Plus elle en contient, plus l'eau est considérée comme "dure". Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique (TH) dont le taux s'exprime en degrés français (°f). L'eau peut être plus ou moins "dure" selon les régions, cela dépend des sols que l'eau a traversés avant d'être prélevée dans la nature pour être rendue potable. Par exemple, dans les régions à sols très calcaires, l'eau sera "dure", au contraire des régions granitiques qui ont généralement des eaux "douces".

Notre corps a besoin de calcium (Ca) et de magnésium (Mg). Dans certains pays, des niveaux minimum de calcium sont conseillés (le taux minimal de calcium est de 20 mg/l). Le principal problème d'un niveau de dureté totale élevé de l'eau est que des dépôts peuvent se former dans la tuyauterie et les rendre moins efficaces. Si l'eau est trop dure, cela peut également provoquer une diminution de l'efficacité des savons et détergents, et affecter le goût de l'eau.

II. But et objectifs du TP

Découvrir le dosage par complexométrie ;

Déterminer expérimentalement la « dureté » d'une eau ;

Prendre conscience de l'existence de critères auxquels doit répondre une eau potable.

III. Définition de la dureté d'une eau

La dureté ou titre hydrotimétrique T_H d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques, à l'exception des métaux alcalins. Les ions calcium et magnésium y sont majoritairement responsables. Elle s'exprime généralement en degré hydrotimétrique français (*symbole* : °f)

1 °f est équivalent à une concentration molaire en ions Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} égale à 10^{-4} mol.L⁻¹ ou à 4 mg de calcium et/ou à 2,4 mg de magnésium par litre d'eau.

On distingue :

- **La dureté calcique:** Correspond à la teneur globale en sels de calcium.
- **La dureté magnésienne:** Correspond à la teneur globale en sels de magnésium.

- **La dureté carbonatée** : ou titre alcalimétrique complet T_{AC} qui est la somme des alcalinités carbonatée et bicarbonatée.
- **La dureté permanente P**: C'est la dureté qui persiste après ébullition prolongée de l'eau, elle est égale à $T_H - T_{AC}$ et correspond aux sulfates de calcium et de magnésium.
- **La dureté temporaire** : est égale à la différence : dureté totale – dureté permanent ($T_H - P$)
- **La dureté totale** : Correspond à la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} et est égale à la dureté permanente+ dureté temporaire.

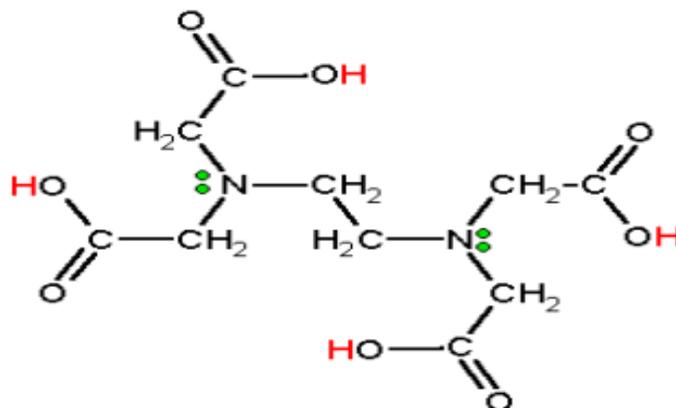
Le degré hydrotimétrique n'est pas un critère de potabilité d'une eau. Cependant, idéalement, on estime que le T_H d'une eau potable doit se situer entre 20 et 30 °f.

Tableau de dureté de l'eau

T_H (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	>42
Qualité de l'eau	Très douce	Douce	Moyennement dure	dure	Très dur

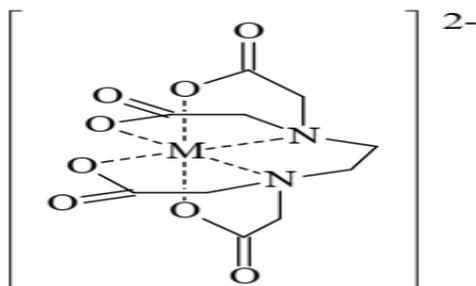
IV. Principe du dosage

Pour déterminer la concentration en ions calcium et en ions magnésium dans une eau on utilise une réaction de complexation. L'acide EthylèneDiamineTétraAcétique, qui est plus connu sous l'abréviation EDTA, est le titrant complexométrique le plus utilisé. Il a pour formule :



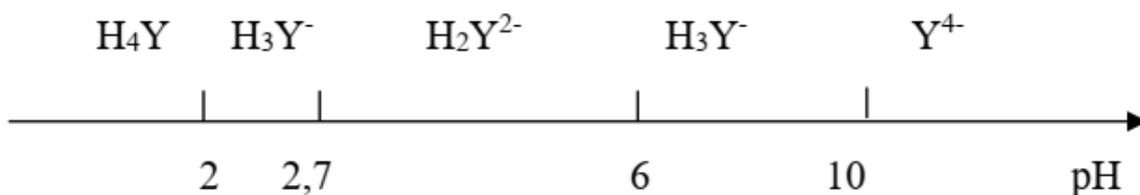
Structure de l'EDTA

Le pouvoir complexant de l'EDTA est dû aux doublets non partagés de l'azote qui sont cédés à un ion métallique. Le doublet des deux atomes d'azote se referme sur le métal, on obtient une structure du complexe en pince ou chélate.

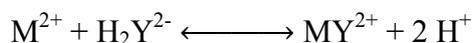


Complexe métal(II)-E.D.T.A

Les différentes espèces d'EDTA sont souvent représentés par : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-} . Leurs domaines de prédominances en fonction de pH sont donnés ci-dessous :



La préparation des solutions d'EDTA s'effectue généralement à partir du sel hydraté disodique $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Ces solutions sont particulièrement appréciées comme titrants parce que l'EDTA se combine avec la majorité des cations métalliques dans un rapport de 1:1, indépendamment de la valeur de leur charge:

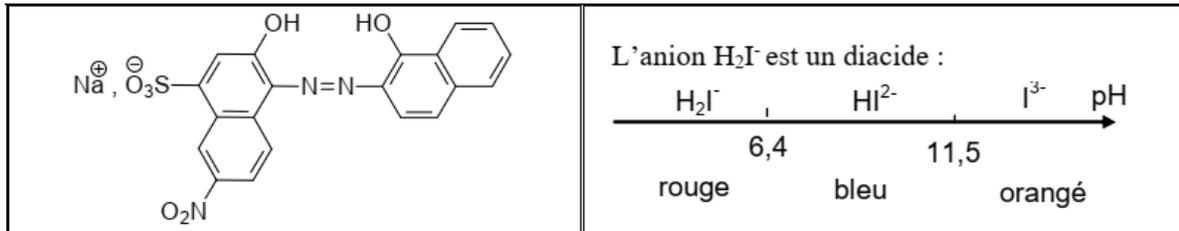


Cette réaction de complexation libère des protons, d'où la stabilité du complexe est fonction de pH. Dans les dosages, Il est très important de travailler en solution tamponnée de manière à maintenir le pH constant. Dans ces conditions, les concentrations relatives de M^{2+} (M pour metal) et MY^{2+} ne dépendent plus de la concentration de l'EDTA en solution.

A l'aide de solution titrée d'EDTA, on peut donc doser facilement un cation métallique. La difficulté de ce type de dosage vient essentiellement du fait que la plupart de ces complexes sont incolores. Il faut donc trouver des indicateurs de fin de dosage.

Parmi les indicateurs colorés de complexation, le Noir Eriochrome T (**NET**) symbolisé par **NaH₂I** reste l'indicateur le plus utilisé pour le dosage des ions divalents et en particulier les ions calcium et magnésium.

A l'état libre, la coloration du NET dépend du pH :

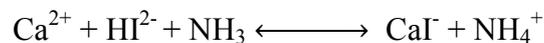
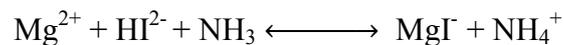


Le **NET** ne peut donner de complexe que lorsqu'il est principalement à l'état HI²⁻. Pour cela, la solution dans laquelle on introduit le NET doit être assez basique et reste basique au cours du dosage. C'est pourquoi le dosage se fait après addition d'une solution tampon de chlorure d'ammonium/ammoniaque de pH voisin de 10. A ce pH, les complexes formés ont une teinte rose violacée.

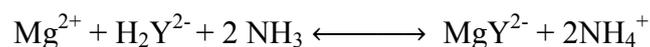
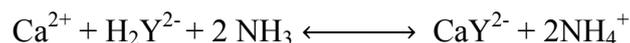
Dosage de cations Ca²⁺ et Mg²⁺ par l'EDTA

Comme il a été avancé, le NET est un agent complexant au même titre que l'EDTA qui a la particularité d'être lui-même coloré et de donner des complexes colorés (rose violacé) avec les cations Ca²⁺ et Mg²⁺.

Lors du titrage des ions calcium et magnésium en milieu tampon ammoniacal (pH = 10), à l'ajout du NET, le complexe MgI⁻ se forme avant CaI⁻, car il plus stable :



Lors de l'ajout l'EDTA, les ions calcium et magnésium réagissent suivant les équations :



Lorsque tous les Ca²⁺ et Mg²⁺ libres on solution sont complexés, l'EDTA détruit progressivement le complexe MgI⁻ pour former MgY²⁻ : complexe plus stable



Une fois tout le complexe MgI est détruit, la solution prend la teinte bleue de l'indicateur libre en solution HI^2 . Au virage de la solution du rose violacé-bleu, on peut affirmer qu'ils ne restent plus de Ca^{2+} et Mg^{2+} complexés par le NET. C'est à l'instant précis qu'on arrête le dosage. Tous les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} sont donc complexés par l'EDTA.

En résumé

-On dose la dureté totale de l'eau avec l'EDTA qui donne, avec les cations (Ca^{2+} et Mg^{2+}) des complexes stables incolores. Le noir ériochrome T (NET) sert d'indicateur coloré.

-L'équivalence n'est pas directement repérable par un changement d'aspect du milieu (les réactifs ainsi que les produits formés sont incolores) ; le virage d'un indicateur coloré (le NET) du rose au bleu indiquera la fin des réactions de dosage.

Explication

-Lorsque Ca^{2+} et Mg^{2+} sont en présence de cet indicateur (I), ils forment avec lui un complexe. La solution a donc la couleur du complexe, rouge-violet sombre. Toutefois ce complexe est moins stable que le complexe formé avec l'EDTA.

Lorsqu'on introduit l'EDTA, celui-ci se combine avec les ions calcium ou magnésium libres, puis, lorsqu'il n'en reste plus, il y a destruction totale du complexe. La couleur prise par la solution est alors celle de l'indicateur (I) non complexé, c'est à dire bleu. Cette coloration sert d'indicateur de fin de réaction.

Important

- Il faut effectuer le dosage dans une solution de pH très voisin de 10 (en présence d'une solution tamponnée de pH 10).

V. Réactifs et produits utilisés

Au cours de ce TP, nous utiliserons les réactifs et produits suivants :

- Solution de noir d'ériochrome (NET) dans l'alcool éthylique absolu à 0,4% (à conserver à l'abri de la lumière)

- Solution tampon:

Chlorure d'ammonium 54 g

Ammoniaque à 25% 350 ml

Eau distillée q.s.p. 1000 ml

-Solution d'EDTA 0.01M :

Sel disodique de l'acide éthylène-diaminetétracétique 3,721 g

Eau distillée qsp pour 1000 ml.

-Solution d'HCl 0.1N :

-Solution de Méthylorange

-Eau de bouteille et eau de robinet

VI. Mode opératoire

Détermination de la dureté totale de l'eau

La manipulation est réalisée comme suit :

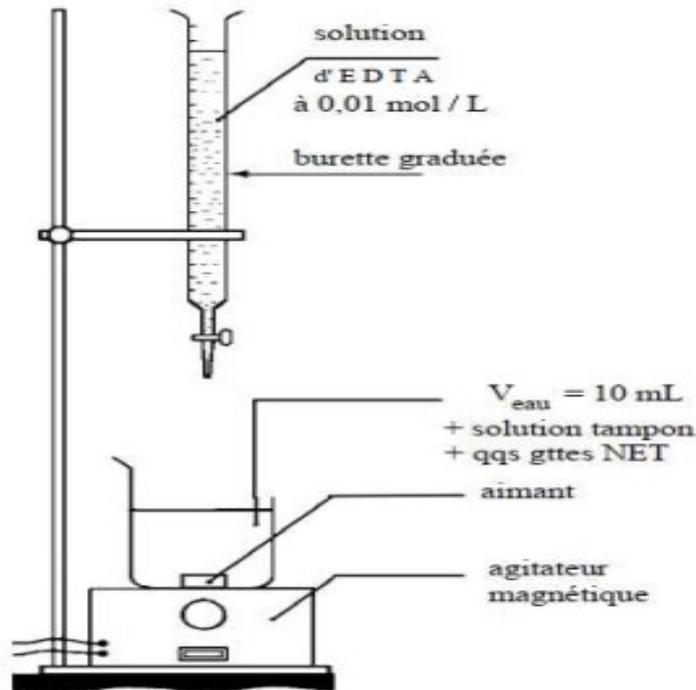
A. Test préliminaire

Pour juger du changement de couleur lors du dosage, il faut réaliser un tube de couleur témoin : dans un bécher, versez : 25 ml d'eau distillée, 5 ml tampon de pH = 10 et quelques gouttes de NET : la solution est bleu un peu foncé. Réservez le bécher témoin.

B. Titrage

Le titrage s'effectue selon le mode opératoire suivant :

- Remplir la burette avec la solution de EDTA de 0.01M et ajuster le zéro ;
- Prélever 20 ml d'eau minérale à analyser dans un erlenmeyer ;
- À l'aide de l'éprouvette graduée, ajouter 5 ml de solution tampon de pH10 ;
- Ajouter une quelques gouttes d'indicateur coloré (Noir d'ériochrome T) ;
- Introduire le barreau aimanté dans l'erlenmeyer et le placer sur l'agitateur magnétique sous la burette ;
- Verser ensuite la solution d'EDTA de la burette de façon à pouvoir déterminer le volume équivalent. A l'équivalence la solution passe du rouge-rosé au bleu. (Comparer avec la solution témoin) ;
- Vérifier que la coloration ne change pas par l'addition d'une goutte supplémentaire d'EDTA ;
- Refaire le test 2 ou 3 fois pour vérifier la reproductibilité des résultats.
- Refaire le dosage pour l'eau de robinet.



Montage expérimental

Détermination de la dureté temporaire de l'eau

L'alcalinité ou dureté carbonatée ou dureté temporaire est égale à la différence : dureté totale – dureté permanent (TH-P) est définie comme la concentration en hydrogencarbonates ou en carbonates de calcium et de magnésium. On parle de dureté temporaire, car elle peut être éliminée ou réduite par ébullition. Lorsqu'ils sont chauffés, ces bicarbonates forment un précipité de carbonate solide. Il s'agit de la principale cause de formation de tartre dans les chauffe-eau et les chaudières.

La manipulation est réalisée comme suit :

- Dans un erlenmeyer, verser 20 ml d'eau minérale et lui ajouter quelques gouttes de méthylorange (encore appelé hélianthine) ;
- Faire le dosage au moyen d'une solution aqueuse d'HCl 0.10N ;
- La fin du dosage est déterminée lors du passage de la coloration orangé vers le jaune claire ;
- Vérifier que la coloration ne change pas par l'addition d'une goutte supplémentaire de méthylorange ;
- Refaire le test 2 ou 3 fois pour vérifier la reproductibilité des résultats ;
- Refaire le dosage pour l'eau de robinet.

NB : Il est prudent de rincer la verrerie avec de l'eau distillée avant toute utilisation. La burette est rincée d'abord avec de l'eau distillée puis avec la solution d'EDTA. L'erenmeyer est rincé à l'eau distillée. Les pipettes sont toujours rincées avec l'eau distillée suivie la solution que l'on va prélever.

VII. Exploitation des résultats

A) Dosage de l'eau minérale

- 1- Dans cette manipulation le dosage de la dureté totale de l'eau est réalisé dans une solution de pH très voisin de 10, expliquez pourquoi ? Peut-on réaliser le dosage dans un milieu acide ? Expliquez ?
- 2- Quels sont les complexes formés avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avant et après le point d'équivalence ?
- 3- Calculer la quantité de matière totale en Ca^{2+} et Mg^{2+} présente dans 100 mL d'eau analysée. En déduire la concentration globale de ces deux espèces en mol.L^{-1} .
- 4- Comparer cette valeur à celle déduite des indications figurant sur l'étiquette de la bouteille d'eau minérale.
- 5- Calculer la dureté totale de l'eau minérale analysée, exprimée en degrés hydrotimétriques français.
- 6- Calculer la dureté temporaire de l'eau minérale. En déduire sa dureté permanente.
- 7- Classer cette eau d'après le tableau de la dureté.

B) Dosage de l'eau de robinet

- 1- Calculer la concentration molaire des espèces Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau de robinet.
- 2- Calculer la dureté totale de l'eau du robinet, exprimée en degrés hydrotimétriques français.
- 3- Comparer la valeur obtenue à celle de l'eau minérale déjà analysée. Conclure.
- 4- Calculer la dureté temporaire de l'eau de robinet. En déduire sa dureté permanente.
- 5- Comment peut-on adoucir une eau dure ?

TP N°2 : TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE DU VINAIGRE

I. Introduction

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanoïque appelé également acide acétique ou acide acétique glacial. C'est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C₂, de formule semi-développée CH₃-CO-OH. La plupart des vinaigres issus d'une solution aqueuse d'éthanol ont une teneur en acide acétique d'environ 5 à 8 % en masse ainsi que de faibles teneurs en acide tartrique et acide citrique. Le potentiel hydrogène ou pH de ces vinaigres est généralement de l'ordre de 3, avec un minimum d'environ 2.

Le degré d'acidité d'un vinaigre correspond à la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 g de vinaigre.

II. Objectif

L'objectif de ce TP est de déterminer la concentration en acide acétique et le degré d'acidité d'un vinaigre commercial par titrage conductimétrique de l'acide acétique par la soude (Na⁺ + HO⁻).

II.3. Dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique consiste à déterminer la concentration en ions d'une solution par mesure de sa conductivité. Un dosage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, on mesure alors la conductivité de la solution grâce à une électrode.

Expérimentalement les dosages conductimétriques sont réalisés à l'aide d'un conductimètre qui mesure la conductance **G** de la solution entre les deux plaques métalliques d'une cellule de mesure.

La *conductance G*, inverse de la résistance (R), est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$ appelé *facteur géométrique* de la cellule conductimétrique, est reliée à la conductivité de la solution selon :

$$G = \sigma \frac{S}{L}$$

Connaissant la conductance G et la constante de la cellule (L/s) on obtient facilement la conductivité (σ) de la solution:

$$\sigma = k G$$

G s'exprime en Siemens (S) et σ en S. m⁻¹.

La conductivité est liée aux espèces ioniques présentes en solution par :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i \quad \text{Loi de Kohlrausch}$$

C_i : Concentration de l'ion i en mol.m^{-3}

σ : Conductivité en S.m^{-1}

λ_i : Conductivité molaire ionique de l'ion i en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

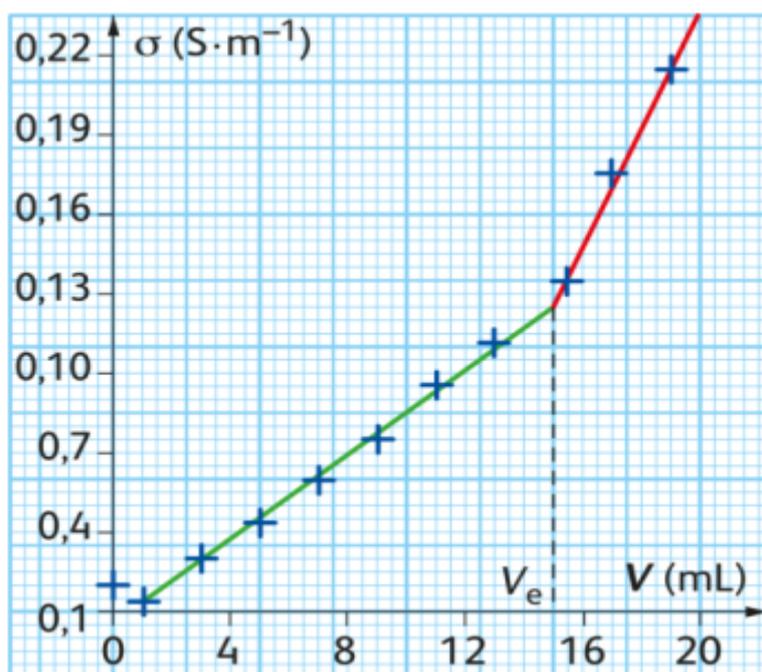
Remarque : Cette relation est valable pour des solutions dont les concentrations en solutés sont faibles (inférieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

III. Principe

On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, **on ajoute la solution titrante millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'est pas nécessaire de resserrer les versements au voisinage de l'équivalence.

Équivalence d'un titrage conductimétrique

-Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir du nuage de points obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux meilleures approximations linéaires de chaque partie du nuage de points :



Titration conductimétrique d'un acide faible par une base forte

-Les deux droites se coupent en un point (correspondant au changement de pente de la courbe), ce point représente l'équivalence. On lit alors son abscisse pour obtenir le volume équivalent.

- L'équivalence est le moment où l'on a versé assez de solution titrante pour détruire toute l'espèce chimique à titrer.

-L'interprétation du changement de pente peut se faire par l'analyse des conductivités molaires ioniques des espèces chimiques présentes à chaque étape du titrage.

- Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.

-En pratique, pour que les courbes tracées présentent des portions de droite, il faut s'affranchir de tout problème de dilution. Le volume ajouté doit alors être négligeable devant le volume initial. C'est pourquoi on dose généralement de grands volumes de solution par une solution titrante plus concentrée que la solution titrée.

IV. Matériel et produit utilisés

- _ Conductimètre et sa sonde ;
- _ Thermomètre ;
- _ Burette graduée de 25 mL ;
- _ Pipette jaugée de 10 mL et propipette ;
- _ Fiole jaugée de 100 mL ;
- _ Agitateur magnétique ;
- _ Becher de 150 mL ;
- _ Eprouvette graduée de 50 mL ;
- _ Verre à pied ;
- _ Vinaigre du commerce ;
- _ Solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration $C_b = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- _ Solution de chlorure de potassium de concentrations $1,00 \cdot 10^{-1}$ et $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

V-Données

- _ Masses molaires de l'acide éthanóique : $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- _ Le vinaigre commercial a une densité égale à 1,02 ;
- _ $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = \text{pK}_e = 14,0$, $\text{pK}_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$

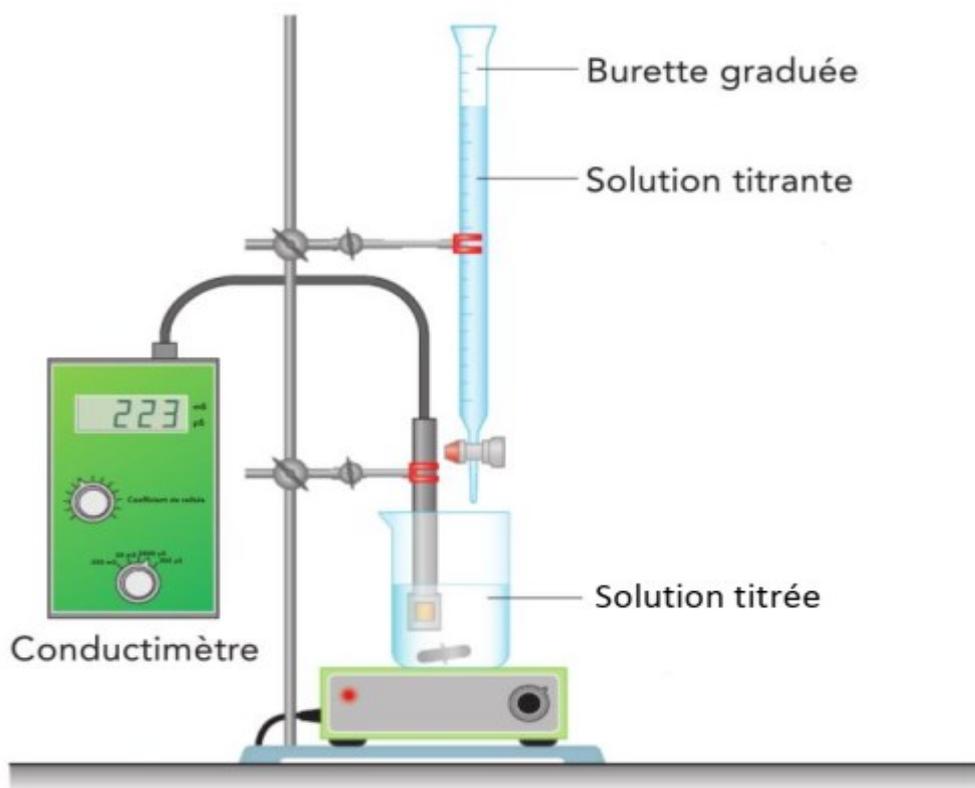
- _ Conductivités molaires ioniques en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25 °C:

Ions	λ_i ((conductivité molaire ionique) en $mS.m^2.mol^{-1}$)
HO^-	20.0
CH_3COO^-	4.1
Na^+	5.01
Cl^-	7.63
H_3O^+	35.0

VI. Manipulations

La conductivité est directement liée à la concentration des ions dans la solution. Un titrage conductimétrique nécessite (voire la Figure) :

- ✓ une solution à titrer qui contient le réactif dont on veut déterminer la concentration ;
- ✓ une solution titrante qui contient le réactif dont on connaît précisément la concentration.



Montage expérimental du titrage conductimétrique

-Une **solution titrante** est ajoutée à la solution à doser. Une **réaction chimique** se produit entre l'espèce titrée et une espèce de la solution titrante et les ions disparaissent ou apparaissent pendant la réaction.

-On mesure la conductivité du mélange réactionnel à intervalles réguliers, et l'on trace **la conductivité en fonction du volume** versé.

Pour réaliser le titrage de l'acide acétique dans le vinaigre, les étapes suivantes doivent être suivies et réalisées par ordre.

- 1) Le vinaigre est une solution trop concentrée, avant de réaliser le titrage, effectuer une dilution au 1/10e du vinaigre commercial.
- 2) Etalonner le conductimètre sur le calibre 2000 μ S/cm avec la solution de chlorure de potassium adéquate.
- 3) Prélever 10 mL de la solution diluée, les introduire dans un bécher et ajouter 140 mL d'eau distillée.
- 4) Plonger la sonde du conductimètre dans le bécher.
- 5) Dans une burette graduée, on introduit une solution de soude NaOH de concentration 0.2M. On verse millilitre par millilitre la solution de soude dans le bécher jusqu'à un volume de 10 mL. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume de solution titrante versée et la conductivité de la solution σ
- 6) Tracer le graphe $\sigma = f(V_b)$.
- 7) Déterminer le point d'équivalence.

Remarque : Il n'est pas nécessaire de titrer avec 10ml de solution de NaOH, mais on peut arrêter le titrage après quelques ml du point d'équivalence. Pour cela, le tracé de $\sigma = f(V_b)$ doit se faire en temps réel.

VII. Exploitation des résultats

- 1) Expliquer comment effectuer la dilution au 1/10e du vinaigre commercial.
- 2) Donner, de façon qualitative, la composition du bécher : avant l'équivalence ; à l'équivalence ; après l'équivalence.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction de titrage.
- 4) Établir un tableau d'avancement pour chacune des phases décrites ci-dessus (avant l'équivalence ; à l'équivalence ; après l'équivalence).
- 5) Justifier l'ajout de 140 ml d'eau distillé à 10 ml de vinaigre diluée (étape 3 de la manipulation).
- 6) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Conclure.
- 7) Déterminer la concentration molaire de l'acide éthanoïque dans la solution diluée de vinaigre.
- 8) Quelle est la concentration molaire de l'acide éthanoïque dans le vinaigre commercial ?
- 9) Quel est le degré d'acidité du vinaigre dosé? Comparer avec la valeur donnée sur l'étiquette.

10) Expliquer l'évolution de la conductivité ionique du mélange lors de l'ajout de la solution de soude.

**TP N°3 : Dosage, suivi par pH-métrie, de l'alcalinité d'une solution aqueuse
par une solution d'acide chlorhydrique. Méthode de Gran.**

I. Introduction

L'alcalinité mesure la capacité de l'eau à neutraliser les acides. C'est ce que l'on appelle le pouvoir tampon de l'eau ou la capacité de l'eau à résister à un changement de pH lors de l'ajout d'acide. Les trois principaux ions alcalins de l'eau qui contribuent à l'alcalinité sont les ions **Bicarbonates** (HCO_3^-), les ions **Carbonates** (CO_3^{2-}) et les ions **Hydroxydes** (OH^-). Les borates, les silicates, les phosphates et certaines formes de matière organique contribuent légèrement à son alcalinité.

L'alcalinité est un facteur important dans une grande variété d'applications, de l'eau potable aux boissons, en passant par l'eau de chaudière/refroidissement et le traitement des eaux usées, ainsi que dans de nombreux types de fabrication et de production chimique. Dans les environnements naturels, une faible alcalinité rend les cours d'eau, les rivières ou les lacs vulnérables aux polluants acides qui peuvent faire chuter le pH de l'eau à des niveaux nocifs pour les amphibiens, les poissons ou le zooplancton.

II. But de la manipulation

- ✓ Dosage, suivi par pH-métrie, de l'alcalinité d'une solution aqueuse par une solution d'acide chlorhydrique.
- ✓ Utilisation de la méthode de **Gran** pour mesurer l'alcalinité d'une solution aqueuse.

III. Dosage avec suivi pH-métrique

III.1. Réaction acide-base

Un couple acide-base est l'ensemble d'un acide et d'une base conjugué, qui se transforment l'un en l'autre lors d'un échange d'un proton H^+ .

On étudie ici deux couples acide-base (cas général).

- Un acide AH et sa base conjuguée A^- qui forment un couple acide-base noté AH / A^- .
- Une base B et son acide conjugué BH^+ qui forment un couple acide-base noté BH^+ / B .

Une réaction acide-base est une réaction qui met en jeu un acide AH qui appartient à un couple AH/A^- avec une base B qui appartient à un autre couple BH^+ / B . L'équation de cette réaction s'écrit : $\text{AH} + \text{B} = \text{A}^- + \text{BH}^+$.

Remarque

Un acide réagit forcément avec une base et inversement. Deux acides ne peuvent pas réagir entre eux, de même que deux bases ne peuvent pas réagir entre elles.

III.2. Principe du titrage avec suivi pH-métrique

Un titrage (ou dosage) est une manipulation qui permet de déterminer la concentration d'une espèce en solution.

Un titrage avec suivi pH-métrique (ou titrage pH-métrique) a lieu au cours d'une réaction entre un acide et une base.

La finalité d'un titrage pH-métrique est de déterminer la concentration C_B d'une base en solution en faisant réagir deux solutions entre elles.

- Une solution S_B contenant une base B de concentration C_B inconnue (solution titrée).
- Une solution S_A contenant une acide AH de concentration C_A connue (solution titrante).

Au cours de ce titrage, on étudie la **variation de pH** de la solution titrée au fur et à mesure que la solution d'acide titrante de concentration connue est versée. On va obtenir un saut de pH qui va nous permettre de retrouver indirectement la concentration en quantité de matière recherchée.

Remarque

On peut aussi déterminer la concentration d'un acide par titrage pH-métrique. Pour titrer un acide avec une base, l'acide est dans la solution titrée et la base est la solution titrante.

III.3. Exploiter le titrage avec suivi pH-métrique

Lors du titrage d'une base B, cette dernière est progressivement consommée par l'ajout de l'acide titrant AH, de manière irréversible (un titrage est une méthode de dosage destructive). Quand toute la base est consommée, on atteint l'**équivalence**.

Lorsque la solution titrante qui contient le réactif acide AH est introduite dans la solution titrée contenant le réactif basique B, il se produit la réaction suivante :
 $AH + B = A^- (aq) + BH^+ (aq)$.

À l'équivalence, les réactifs A et B ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut donc écrire la relation suivante.

$$C_A \times V_{A(\text{éq})} = C_B \times V_B$$

avec :

- C_A et C_B les concentrations en quantité de matière des réactifs, en mole par litre ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- V_B le volume de la solution basique titrée, en litre (mL)
- $V_{A(\text{éq})}$ le volume de la solution acide titrante versé à l'équivalence, en litre (mL)

On en déduit ainsi la concentration recherchée :

$$C_B = \frac{C_A \times V_{A(\text{éq})}}{V_B}$$

Remarque

Pour titrer un acide AH de concentration C_A par une base B, le raisonnement est identique et on obtient à l'équivalence :

$$C_B \times V_{B(\text{éq})} = C_A \times V_A$$

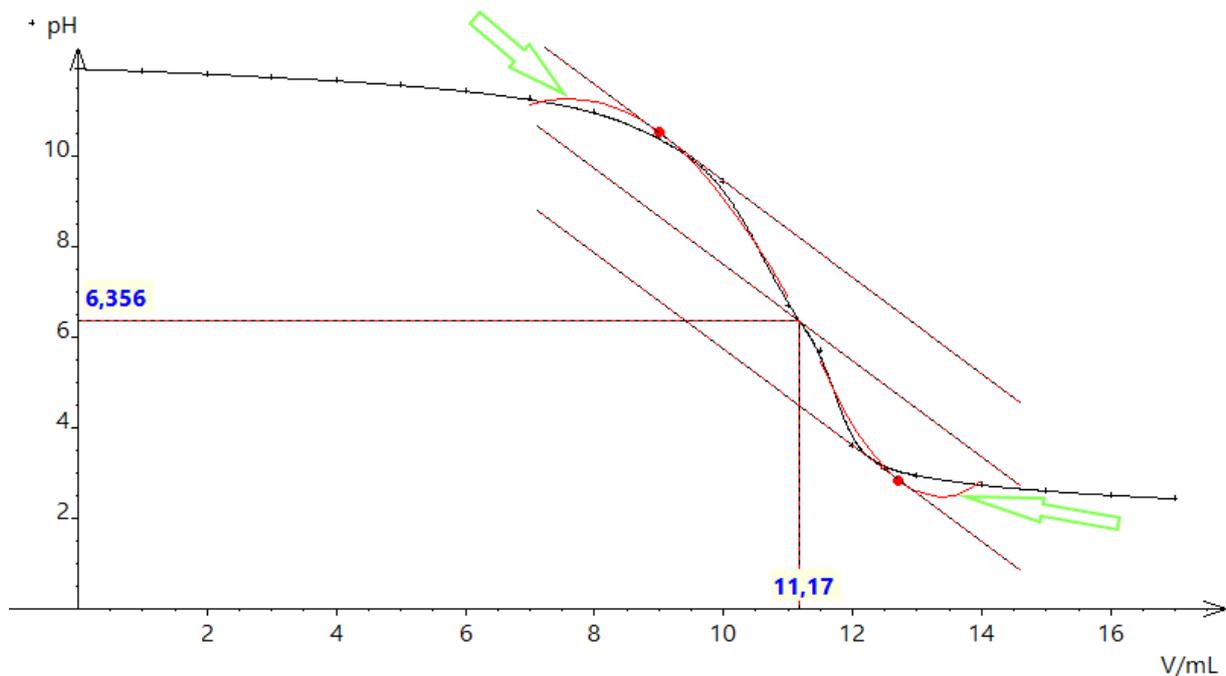
Lors du titrage pH-métrique d'une base, le pH est initialement élevé car la solution titrée est alcaline. Il diminue ensuite au fur et à mesure que l'on introduit l'acide titrant. L'équivalence acido-basique se manifeste par un **saut de pH**.

Le point d'équivalence a pour ordonnée le pH à l'équivalence et pour abscisse $V_{A(\text{éq})}$.

Pour déterminer le saut de pH, on peut utiliser la méthode des tangentes parallèles.

Méthode des tangentes parallèles

1. On trace une tangente à la courbe de part et d'autre du saut de pH. Ces deux tangentes doivent être parallèles entre elles.
2. On trace ensuite une droite perpendiculaire à ces deux tangentes. Au milieu de cette perpendiculaire, on trace une troisième tangente parallèle aux deux autres.
3. Le point équivalent correspond au point d'intersection entre cette troisième tangente et la courbe.



Méthode des tangentes parallèles

Remarque

Lors du titrage d'un acide, la courbe de suivi pH-métrique est croissante.

IV. Méthode de Gran

La mesure de l'alcalinité carbonatée (ou autre) de l'eau peut se faire aussi de manière précise suivant la méthode de Gran. On trace un graphe avec en abscisse la quantité d'ions H^+ ajoutés (n_1) et en ordonnée la quantité d'ions H^+ mesurés par le pH-mètre (n_2). Le nombre de mole d'ions H^+ ajoutés s'écrit simplement comme :

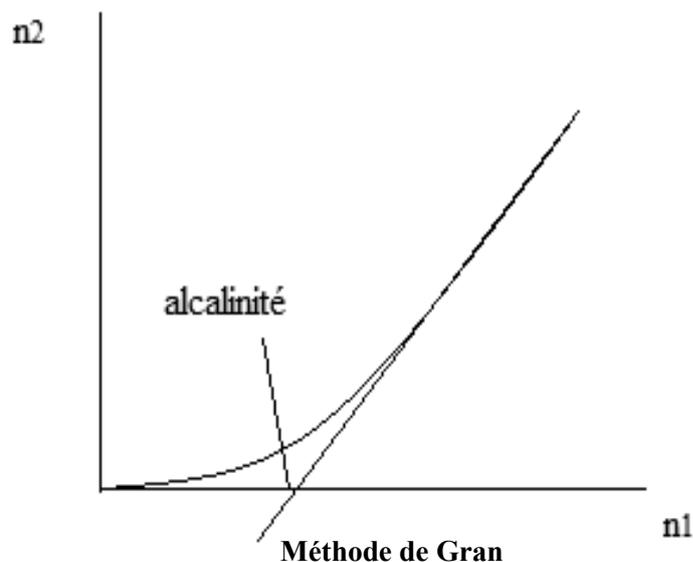
$$n_1 = v_1 \cdot c_1$$

avec v_1 est le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté à la solution analysée, et c_1 est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

Pour un volume d'essai v_0 , volume de la solution analysée, le nombre de mole d'ions H^+ mesurés en solution s'écrit:

$$n_2 = (v_1 + v_0) \cdot 10^{-pH}$$

Si la solution aqueuse contenait des ions alcalins, alors le tracé de $n_2 = f(n_1)$ donne une droite qui ne passe pas par l'origine. **Le décalage à l'origine est l'alcalinité de la solution.**



Principe

L'alcalinité d'une eau naturelle est portée principalement par les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- ; Cet ion est une espèce amphotère associée à deux couples acide-base:

$$pK_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,35 \quad , \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,30$$

L'alcalinité d'un échantillon est déterminée par un titrage avec une solution d'acide chlorhydrique (acide fort).



On utilise la méthode de Gran pour mesurer l'alcalinité de l'eau de robinet et de l'eau de mer.

V. Matériel et produits utilisés

- pH-mètre et sa sonde ;
- Burette graduée de 25 mL ;
- Pipette jaugée de 10mL et propipette ;
- Fioles jaugée de 100mL ;
- Agitateur magnétique ;
- Bécher de 150mL ;
- Eprouvette graduée de 150mL ;
- Solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-3} M ;
- Eau de robinet ;
- Eau de mer ;
- Solutions tampons: pH = 7 et pH = 4.

VI. Mode opératoire

Pour estimer l'alcalinité de l'eau, les étapes suivantes doivent être suivies et réalisées par ordres.

- 1) Étalonner avec soin le pH-mètre à l'aide des 2 solutions tampons: $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 4$;
- 2) Prélever à la pipette $v_0 = 2$ mL d'eau de robinet diluée 10 fois, puis les verser dans un bécher ;
- 3) Remplir la burette de 25 mL avec la solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 4) Verser l'acide (0.5mL par 0.5 mL), en agitant doucement, et relever à chaque fois la valeur du pH en resserrant les mesures autour du point d'équivalence ;
- 5) refaire la mesure pour l'eau de mer diluée 10 fois.

VI. Exploitation des résultats

- 1- Tracer la courbe de dosage $\text{pH} = f(V)$ et trouver le volume équivalent.
- 2- Déterminer la concentration molaire et massique des ions hydrogencarbonate, éventuellement, des ions carbonates et ions hydroxydes (alcalinité) dans l'eau de mer et l'eau de robinet.
- 3- Donner un tableau représentant le pH, n_1 et n_2 en fonction du volume de l'acide ajouté pour l'eau de mer et l'eau de robinet.
- 4- Tracer dans du papier millimétré la courbe $n_2 = f(n_1)$ pour l'eau de mer et l'eau de robinet et déterminer graphiquement par la méthode de Gran l'alcalinité de chaque eau analysée.
- 5- Comparer les résultats obtenus par la méthode de Gran avec les résultats obtenus par le dosage suivi par pH-métrie. Conclure.

TP N°4 : Dosage, suivi par pH-métrie et conductimétrie d'une solution d'Hydroxyde de sodium.

I. Introduction

Le dosage par titrage est une technique d'analyse qui permet la détermination quantitative d'une substance spécifique dissoute dans un échantillon par l'ajout d'un réactif de concentration connue. Il est basé sur une réaction chimique complète entre la substance (analyte) et un réactif (titrant).

Le réactif est ajouté jusqu'à ce que la réaction soit complète. Pour pouvoir être déterminée, la fin de la réaction de titrage doit être facilement observable lorsqu'elle est contrôlée (indiquée) par des techniques appropriées, par exemple la pH-métrie, la conductimétrie, ou par un changement de couleur. On peut donc distinguer plusieurs type de titrage :

Titration colorimétrique (avec indicateur colorimétrique).

Titration pH-métrique (pour les réactions acido-basiques pour le pH avec sonde et pHmètre).

Titration conductimétrique (pour une réaction des ions avec sonde de conductimétrie).

II. But de la manipulation

Le but de ce TP est de déterminer la concentration d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH inconnue.

III. Titration acide-base

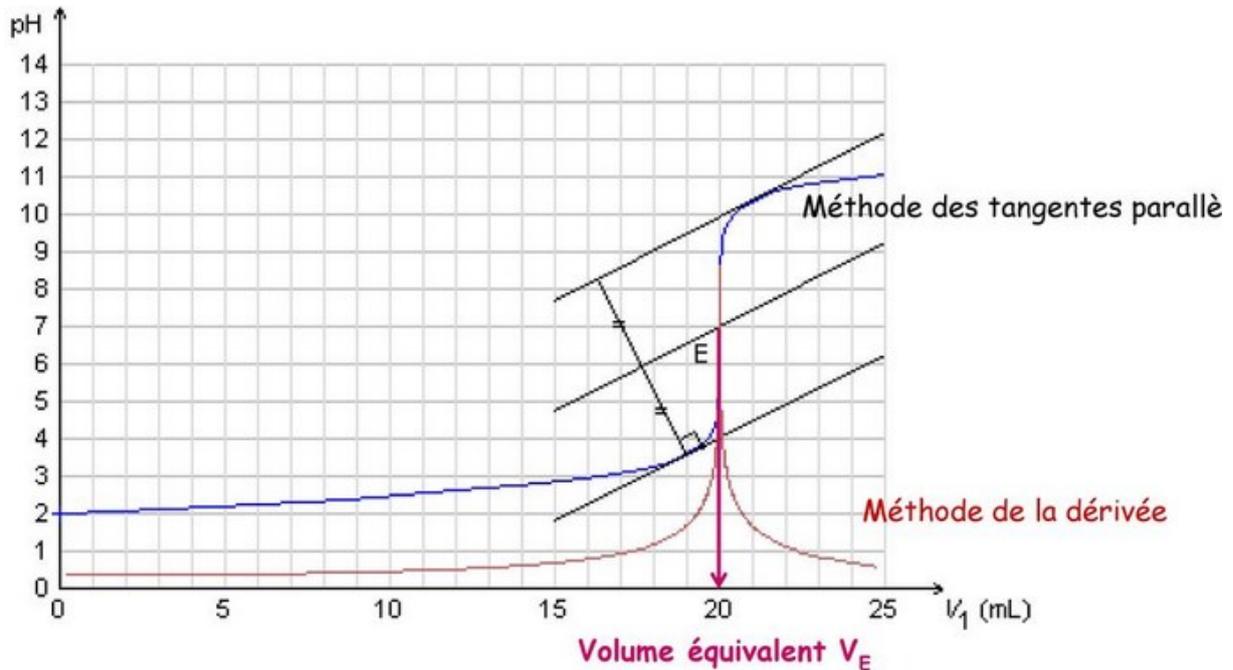
Le titration acide-base correspond à la réaction d'un acide HA et d'une base B conduisant à la formation d'un sel BHA, ce dernier est ionisé en BH⁺ et A⁻. L'équation de titration est alors la suivante : $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$.

C'est une réaction fondamentale en chimie analytique, le but est de déterminer la concentration de l'acide ou de base au point d'équivalence. A l'équivalence, le nombre de moles H₃O⁺ apportées par l'acide doit être égal au nombre de moles OH⁻ apportées par la base. Cela entraîne $N_a V_a = N_b V_b$.

Le point d'équivalence correspond donc à la neutralisation de l'acide par la base (ou inversement), c'est à dire en présence de quantités équivalentes d'acide et de base. Il existe plusieurs façons courantes de déterminer le point d'équivalence d'un titration acide base :

III.1. suivi par pH-mètre

On utilise un pH mètre pour mesurer le pH et tracer la courbe de titrage. Le point d'équivalence peut être repéré par un brusque saut de pH. La détermination du volume équivalent V_E peut se faire grâce à plusieurs méthodes :



Méthode des tangentes : tracer les deux tangentes parallèles entre elles à la courbe de titrage avant et après le saut de pH puis repérer la droite équidistante qui intercepte la courbe de titrage au point d'abscisse V_E .

Méthode de la dérivée : tracer la dérivée de $pH = ()$ et déduire son extremum qui correspond au point d'inflexion de la courbe, c'est-à-dire le volume équivalent V_E .

Dans le titrage d'une base forte par un acide fort, les ions OH^- sont présents en excès avant le point d'équivalence, et les ions H_3O^+ le sont après le point d'équivalence :

Au départ ($V_A = 0$) : $pH = 14 + \log C_B$

Au cours du titrage : $pH = 14 + \log(C_B - C_A)$

Au point d'équivalence : $pH = 7$

Après le point d'équivalence : $pH = - \log C_A$

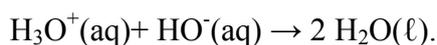
III.2. suivie par conductimétrie

Lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des ions, on peut déterminer V_E par conductimétrie : *c'est un titrage conductimétrique*. La conductivité σ dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans la solution. Si la solution est suffisamment diluée (concentrations inférieures à 10^{-2} mol.L⁻¹), la loi de Kohlraush permet de calculer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations $[X_i]$ des ions présents et de leurs conductivités molaires ioniques λ_i (en Siemens mètre carré par mole : S.m².mol⁻¹) en utilisant la formule suivante : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$.

conductivités molaires ioniques λ_i de quelques ions à 25°C.

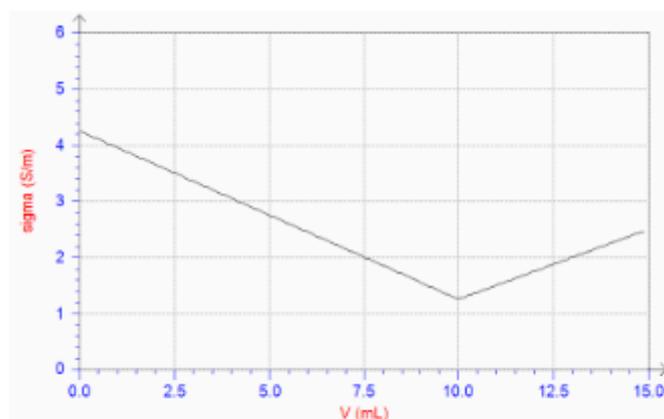
ions	H ₃ O ⁺	OH ⁻	Na ⁺	Cl ⁻
λ (S.m ² .mol ⁻¹)	350.10 ⁻⁴	199.10 ⁻⁴	50,1.10 ⁻⁴	76,2.10 ⁻⁴

Considérons *le dosage d'une solution de soude (Na⁺(aq), HO⁻(aq)) par une solution d'acide chlorhydrique (H₃O⁺(aq), Cl⁻(aq))*. L'équation de dosage est :



$V_A \leq V_E$: Les ions Cl⁻ remplacent les ions H₃O⁺ qui ont été consommés, la conductivité diminue car $\lambda(\text{Cl}^-(\text{aq})) < \lambda(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))$.

$V_A > V_E$: L'espèce HO⁻(aq) n'est plus consommée, la conductivité de la solution augmente. L'intersection des deux droites correspond au point équivalent, il est obtenu par extrapolation.



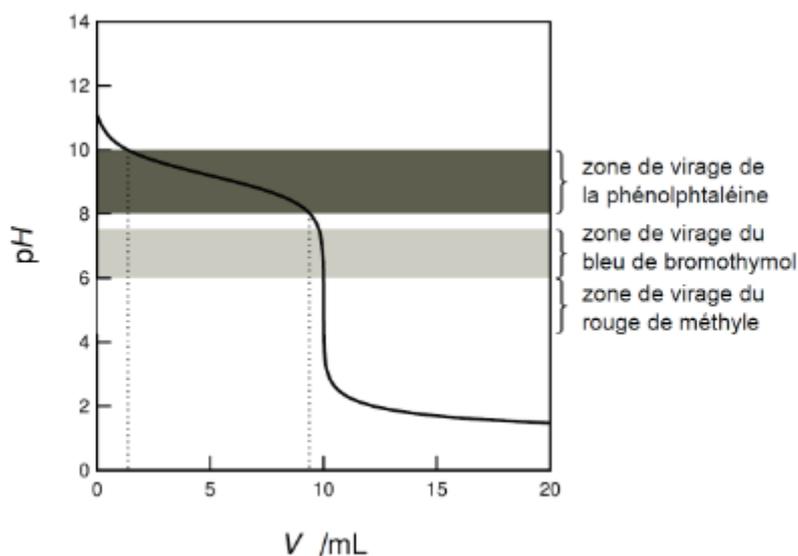
Courbe de titrage conductimétrique d'une base forte par un acide fort.

III.3. suivi par colorimétrie

Lorsque la réaction de titrage est une réaction acido-basique, on peut également réaliser un titrage colorimétrique en ajoutant dans la solution quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique judicieusement choisi qui changera de couleur au voisinage de l'équivalence. Il s'agit d'un couple acide/base, pour lequel la forme acide et la forme basique conduisent à des solutions de couleurs différentes.

En solution aqueuse, on a : $\text{IndH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{Ind}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

L'indicateur coloré prend sa teinte acide si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ et sa teinte basique si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$. L'équivalence est donc mise en évidence par une variation brusque de couleur de la solution. La valeur du $\text{p}K_a$ du couple détermine la zone de pH dans laquelle le changement de couleur a lieu. Cette zone est appelée zone de virage [$\text{p}K_a - 1 ; \text{p}K_a + 1$].



Un indicateur coloré est convenablement choisi, si le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de l'indicateur.

Domaines de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur	$\text{p}K_a$ (25°C)	couleur acide	couleur base	zone de virage
Hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol (BBT)	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	9,6	incolore	rose	8,0 – 9,9

IV. Matériel et produits utilisés

- pH-mètre et sa sonde ;
- Conductimètre et sa sonde
- Burette graduée de 25 mL ;
- Pipette jaugée de 10mL et propipette ;
- Fioles jaugée de 100mL ;
- Agitateur magnétique ;
- Bécher de 150mL ;
- Eprouvette graduée de 100mL ;
- Solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-1} M ;
- Solution NaOH de concentration inconnue;
- Solutions tampons: pH = 7 et pH = 4 ;
- Un indicateur coloré :
- Solution étalon pour le conductimètre

V. Mode opératoire

Le dosage de NaOH se fera par pH-métrie, conductimétrie et colorimétrie.

V.1. Dosage par pH-mètre

- 1) Remplir la burette avec la solution de HCl de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2) Prélever $V_B = 10 \text{ mL}$ de la solution de NaOH de concentration C_B inconnue, verser la solution dans le ballon jaugé de 50 mL, et compléter à 50 mL avec de l'eau distillée. Verser la solution obtenue dans le bēcher.
- 3) Mettre le barreau aimanté dans le bēcher et placer le sur l'agitateur magnétique.
- 4) Positionner la burette pour que la solution de HCl puisse facilement être ajoutée à la solution titrée.
- 5) Etalonner le pH-mètre.
- 6) Immerger la sonde et démarrer l'agitation.
- 7) Une fois la sonde immergée, ajouter ml par ml la solution de HCl, homogénéiser la solution en agitant le bēcher réceptacle puis noter la valeur du pH.
- 8) Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_A)$ et déterminer le point d'équivalence V_E .

V.2. Dosage par conductimètre

- 1) Etalonner le conductimètre avec les solutions de chlorure de potassium adéquates.
- 3) Prélever 10 mL de la solution de NaOH de concentration inconnue, les introduire dans un bécher et ajouter 140 mL d'eau distillée.
- 4) Plonger la sonde du conductimètre dans le bécher.
- 5) Dans une burette graduée, on introduit une solution de HCl de concentration $C_A = 0.1M$.
- 6) On verse millilitre par millilitre la solution de HCl dans le bécher jusqu'à un volume de 20 mL. A chaque ajout, relever dans un tableau le volume de solution titrante versée et la conductivité de la solution σ .
- 6) Tracer le graphe $\sigma = f(V_A)$ et déterminer le point d'équivalence.

V.3. Dosage par colorimétrie

- 1) Choisir un indicateur coloré qui convient au titrage réalisé, en tenant compte du pH à l'équivalence et la zone de virage de l'indicateur.
- 2) Remplir la burette avec la solution de HCl de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- 3) Prélever $V_B = 10 \text{ mL}$ de la solution de NaOH de concentration C_B inconnue, verser la dans le ballon jaugé de 50 mL, et compléter à 50 mL avec de l'eau distillée. Verser la solution obtenue dans le bêcheur.
- 4) Mettre le barreau aimanté dans le bécher et placer le sur l'agitateur magnétique.
- 5) Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (3 à 4 gouttes).
- 6) Positionner la burette pour que la solution de HCl puisse facilement être ajoutée à la solution titrée.
- 7) Ajouter goutte à goutte la solution de HCl, homogénéiser la solution en agitant le bécher réceptacle. Noter le volume à l'équivalence V_E (virage de l'indicateur coloré) et arrêter le titrage.

VI. Exploitation des résultats

VI. titrage par pH-mètre

- 1) Tracer la courbe $pH=f(V)$ et trouver le point d'équivalence par la méthode des tangentes parallèles.
- 3) D'un point de vue chimique, à quoi ce point correspond-il ?
- 4) De même, à quoi la zone plateau située après le point d'équivalence correspond-elle ?
- 5) Déterminer C_B . Concentration en NaOH de la solution inconnue.

6) **Sachant que la réaction entre une base forte et l'eau est totale, déterminer le pH d'une telle solution.**

7) Comparer la valeur trouvée à celle de la mesure du pH initial. Donner une conclusion.

VI. titrage par conductimètre

1) Écrire la réaction de dosage conductimétrique.

2) Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, justifier l'allure de l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume V_A de HCl versé.

3) Tracer la courbe $\sigma = f(V_A)$ et déterminer le volume équivalent.

4) Déterminer C_B . Concentration en NaOH de la solution inconnue.

5) comparer la valeur de C_B trouvée par dosage conductimétrique à celle trouvée par le titrage pH-métrique. Conclure.

6) Le volume équivalent trouvé par dosage conductimétrique et par le titrage pH-métrique correspond-il à celui trouvé par colorimétrie. Justifier les éventuels écarts.

7) Quel autre indicateur coloré peut être utilisé pour le titrage d'une base forte par un acide fort, justifier votre réponse.