

## T.P. C7 : Analyse des courbes de titrages acide-base pH-métrique et conductimétrique.

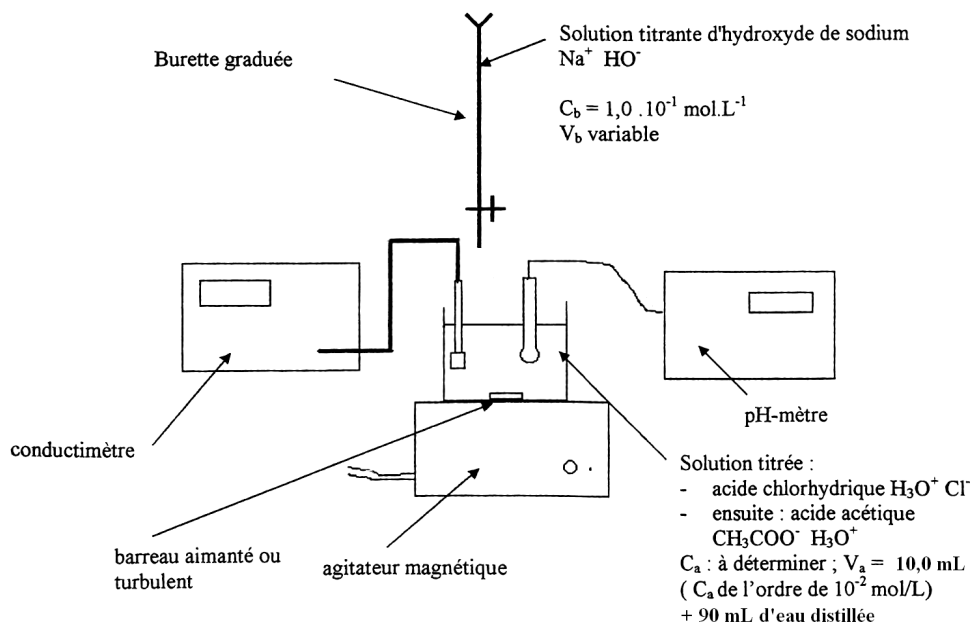
Objectif du T.P. : étude de la réaction de dosage par une solution d'hydroxyde de sodium :

- d'une solution d'acide chlorhydrique.
- d'une solution d'acide acétique.

Choix d'un indicateur coloré pour repérer l'équivalence d'un dosage acide-base ; simulation à l'aide du logiciel DOZZAQUEUX.

### I.- Montage expérimental

S.1. :



### II.- Etalonnages

Attention : on rappelle que les électrodes du pH-mètre ne doivent pas sécher à l'air et que les conducteurs de Pt de la cellule de conductimétrie ne doivent jamais être essuyés directement. Entre deux mesures, il faut les rincer à l'eau distillée et les sécher en effleurant avec un papier filtre. En cours de manipulation, la cellule de conductimétrie et l'électrode combinée doivent plonger dans l'eau lorsqu'elles ne sont pas utilisées. A la fin, replonger l'électrode combinée dans son manchon protecteur.

#### **1.- Etalonnage du pH-mètre**

E.2. : Réaliser cet étalonnage avec les solutions tampon de pH = 7,2 puis de pH = 4,7.

#### **2.- Etalonnage du conductimètre**

E.3. : Réaliser l'étalonnage avec une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+ \text{(aq)}$ ,  $\text{Cl}^- \text{(aq)}$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Q.4. : Expliquer pourquoi on aurait pu s'abstenir de cet étalonnage dans ce T.P.

### II.- Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution ( $S_{a1}$ ) d'acide chlorhydrique par une solution ( $S_b$ ) d'hydroxyde de sodium (ou soude)

#### **1.- Mesures**

##### **1.1. Courbe de titrages : pH = f ( $V_b$ ) et $\sigma$ = f ( $V_b$ )**

E.5. : Remplir une burette de 25 mL avec la solution ( $S_b$ ) de soude (solution titrante), de concentration molaire volumique  $c_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajuster le « zéro » en évitant la bulle d'air.

E.6. : Prélever à l'aide d'une pipette jaugée un volume  $V_a = 10,0 \text{ mL}$  de solution ( $S_{a1}$ ) d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) de concentration molaire volumique  $C_{a1}$  inconnue (à déterminer) dans un bécher de 250 mL assez large. Y ajouter un volume de 90 mL d'eau distillée mesuré à l'éprouvette graduée. Pourquoi procède-t-on ainsi ? Pourquoi mesurer ce volume à l'éprouvette ?

E.7. : Ajouter dans ce bécher qqes gouttes d'indicateur coloré : B.B.T. ou hélianthine ou phénolphthaleïne. Ajouter également un barreau aimanté.

E.8. : Mettre le bécher sur l'agitateur magnétique et installer le pH-mètre et le conductimètre.

E.9. : Verser la solution titrante de soude de 1 mL en 1 mL jusqu'à  $V_{BE} - 1 \text{ mL}$  (l'ordre de grandeur de  $V_{BE}$  peut être déterminé en réalisant un rapide dosage colorimétrique : on trouve  $V_{BE} \approx 10 \text{ mL}$ ). Puis de 0,1 mL en 0,1 mL de  $V_{BE} - 1 \text{ mL}$  à  $V_{BE} + 1 \text{ mL}$ . Puis enfin de nouveau de 1 mL en 1 mL de  $V_{BE} + 1 \text{ mL}$  à 20 mL. Remplir le tableau ci-après et **tracer directement les courbes sur REGRESSI**. Repérer également le volume du changement de couleur de l'indicateur coloré.

|                                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $V_b$ (mL)                      |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH                              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> ) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

##### **1.2. Tracé de la courbe pH = f ( $V_b$ )**

E.10. : Tracer la courbe pH = f ( $V_b$ ) en utilisant le logiciel REGRESSI.

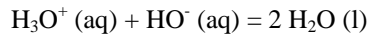
##### **1.3. Tracé de la courbe $\sigma$ = f ( $V_b$ )**

E.11. : Tracer la courbe  $\sigma$  = f ( $V_b$ ) en utilisant le logiciel REGRESSI.

## 2.- Détermination du point d'équivalence

### 2.1. Définition de l'équivalence

C.12. : On dit qu'on est à l'équivalence d'une réaction chimique de dosage lorsque les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :



On est à l'équivalence lorsqu'on a ajouté autant de quantité de matière d'ions hydroxyde qu'il y avait de quantité de matière d'ions oxonium :

$$\frac{[n(\text{H}_3\text{O}^+)]_{\text{init}}}{1} = \frac{[n(\text{HO}^-)]_{\text{ajouté}}}{1}$$

$$C_{a1} \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

avec :  $C_b$  : concentration molaire volumique de la solution titrante.

$V_{bE}$  : volume de solution titrante versé pour obtenir l'équivalence.

$C_{a1}$  : concentration molaire volumique de la solution ( $S_{a,1}$ ) d'acide chlorhydrique.

$V_a$  : volume dosé de la solution ( $S_{a,1}$ ) d'acide chlorhydrique.

Rq. : cette relation n'est valable que pour le dosage d'un monoacide par une monobase.

### 2.2. A l'aide du graphe pH = f ( $V_b$ )

#### • par connaissance de $\text{pH}_E$

Q.13. : La réaction de titrage étant totale, le pH à l'équivalence est celui de l'eau pure (les autres espèces  $\text{Cl}^- (\text{aq})$  et  $\text{Na}^+ (\text{aq})$  étant spectatrices et n'ayant aucune influence sur le pH) donc égal à 7,0 à 25 °C. Donner la valeur expérimentale de  $V_{bE}$  dans ce cas.

Q.14. : En déduire la concentration molaire volumique  $C_{a1}$  de la solution ( $S_{a,1}$ ) d'acide chlorhydrique.

#### • par la méthode dites « des tangentes parallèles »

C.15. : On trace deux tangentes à la courbe expérimentale, parallèles entre elles : ( $\Delta_1$ ) et ( $\Delta_2$ ) de part et d'autre du saut de pH. On trace ensuite la droite ( $\Delta$ ), parallèle à ( $\Delta_1$ ) et ( $\Delta_2$ ) et équidistante de ces deux droites. L'intersection de cette droite ( $\Delta$ ) avec la courbe pH = f ( $V_b$ ) donne le point d'équivalence E.

E.16. : Déterminer  $\text{pH}_E$  et  $V_{bE}$  par cette méthode (la méthode des tangentes parallèles peut être réalisée rapidement sous REGRESSI en sélectionnant le curseur tangente en validant l'option méthode des tangentes).

#### • en utilisant l'extremum de la dérivée

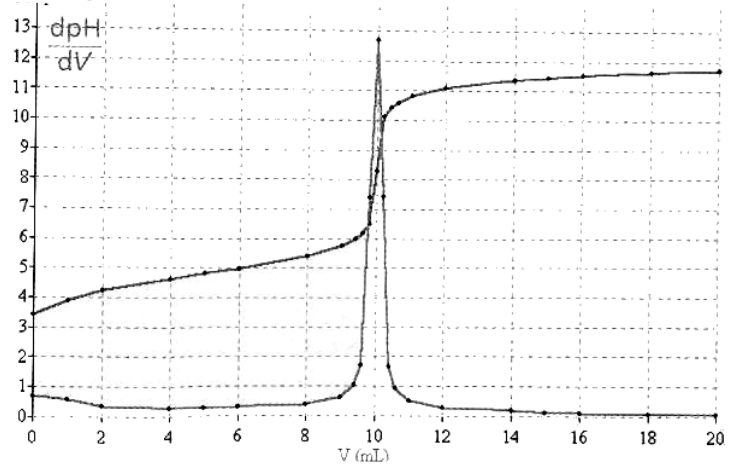
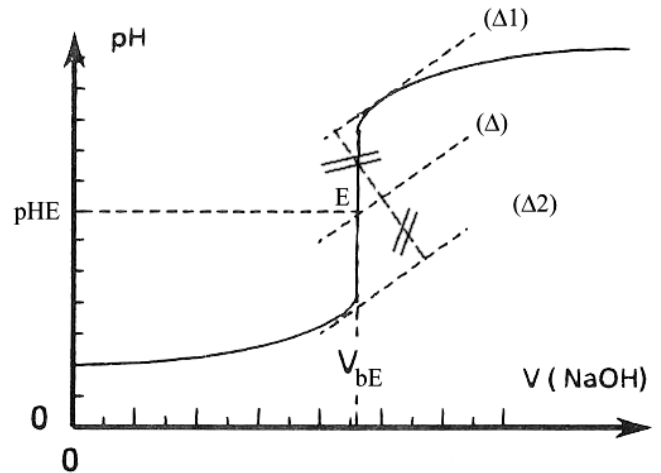
$$\frac{dpH}{dV_b}$$

E.17. : Utiliser le logiciel informatique REGRESSI (ou un autre)

pour calculer la fonction  $\frac{dpH}{dV_b}$ .

C.18. : Au point d'équivalence, la courbe passe par un point d'inflexion : sa dérivée passe par un maximum. Connaissant  $V_{bE}$ , on détermine  $\text{pH}_E$  en utilisant la courbe pH = f ( $V_b$ ).

Q.19. : Déterminer par cette méthode  $V_{bE}$  et  $\text{pH}_E$ .



### 2.3. en utilisant un indicateur coloré acido-basique

C.20. : Un indicateur coloré possède une teinte acide, basique et une teinte sensible.

On choisit l'indicateur coloré de telle sorte que sa zone de virage soit entièrement comprise dans le « saut de pH » (i.e. la partie quasi-verticale de la courbe pH = f ( $V_b$ )). Lorsque l'indicateur change de couleur « à la goutte près », on a  $V_b = V_{bE}$ .

Q.21. : Déterminer les indicateurs colorés convenables pour déterminer  $V_{bE}$  à partir de la courbe pH = f ( $V_b$ ). Déterminer  $V_{bE}$  par cette méthode en précisant l'indicateur coloré utilisé.

#### Influence des concentrations

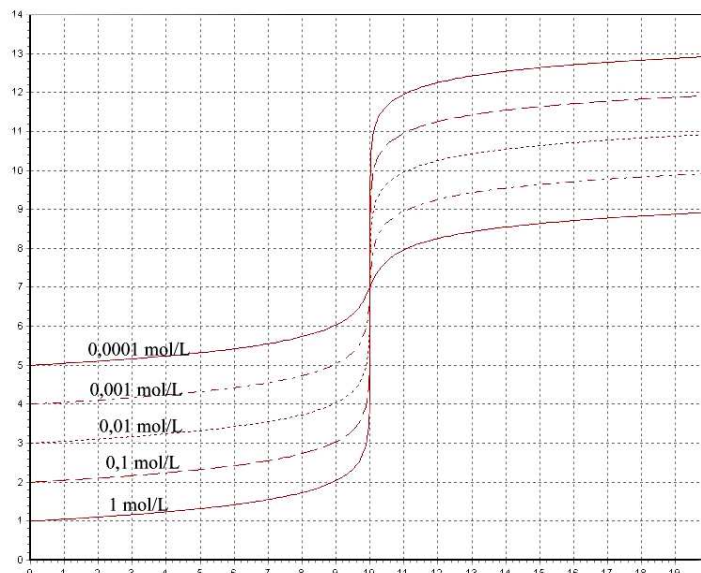
C.22. : Si  $C_a = C_b = C$ , on a des courbes ci-après. Plus les concentrations sont faibles, plus les sauts de pH sont petits.

| nom                 | pKi  | zone de virage acide / basique |
|---------------------|------|--------------------------------|
| Thymol bleu         | 1,7  | rouge 1,2/ jaune 2,8           |
| Hélianthine         | 3,4  | rouge 3,1/ orangé 4,4          |
| Méthyle rouge       | 5,0  | rouge 4,2/ jaune 6,3           |
| Bleu de bromothymol | 7,3  | jaune 6,0/ bleu 7,6            |
| Rouge de phénol     | 8,0  | jaune 6,8/ rouge 8,4           |
| Thymol bleu         | 9,2  | jaune 8,0/ bleu 9,6            |
| Phénolphtaléine     | 9,7  | incol.8,3/ rose 10,0           |
| Thymolphtaléine     | 10,2 | incol.9,3/ bleu 10,5           |
| Bleu de Nil         | 10,6 | bleu 10,1/rouge 11,1           |

Dans le cas où l'acide et la base sont entièrement dissociés, on a toujours, à l'équivalence,  $\text{pH}_E = 7$ .

Exemple : On a représenté ci-contre la simulation obtenue à l'aide du logiciel Dozzaqueux du dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude en faisant varier la concentration en acide et en base.

Q.23. : A partir de ces courbes, déterminer les indicateurs colorés que l'on peut utiliser dans ces différents dosages pour déterminer le volume de solution titrante à l'équivalence  $V_{bE}$ .



#### 2.4. A l'aide du graphe $\sigma = f(V_b)$

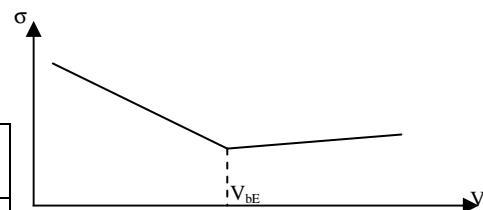
C.24. : Dans le cas du dosage d'un acide par une base entièrement dissociés, à l'équivalence, la conductivité de la solution est alors minimale. Si de plus, on peut négliger les effets de la dilution lors de l'ajout de la soude (ce qui est à peu près le cas ici le cas ici puisqu'on ajoute 90 mL d'eau), les courbes sont deux portions de droite.

Q.25. : Déterminer  $V_{bE}$  obtenu par cette méthode.

#### 2.5. : Comparaison des valeurs. Détermination de $C_{a1}$

E.26. : Remplir le tableau ci-après :

| Méthode            | $\text{pH}_E = 7$ | Tangentes parallèles | Dérivée | Ind. Coloré | $\sigma$ |
|--------------------|-------------------|----------------------|---------|-------------|----------|
| $V_{bE}$ (mL)      |                   |                      |         |             |          |
| $C_{a,1}$ (mmol/L) |                   |                      |         |             |          |



Q.27. : Discuter les résultats obtenus. En déduire la valeur de  $C_{a1}$  : concentration molaire volumique de la solution ( $S_{a1}$ ) d'acide chlorhydrique étudiée.

### III.- Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution ( $S_{a2}$ ) d'acide acétique par une solution ( $S_b$ ) d'hydroxyde de sodium (ou soude)

#### 1.- Mesures

E.28. : Reprendre les parties E.5. à E.11. en remplaçant la solution ( $S_{a1}$ ) par ( $S_{a2}$ ) solution d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de concentration molaire volumique  $C_{a2}$  inconnue

#### 2.- Détermination du point d'équivalence

E.28. : Reprendre les parties E.16. à E.27. .

#### 2.5. Détermination du pH à la demi-équivalence à l'aide du graphe $\text{pH} = f(V_b)$

Q.29. : Donner la définition de la demi-équivalence.

Q.30. : Si on appelle  $V_{b1/2}$  le volume de soude versé à la demi-équivalence, donner la relation entre  $V_{b1/2}$  et  $V_{bE}$ .

E.31. : Relever la valeur  $\text{pH}_{1/2}$  de la solution à la demi-équivalence.

Q.32. La valeur de  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  vaut 4,76 à 25 °C. Comparer  $\text{pK}_a$  à  $\text{pH}_{1/2}$ . Que remarque-t-on ?

Q.33. : Justifier le résultat précédent