

TP χ 04 – Étude d'une courbe de titrage par suivi pH-métrique

Objectifs

- Réaliser, par suivi pH-métrique, le titrage d'un acide ou d'une base en solution aqueuse.
- Déterminer le volume versé à l'équivalence.

Matériel

- Une solution d'acide éthanóique de concentration molaire apportée en acide éthanóique $c_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire apportée en hydroxyde de sodium $c_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Eau distillée
- Solutions tampons (pH = 7 et pH = 4).
- Un pH-mètre
- Une burette graduée
- Trois béchers.
- Une pipette jaugée de 10 mL et un pipeteur.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.

I. Préparation du montage

- Avec la solution titrante (solution de soude), rincer la burette puis la remplir ; ajuster le zéro.
- Rincer la pipette jaugée avec de la solution à titrer (solution d'acide éthanóique) ; prélever un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution à titrer puis verser ce volume d'acide dans un bécher propre.
- Disposer, sur l'agitateur magnétique, le bécher dans lequel on aura ajouté un barreau aimanté.
- Étalonner le pH-mètre à l'aide des solutions tampon.
- Placer le bécher sous la burette. Plonger la sonde du pH-mètre, tenue par son support, dans la solution d'acide.
- Si nécessaire, ajouter un peu d'eau distillée pour que l'électrode de mesure soit bien immergée.
- Effectuer le schéma du montage.

II. Mesures du pH et exploitation des résultats

- Pour chaque volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé, relever la valeur du pH.
- Verser la solution de soude :
 - de 0,2 mL en 0,2 mL pour $0 < V_B < 1 \text{ mL}$
 - de 1 mL en 1 mL jusqu'à ce que le pH commence à varier nettement : rapprocher alors les mesures (0,2 mL ou 0,5 mL)
 - après la brusque variation de pH, verser de nouveau la solution de soude de 1 mL en 1 mL (jusqu'à $V_B = 15 \text{ mL}$).

1) Tracer sur papier millimétré la courbe **pH = f(V_B)**

Choisir une échelle permettant à la courbe d'occuper une très grande partie de la feuille.

2) Écrire l'**équation de la réaction** chimique correspondant à ce titrage.

3) a) Quelle est la valeur du pH obtenu pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$?

b) En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- présents dans la solution.

c) La **transformation chimique** mise en jeu peut-elle être considérée comme **totale** ? Justifier.

4) a) Définir l'équivalence.

b) Prévoir par le calcul la valeur du volume de solution d'hydroxyde de sodium **versé à l'équivalence, $V_{\text{éq}}$** .

5) **Au saut de pH**, la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ change de concavité : elle présente alors un point d'inflexion noté I.

On détermine la position du point I par la **méthode des tangentes** :

- tracer deux tangentes à la courbe, parallèles et situées de part et d'autre du point I.

- tracer la parallèle à ces deux tangentes, **équidistante** de ces deux droites : le point d'intersection de cette parallèle avec la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ est le point d'inflexion I.

6) a) Comparer le volume versé à l'équivalence $V_{\text{éq}}$ à l'abscisse V_I du point d'inflexion de la courbe.

b) Conclure.

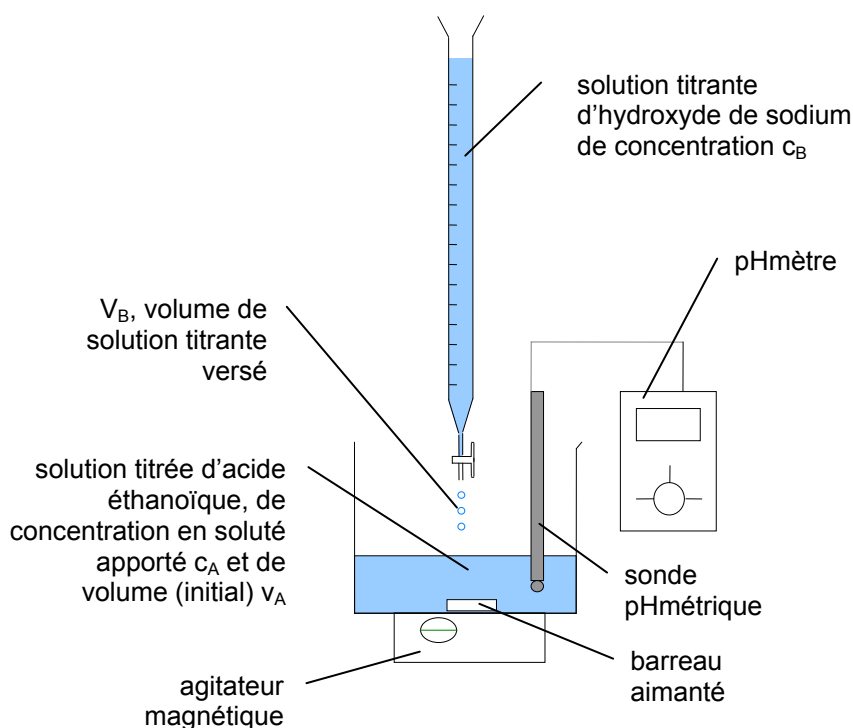
7) L'ajout d'eau distillée pour immerger l'électrode de mesure du pH modifie-t-il le volume de solution d'hydroxyde de sodium $V_{\text{éq}}$ versé à l'équivalence ? Justifier.

TP χ 04 – Étude d'une courbe de titrage par suivi pH-métrique – éléments de correction –

Suite à cette séance de travaux pratiques, voici ce qu'il faut savoir / savoir faire :

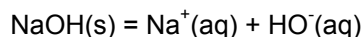
- Savoir rincer une burette graduée (avec la solution titrante), la remplir en ajustant le zéro, éliminer une bulle éventuelle près du robinet ;
- savoir prélever un certain volume de solution à titrer, dans un bécher préalablement rincé (avec la solution à prélever), et après avoir rincé la pipette jaugée (avec la solution à prélever) ;
- savoir étalonner le pH-mètre avec des solutions tampon, en rinçant et séchant la sonde convenablement ;
- savoir disposer le montage de titrage : bécher, agitateur magnétique, potence, burette graduée... s'assurer qu'il est stable, que la sonde pH-métrique est immergée ;
- savoir tracer une courbe de suivi pH-métrique en utilisant des volumes plus faibles pour chaque ajout de solution titrante, lorsque l'on approche du « saut de pH » ;
- savoir utiliser la méthode des tangentes (en la réalisant proprement sur la courbe) afin de mesurer la valeur du volume équivalent ;
- savoir définir l'équivalence du dosage, en déduire une relation entre la quantité de substance titrante versée et la quantité de substance titrée initiale, et en déduire par un calcul, la concentration recherchée ;
- savoir expliquer pourquoi l'ajoute d'eau distillée au début du dosage afin que la sonde soit immergée, ne modifie pas la valeur du volume équivalent.

I. Préparation du montage



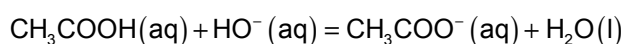
II. Mesures du pH et exploitation des résultats

- 1) Voir courbe, page suivante.
- 2) La solution d'hydroxyde de sodium contient des ions sodium $\text{Na}^+(\text{aq})$ et des ions hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$. En effet, la soude se dissout dans l'eau suivant la réaction totale :



La solution d'acide éthanoïque contient de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$

L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



- 3) a) Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, on obtient $\text{pH} = 4,4$.

de l'eau dans le bécher au départ, rapproche la valeur du pH de 7).

- b) La concentration en ions hydronium pour $V_B = 6,0$ mL, dans le bécher, à l'équilibre, est :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ (avec } pH = 4,4)$$

Comme par ailleurs, nous avons

$$[HO^-]_f \times [H_3O^+]_f = K_E, \text{ il vient :}$$

$$[HO^-]_f = \frac{K_E}{[H_3O^+]_f} = K_E \times 10^{pH}.$$

À $25^\circ C$, nous avons $K_E = 1,0 \cdot 10^{-14}$; il vient donc :

$$[HO^-]_f = 1,0 \cdot 10^{-14} \times 10^{4,4} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c) La concentration en ions hydronium à l'équilibre étant très faible comparée à celle de la solution titrante ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), nous pouvons considérer que ces ions hydronium ont été pratiquement tous consommés.

Or nous nous trouvons *avant* l'équivalence, c'est-à-dire que les ions hydroniums sont donc introduits *en défaut* ; ils sont limitants. Si les réactifs limitants sont entièrement consommés, c'est que la réaction est totale.

- 4) L'équivalence survient lorsque les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire lorsque nous avons :

$$n(CH_3COOH)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versés}}$$

$$n(CH_3COOH)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versés}}$$

$$\Leftrightarrow c_A \times V_A = c_B \times V_{\text{éq}}$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{éq}} = \frac{c_A \times V_A}{c_B}$$

$$\begin{aligned} \text{AN: } V_{\text{éq}} &= \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \\ &= 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 10,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

- 6) a) Le volume versé à l'équivalence $V_{\text{éq}}$ que l'on mesure par la méthode des tangentes est de 12,2 mL. Il n'est pas le même que celui que nous avons calculé. Cela s'explique par le fait que les solutions utilisées n'avaient sans doute pas la concentration prévue (en raison d'une imprécision lors de leur préparation, probablement).
- 7) L'ajout d'eau distillée pour immerger l'électrode de mesure du pH ne modifie pas le volume de solution d'hydroxyde de sodium $V_{\text{éq}}$ versé à l'équivalence.

En effet, l'équivalence est atteinte lorsque nous avons $n(CH_3COOH)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versés}}$.

Or le fait d'ajouter de l'eau distillée dans le bécher au début ne modifie pas la *quantité* de molécules d'acide éthanóïque CH_3COOH (c'est la *concentration* de l'acide qui est affectée).

Toutefois il ne faut pas abuser de l'ajout d'eau distillée car cela a pour effet de rendre moins marqué le « saut de pH » à l'équivalence (rajouter

Suivi pH-métrique

