

TP19 : pH-métrie et dosages acido-basiques

1 Objectif du TP

L'objectif de ce TP est de mesurer le pH de solutions et de réaliser un titrage d'une solution d'acide par une méthode pH-métrique, conductimétrique et à l'aide d'un indicateur coloré.

2 Quelques mesures de pH

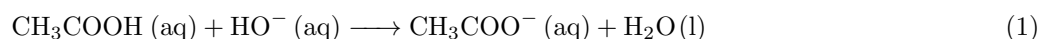
- Étalonner le pH-mètre ;
- Mesurer à la fois au pH-mètre et au papier-pH, le pH des solutions suivantes (dans cet ordre, ne pas prélever plus de 50 ml par binôme, ne pas hésiter à mutualiser les solutions) :
 - Eau distillée ;
 - eau du robinet ;
 - solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 1.10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$;
 - solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1.10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$;
 - solution d'ammoniac de concentration $c = 1.10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ (**Attention à ne pas déboucher simultanément les flacons d'ammoniac et d'acide. Après la mesure, fermer hermétiquement à l'aide d'un film plastique le bécher contenant l'ammoniac.**)
- Comparer les résultats à ceux attendus.
- Comparer la précision du papier-pH et celle du pH-mètre.

3 Titrage acido-basique

Nous allons utiliser trois méthodes de titrage acido-basique : pH-métrique, conductimétrique et colorimétrique.

Le titrage pH-métrique permet d'obtenir le pH de la solution à tout instant, mais la détermination du point d'équivalence peut s'avérer délicate. La méthode conductimétrique permet d'obtenir le point d'équivalence avec précision dans tous les cas. La méthode colorimétrique est une méthode rapide et efficace à condition de choisir convenablement l'indicateur coloré et que le saut de pH soit suffisamment important.

On étudiera le titrage de l'acide éthanoïque par la soude dont l'équation de titrage est



3.1 Résultats théoriques

3.1.1 Définitions

- Un **dosage** est une technique destinée à déterminer une quantité de matière ou la concentration d'une solution
- Un **titrage** est un dosage qui fait intervenir une réaction chimique. La réaction chimique du titrage doit être totale et rapide.

3.1.2 Notations

On note

V_a	volume d'acide versé dans le bécher
c_a	concentration de l'acide (que l'on cherche à déterminer)
V_b	volume de base versée
c_b	concentration de la base dans la burette
$x = \frac{c_b V_b}{c_a V_a}$	quantité de base versée / quantité d'acide

À l'équivalence on a $c_a V_a = c_b V_{\text{eq}}$ donc $x = \frac{V_b}{V_{\text{eq}}}$.

3.1.3 Titrage pH-métrique

Dans le tableau ci-dessous, on donne les expressions des différentes concentrations et du pH pour différentes valeurs de x .

x	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{HO}^-]$	pH
0	c_a	ϵ_1	ϵ_1	$\frac{K_e c^{\circ 2}}{\epsilon_1}$	$\frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log(c_a/c^{\circ}))$
< 1	$\frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b}$	$\frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$	ϵ_2	$\frac{K_e c^{\circ 2}}{\epsilon_2}$	$\text{p}K_a + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$
$= 1$	ϵ_3	$\frac{c_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b}$	$\frac{K_e c^{\circ 2}}{\epsilon_3}$	ϵ_3	$\frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log\left(\frac{c_b/c^{\circ}}{1+V_a/V_{\text{eq}}}\right))$
> 1	ϵ_4	$\frac{c_a V_a}{V_a + V_b}$	$\frac{K_e c^{\circ 2} (V_a + V_b)}{c_b V_b - c_a V_a}$	$\frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_a + V_b}$	$\text{p}K_e + \log\left(\frac{c_b}{c^{\circ}} \frac{x-1}{x+1}\right)$

3.1.4 Titrage conductimétrique

On note $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{AH}$ et $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{A}^-$

La conductivité de la solution est

$$\sigma = \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2)$$

On ne s'intéresse qu'à ce qu'il se passe loin du point d'équivalence :

x	$\sigma(V_a + V_b)$
< 1	$\lambda_{\text{A}^-} c_b V_b + \lambda_{\text{Na}^+} c_b V_b$
> 1	$\lambda_{\text{A}^-} c_a V_a + \lambda_{\text{Na}^+} c_b V_b + \lambda_{\text{HO}^-} (c_b V_b - c_a V_a)$

Pour s'affranchir de la dilution, on trace la conductivité corrigée $\sigma(V_a + V_b)$ en fonction de V_b . Loin de l'équivalence, on obtient des segments de droite dont l'intersection donne le volume équivalent. On observe une rupture de pente à l'équivalence car la conductivité des ions HO^- est beaucoup plus grande que celle des ions CH_3COO^- .

3.1.5 Titrage en utilisant un indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont le $\text{p}K_a$ est noté $\text{p}K_i$ dont les deux espèces n'ont pas la même couleur. Typiquement le changement de couleur se produit sur un intervalle de pH allant de $\text{p}K_i - 1$ à $\text{p}K_i + 1$. Il faudra donc que le $\text{p}K_i$ de l'indicateur coloré se situe dans le saut de pH du titrage et que ce saut de pH soit suffisamment important. On donne quelques indicateurs colorés dans le tableau ci-dessous :

Nom	$\text{p}K_i$	Zone de virage	Couleur acide/base
Bleu de thymol	2,0	1,2 – 2,8	rouge/jaune
Héliantine	3,7	3,1 – 4,4	rouge/jaune
Rouge de méthyle	5,2	4,2 – 6,2	rouge/jaune
Bleu de bromothymol	6,8	6,0 – 7,6	jaune/bleu
Rouge de Crésol	8,0	7,2 – 8,8	jaune/rouge
Phénolphthaléine	9,0	8,0 – 9,9	incoloré/rouge
Jaune d'alizarine	11,0	10,1 – 11,1	jaune/violet

3.2 Partie expérimentale

3.2.1 Objectif du titrage

L'objectif est de doser l'acide éthanóïque ($\text{p}K_a = 4,8$) dans le vinaigre blanc commercial de façon à déterminer son degré d'acidité, c'est-à-dire la fraction massique d'acide éthanóïque contenu dans le vinaigre.

3.2.2 Étude préliminaire

Le degré d'acidité du vinaigre est compris entre 5 et 8 %.

- On souhaite que l'équivalence intervienne entre la moitié et les 2/3 de la burette de 50 ml. Quel volume de vinaigre doit-on prélever pour effectuer le dosage ?
- Le volume à prélever n'étant pas très important, il peut être difficile de le prélever précisément avec de la verrerie classique. Comment procéder pour améliorer la précision du titrage ?
- Quel indicateur coloré doit être utilisé ?

3.2.3 Réalisation du titrage

- Mettre en œuvre le titrage. On effectuera les trois méthodes de titrage simultanément en plongeant les électrodes pH-métriques et conductimétriques dans la solution tout en ajoutant quelques gouttes d'indicateur coloré.
- Faire un tableau contenant les valeurs du pH et de la conductivité.
- Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et déterminer le volume à l'équivalence. En déduire la concentration en acide.
- Comparer la valeur du pH à la demi-équivalence à la valeur attendue.
- Déduire le volume équivalent du dosage colorimétrique et en déduire la concentration en acide.
- Tracer la courbe représentative de $\sigma \times (V_a + V_b) = f(V_b)$ et déterminer graphiquement le volume à l'équivalence. En déduire c_a .
- Comparer les résultats donnés par les trois méthodes et discuter leur précision.