

# TP de chimie : titrage acido-basique par suivi pHmétrique

## I Buts du TP

- Mettre en évidence une nouvelle façon de repérer l'équivalence en suivant le pH du système tout au long d'un titrage acidobasique.
- Choisir un indicateur coloré adapté à un titrage acido-basique colorimétrique.

## II Préliminaires

Le titrage effectué aujourd'hui est un titrage « biaisé » puisque vous allez connaître à l'avance la concentration de la solution titrée. Il a seulement pour but de vous faire visualiser comment on peut obtenir la situation correspondant à l'équivalence en suivant le pH du système au cours des ajouts successifs de la solution titrante.

La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On dose  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  de solution d'acide éthanóique de concentration en soluté apporté  $c_A = 8,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

(\*) 1) Indiquer le réactif titrant et le réactif titré. Ecrire l'équation chimique de la réaction associée à la transformation du titrage. Calculer sa constante d'équilibre. On donne  $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $\text{p}K_e = 14$  à  $25^\circ\text{C}$  (on suppose que ces constantes varient très peu entre  $25^\circ\text{C}$  et la température de la salle).

(\*) 2) Rappeler la définition de l'équivalence. Dresser le tableau d'avancement du titrage correspondant à l'équivalence. On rappelle qu'une réaction de titrage est **toujours quasi-totale**. Préciser alors pourquoi seulement deux lignes suffisent dans ce tableau. En déduire très proprement le volume de solution titrante versé à l'équivalence  $V_E$ . Donner les trois autres caractéristiques que doit satisfaire une réaction de titrage.

## III Protocole expérimental

### 1 Matériel

pH-mètre, burette graduée de 25,0 mL, pipettes jaugées de 20,00 mL, pipettes graduées, béchers de 100 mL, agitateur magnétique, barreau aimanté, support, pinces, noix.

### 2 Produits

solution d'acide éthanóique de concentration en acide apportée  $c_A = 8,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration en soluté apportée  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , solutions tampons pH = 7 et pH = 4, eau distillée.

### 3 Manipulation

- Régler le pHmètre (température et étalonnage avec les tampons).
- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Introduire dans un bécher un volume  $V_A = 20,00 \text{ mL}$  de la solution d'acide éthanóique.
- Introduire le barreau aimanté (ou « turbulent ») et régler la rotation.
- Rincer et essuyer la sonde pHmétrique et l'introduire dans le bécher. **Attention au turbulent !!**
- Verser la solution d'hydroxyde de sodium. (voir paragraphe « *On procédera comme suit pour le dosage* ») On note  $V_b$  le volume de solution titrante versé. Mesurer le pH après chaque addition. Noter le résultat des mesures et tracer **simultanément** la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  (échelle : 1 cm pour 1 unité de pH ; 1 cm pour 2 mL).
- (\*) Préparer le graphique à l'avance. (échelle : 1 cm pour 1 unité de pH de 0 à 14 ; 1 cm pour 2 mL).

(\*) *On procédera comme suit pour le dosage :*

(0) Ajouter au départ la solution titrante mL par mL. Placer les 4 premiers points sur le graphique.

(1) Tracer fictivement le segment de droite passant par les deux derniers points expérimentaux puis ajouter 1 mL de solution. Placer le nouveau point.

Si le nouveau point obtenu est sur le segment de droite, reprendre au (1).

S'il est au dessus du segment, ajouter 0,5 mL, placer le nouveau point obtenu alors et reprendre au (1) avec 0,5 mL. On réitère cette méthode en passant ensuite à 0,2 mL (on ne prendra pas de volume plus petit). A partir du moment où le nouveau point se trouve en dessous du segment de droite passant par les deux derniers points expérimentaux, revenir à un ajout de 0,5 mL ; puis progressivement de 1 mL.

|            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $V_b$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_b$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_b$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_b$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_b$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## IV Exploitation

### 1 Courbe expérimentale

A partir des points expérimentaux, tracer la courbe. Y placer au crayon à papier légèrement le point appelé point équivalent E d'abscisse  $V_b = V_E$ . Observer et commenter l'évolution de pH autour de ce point.

### 2 Détermination de l'équivalence par la méthode de la dérivée

Imaginons que la concentration en acide ne soit pas connue. Pour la déterminer, il faut obtenir, à partir de la courbe expérimentale donnant le pH en fonction de  $V_b$ , le volume équivalent  $V_E$ .

Rentrer les données expérimentales dans l'ordinateur (tableur d'Openoffice) : volume  $V_b$  en colonne A (ligne 1 pour les titres, ligne 2 pour  $V_b = 0$  mL, ligne 3 pour le  $V_b$  qui suit dans votre tableau etc.), pH en colonne B. Afficher le graphique  $\text{pH} = f(V_b)$  (sélectionner les cases des deux colonnes avec des chiffres, menu insertion diagramme) en choisissant un type XY avec points et lignes. N'oubliez pas de sélectionner et de donner des noms à vos axes (suivant,

suivant, suivant). La courbe étant tracée, que pouvez vous dire de la valeur de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_b}$  en fonction de  $V_b$  au

cours du dosage ? En particulier, quelle est son évolution autour du point équivalent ?

Rentrer les valeurs de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_b}$  dans le tableau en colonne C. La valeur de la dérivée  $\frac{dpH}{dV_b}$  en un point

expérimental  $A_n$  sera approximée par la valeur de la pente de la droite passant par les deux points expérimentaux  $A_{n-1}$  et  $A_{n+1}$  encadrant le point  $A_n$ . On placera donc en colonne C, pour la case C3, la formule  $= (B4 - B2) / (A4 - A2)$  (ne pas oublier le « = » sinon l'ordinateur ne comprend pas que vous lui demandez d'effectuer un calcul) et ainsi de suite (utiliser le curseur/ascenseur en le tirant sur la colonne entière). La première et la dernière ligne n'ont bien sûr pas de valeur pour cette colonne. Afficher sur

le même graphique les deux courbes  $\text{pH} = f(V_b)$  et  $\frac{dpH}{dV_b} = f(V_b)$ . Comment se fait alors la lecture du volume ajouté de

l'équivalence ?

Vérifier la validité de cette méthode.

### 3 Choix d'un indicateur coloré approprié pour déterminer l'équivalence du titrage

Voici ci-dessous les zones de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques. Reporter ces zones de virage sur la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ .

| Indicateur coloré ( $pK_A$ ) | Couleur forme acide | Zone de virage | Couleur forme basique |
|------------------------------|---------------------|----------------|-----------------------|
| BBT (7,1)                    | Jaune               | 6,0 – 7,6      | Bleu                  |
| Rouge de crésol ( )          | Jaune               | 7,2 – 8,8      | Rouge                 |
| Phénolphthaléine (9,6)       | incolore            | 8,3 – 10       | Rose violacé          |

Les critères utilisés pour choisir l'indicateur coloré approprié sont les suivants, par ordre d'importance :

1. La zone de virage de l'indicateur doit s'étaler sur un faible intervalle de volume de solution titrante ajoutée : le virage doit se faire à la goutte près si possible.
2. La zone de virage doit être la plus centrée par rapport au saut de pH et, si possible, la valeur  $\text{pH}_E$  du pH à l'équivalence doit se trouver dans la zone de virage de l'indicateur.

Quel indicateur vous semble-t-il le mieux adapté ? Proposer une méthode de titrage de la solution d'acide éthanoïque utilisant cet indicateur.

