



## TP N°7 : TITRAGE ACIDO-BASIQUE SUIVI PAR PH-METRIE

### Matériel :

- 1 pipette jaugée de 20 mL
- 1 burette de 25 mL
- 1 bécher de 100 mL
- 1 poire d'aspiration
- Papier absorbant
- 1 pH-mètre et ses électrodes
- 1 ordinateur avec le logiciel Excel

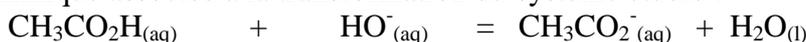
### Produits :

- Solutions tampons pour l'étalonnage du pH-mètre
- Solution d'acide acétique (ou solution d'acide éthanoïque) de concentration molaire connue :  $8.50 \cdot 10^{-2}$  mol/L
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $1.00 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>
- Indicateurs colorés : rouge de méthyle, BBT et phénolphtaléine.  
+ 2 béchers 250 mL

**Temps de la manipulation :** 45 minutes

### II Questions :

1) Équation chimique associée à la transformation du système étudié :



2) Expression du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système et calcul de la constante

d'équilibre :

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq.}}} = K$$

d'où  $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq.}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}] \times K_e} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-14}} = 10^{9.2} = 1.6 \cdot 10^9$

3) Tableau descriptif de l'évolution du système :

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$			
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial})$	$n(\text{HO}^-, \text{versé})$	0	*
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) - x$	$n(\text{HO}^-, \text{versé}) - x$	x	*
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) - x_{\text{final}}$	$n(\text{HO}^-, \text{versé}) - x_{\text{final}}$	$x_{\text{final}}$	*

Le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence est tel que :

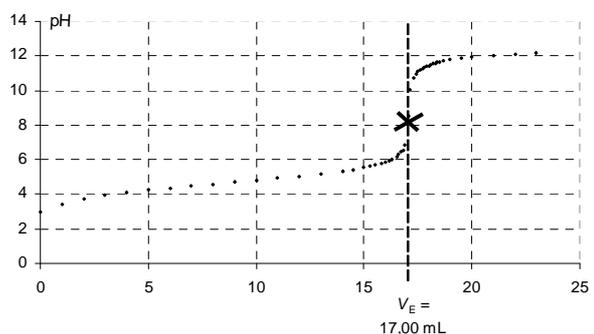
$$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) - x_{\text{final}} = 0 \quad \text{et} \quad n(\text{HO}^-, \text{versé}) - x_{\text{final}} = 0$$

soit :  $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{initial}) = n(\text{HO}^-, \text{versé})$ .

$$D'où V_E = \frac{ca \times Va}{cb} = \frac{8.5 \cdot 10^{-2} \times 20.00 \cdot 10^{-3}}{1.00 \cdot 10^{-1}} = 0.017L = 17mL$$

4) Courbe pH = f(V) : exemple de tracé réalisé avec un tableur à partir de valeurs expérimentales :

On observe un important saut de pH autour du volume versé à l'équivalence

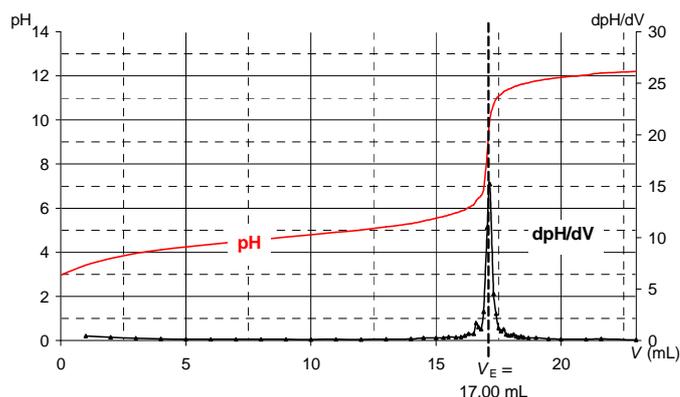


- 5) Courbe  $\frac{dpH}{dV} = g(V)$  : exemple de tracé réalisé avec un tableur à partir de valeurs expérimentales.

La courbe  $\frac{dpH}{dV} = g(V)$  est tracée en utilisant

dans le tableur la relation  $\frac{dpH}{dV} = \frac{pH_{i+1} - pH_{i-1}}{V_{i+1} - V_{i-1}}$  à

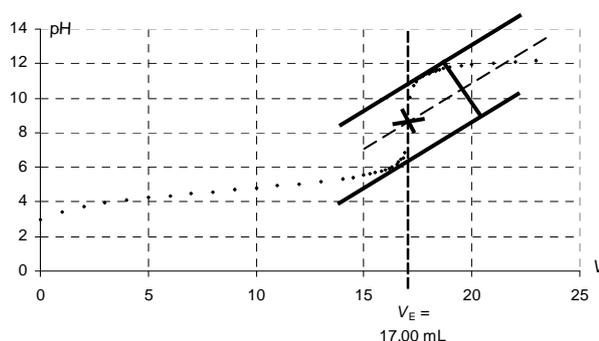
partir de  $V = 1$  mL.



- 6) Ceci permet de conclure que le point équivalent pour un titrage pH-métrique a même abscisse que l'extrémum de la courbe  $\frac{dpH}{dV} = g(V)$ .

- 7) On peut effectuer la méthode des tangentes sur la courbe  $pH=f(V)$

On trouve bien le même volume équivalent que par la méthode du tracé de la courbe dérivée.



- 8) Choix de l'indicateur coloré pour repérer l'équivalence :

- Celui-ci va se choisir par rapport à son  $pK_A$  ou sa zone de virage en comparaison avec le pH à l'équivalence obtenue lors du titrage.
- On dose un acide « faible » par une base « forte » donc la solution à l'équivalence est basique, le pH est aux alentours de 8 (un peu plus) à l'équivalence.
- D'après les indicateurs donnés, la phénophtaléine semble le mieux convenir car le pH de début de sa zone de virage est de 8.3.

- 9) On procèdera en mettant **quelques gouttes de phénophtaléine** dans le volume d'acide prélevé avant de procéder au titrage comme précédemment :

- On commencera à faire tomber la soude par goutte en **regardant la réaction dans le bécher**.
- On pourra procéder **rapidement au début puis** quand le rose qui apparaît dans le bécher à chaque ajout de soude disparaît plus lentement, on procède **au goutte-à-goutte**.
- **A la première goutte qui donne une persistance du rose**, on considère que l'on est à l'équivalence.

### Compléments :

- Tracé de la courbe  $pH = f(V)$  :

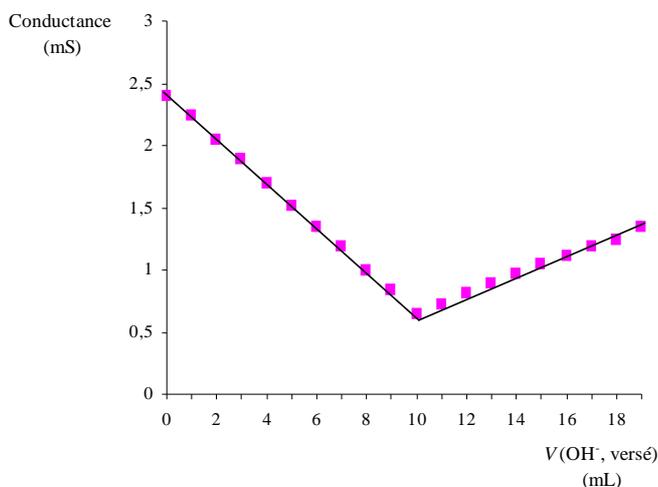
Dans cette séance de TP, la partie de la courbe intéressante se situe autour du volume versé à l'équivalence ; donc le tracé comporte plusieurs phases :

- ✓ ajout tous les mL de la solution d'hydroxyde de sodium ; au bout de quelques mL, on peut observer que les points sont alignés
- ✓ (1) tracer fictivement le segment de droite passant par les deux derniers points expérimentaux (en posant une règle par exemple) puis ajouter 1 mL de solution :
  - soit le point est sur le segment de droite et on reprend au (1),



- soit le point se situe au-dessus du segment (respectivement au-dessous s'il s'agit d'un titrage par l'acide chlorhydrique), cela signifie que l'on approche de l'équivalence, on ajoute alors 0,50 mL de solution et on reprend au (1) avec 0,5 mL ;
  - ✓ on itère cette méthode en passant ensuite à 0,2 mL puis le volume de solution ajouté est 0,1 mL et enfin goutte à goutte afin d'avoir un nombre de points important dans le saut de pH.
- L'un des objectifs prioritaires de la classe de première S était la compréhension du titrage et de l'équivalence. Pour ce faire, il a été choisi, à ce moment de l'apprentissage, d'utiliser une observable, la conductance, variant linéairement (dans certaines conditions de concentration) avec les quantités de matière. Rappelons l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique acide-base  $G = f(V)$  sur un exemple :

Courbe expérimentale de titrage conductimétrique acide-base :  $G = f(V)$



Concentration molaire de la solution de soude :  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$   
Volume d'acide chlorhydrique : 20,0 mL étendu à 200 mL  
Sonde simple constituée de deux lames de cuivre  
Tension sinusoïdale 250 Hz ; 1,0 V efficace maintenue constante.

L'identification du point singulier de cette courbe avec le point équivalent a été faite (toujours en classe de première) grâce à un travail sur les bilans de matière. La raison du choix de la conductimétrie reposait sur l'analyse des difficultés des élèves : en effet, lors des suivis pH-métriques (ou "colorimétriques"), nombre d'élèves pensent que le système ne se transforme pas dès les premiers ajouts puisqu'il n'y a pas de variation notable de l'observable (valeur du pH ou changement de couleur de la solution) ; le système ne se transformerait que lors de l'addition de la goutte de réactif titrant conduisant à une forte variation de l'observable (saut de pH ou changement de couleur de la solution). Les titrages d'oxydoréduction "colorimétriques" ont été étudiés également en classe de première : titrage d'une solution d'ions fer(II) par les ions permanganate, par exemple. Il s'agit avec ce travail sur la courbe de titrage pH-métrique en terminale de renforcer cet apprentissage et d'aider l'élève à donner un sens chimique à cette singularité qu'est le saut de pH correspondant au point d'équivalence.