

## DOSAGE pH-MÉTRIQUE D'UN MÉLANGE - TP

### 1. Étalonnage du pH-mètre

- Les pH-mètres sont constitués d'une cellule de pH-métrie (électrode de verre + électrode de référence) branchée sur un voltmètre par l'intermédiaire d'un dispositif électronique spécialisé.

Les électrodes délivrent une tension variant de façon affine en fonction du pH et l'étalonnage consiste à régler les coefficients de la tension  $U = a \text{ pH} + b$  afin que les mesures de la tension par le voltmètre redonnent inversement les valeurs du pH (l'affichage est directement en valeurs de pH recalculées).

Certains pH-mètres ont un coefficient de "pente"  $a$  imposé, et l'étalonnage se limite alors à ajuster  $b$  par comparaison à une solution tampon  $\text{pH} \approx 7$  (ni acide, ni basique).

Les pH-mètres de précision ont deux réglages (dans l'ordre indiqué !) :

- ◊ un ajustement de  $b$  avec une solution tampon  $\text{pH} \approx 7$  ;
- ◊ un ajustement de  $a$  avec une solution tampon  $\text{pH} \approx 4$  ou  $10$  (selon la manipulation effectuée).

◊ remarque : certains pH-mètres disposent d'un réglage en température pour éviter de refaire l'étalonnage quand on effectue des mesures avec des solutions de températures différentes ; c'est alors souvent le même bouton qui sert au réglage de  $a$  et de température (la pente  $a$  augmente avec la température).

- Placer la cellule de pH-métrie sur le support et la brancher sur le pH-mètre ; mettre celui-ci en marche.

- Pour chacun des étalonnages :

- ◊ plonger la cellule de pH-métrie dans la solution tampon (la valeur utilisée dépend du modèle de pH-mètre) puis ajuster pour que la valeur affichée corresponde au pH utilisé ;
- ◊ sortir la cellule de pH-métrie, la rincer et l'essuyer délicatement (on peut absorber par capillarité la plupart de l'eau restant sur les électrodes).

☞ **remarque** : lors des différentes manipulations, il est important de prendre un soin particulier à **éviter le contact des solutions de soude avec le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) contenu dans l'air** (à moins de vouloir au contraire étudier spécialement son influence).

### 2. Dosage d'un acide fort par une base forte

#### 2.1. Mesures

- Préparer la burette avec de la solution de soude à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Prélever un volume  $V_a = 10,0 \text{ mL}$  de solution de HCl à doser ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la verser dans un bécher, compléter avec  $V_0 = 40 \text{ mL}$  d'eau distillée pour pouvoir tremper la cellule de pH-métrie.
- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer le pH en fonction du volume  $V_b$  de solution de soude versée (y compris  $V_b = 0$ ), en effectuant des mesures par  $1 \text{ mL}$  versé, mais plus rapprochées au voisinage de l'équivalence (par  $0,2$  ou  $0,25 \text{ mL}$  entre  $V_b = 8 \text{ mL}$  et  $V_b = 12 \text{ mL}$ ).
- Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_b$  de solution dosante ; repérer le "saut de pH" et l'équivalence (par la méthode de la dérivée) et en déduire la concentration de la solution dosée.

## 2.2. Approfondissement : méthode de Gran

- Pour  $V_b < V_e = \frac{C_a V_a}{C_b}$  (volume à l'équivalence) :  $[H_3O^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V_e - V_b)}{V_a + V_0 + V_b}$  ce qui peut s'écrire :  $F(V_b) = (V_a + V_0 + V_b) \cdot [H_3O^+] = C_b \cdot (V_e - V_b)$  avec  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ .

La fonction  $F(V_b) = (V_a + V_0 + V_b) \cdot 10^{-pH}$  est donc en principe une fonction affine qui s'annule pour  $V_b = V_e$ , ce qui permet d'obtenir l'équivalence.

- En réalité, cette fonction ne s'annule pas exactement à l'équivalence si on tient compte des  $H_3O^+$  de l'autoprotolyse (négligés dans le calcul précédent) ; mais contrairement à la méthode "classique", la méthode de Gran n'utilise presque pas les points correspondant au saut de pH (plus difficiles à mesurer à cause de la "brutalité" du saut de pH) : l'équivalence est obtenue par extrapolation de l'ensemble des mesures qui précèdent l'équivalence (même éventuellement si on a raté certaines des mesures).

- D'une façon analogue pour  $V_b > V_e$  (après l'équivalence) :  $[OH^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_0 + V_b} = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$  ce qui peut s'écrire :  $F'(V_b) = (V_a + V_0 + V_b) \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C_b \cdot (V_b - V_e)$  avec  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ .

On peut ainsi préciser l'équivalence en utilisant la fonction  $F'(V_b) = (V_a + V_0 + V_b) K_e 10^{pH}$  qui est en principe une fonction affine qui s'annule pour  $V_b = V_e$ .

## 3. Dosage d'un acide faible par une base forte

### 3.1. Mesures

- Préparer la burette avec de la solution de soude à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Prélever un volume  $V_a = 10,0 \text{ mL}$  de solution de  $CH_3COOH$  à doser ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la verser dans un bêcher, compléter avec  $V_0 = 40 \text{ mL}$  d'eau distillée pour pouvoir tremper la cellule de pH-métrie.
- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer le pH en fonction du volume  $V_b$  de solution de soude (y compris  $V_b = 0$ ), en effectuant des mesures par  $1 \text{ mL}$  versé, mais plus rapprochées au début de la courbe (par  $0,2$  ou  $0,25 \text{ mL}$  jusqu'à  $V_b = 2 \text{ mL}$ ) et au voisinage de l'équivalence (par  $0,2$  ou  $0,25 \text{ mL}$  entre  $V_b = 8 \text{ mL}$  et  $V_b = 12 \text{ mL}$ ).
- Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_b$  ; repérer le "saut de pH" et l'équivalence (par la méthode de la dérivée) et en déduire la concentration de la solution dosée ; repérer la demi-équivalence et en déduire le  $pK_a$ .

### 3.2. Approfondissement : méthode de Gran

- Pour  $V_b < V_e = \frac{C_a V_a}{C_b}$  (volume à l'équivalence) :
$$[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V_e - V_b)}{V_a + V_0 + V_b} ; [CH_3COO^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_0 + V_b}$$
et donc :  $[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{V_e - V_b}{V_b}$
- ce qui peut aussi s'écrire :  $G(V_b) = V_b \cdot [H_3O^+] = K_a \cdot (V_e - V_b)$  avec  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ .

La fonction  $G(V_b) = V_b 10^{-\text{pH}}$  est donc en principe une fonction affine qui s'annule pour  $V_b = V_e$ , ce qui permet d'obtenir l'équivalence, ainsi que la pente correspond à  $K_a$ .

- Ici encore, contrairement à la méthode "classique", la méthode de Gran n'utilise pratiquement pas les points correspondant au saut de pH (parfois très peu marqué pour certains acides faibles) : l'équivalence est obtenue par extrapolation de l'ensemble des mesures qui précèdent l'équivalence (même éventuellement si on a raté certaines des mesures). La méthode de Gran permet par ailleurs de connaître la constante d'acidité tout aussi bien que la courbe de variation du pH.

#### 4. Dosage d'un mélange d'acide fort et d'acide faible

##### 4.1. Mesures

- Préparer la burette avec de la solution de soude à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Préparer dans un bécher un mélange de  $V'_a = 10,0 \text{ mL}$  de solution de HCl à doser ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), et de  $V''_a = 10,0 \text{ mL}$  de solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à doser ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), compléter avec  $V'_0 = 30 \text{ mL}$  d'eau distillée pour pouvoir tremper la cellule de pH-métrie.
- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer le pH en fonction du volume  $V_b$  de solution de soude versée (y compris  $V_b = 0$ ), en effectuant des mesures par  $1 \text{ mL}$  versé, mais plus rapprochées au voisinage des équivalences (par  $0,2$  ou  $0,25 \text{ mL}$  de  $V_b = 8 \text{ mL}$  à  $12 \text{ mL}$ , et de  $V_b = 18 \text{ mL}$  à  $22 \text{ mL}$ ).
- Tracer la courbe de variation du pH en fonction de  $V_b$  ; repérer les "sauts de pH" et les équivalences (par la méthode de la dérivée) ; en déduire les concentrations dans les solutions qui ont été mélangées ; repérer la "demi-équivalence" pour l'acide faible et en déduire le  $\text{p}K_a$ .

##### 4.2. Approfondissement : méthode de Gran

- Pour  $V_b < V'_e = \frac{C'_a V'_a}{C_b}$  (pour la première équivalence) :
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C'_a V'_a - C_b V_b}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V'_e - V_b)}{V_a + V'_0 + V_b} \quad \text{avec } V_a = V'_a + V''_a ;$$

ce qui peut aussi s'écrire :  $F(V_b) = (V_a + V'_0 + V_b) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = C_b \cdot (V'_e - V_b)$  avec  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

La fonction  $F(V_b) = (V_a + V'_0 + V_b) 10^{-\text{pH}}$  est donc en principe une fonction affine qui s'annule pour  $V_b = V'_e$ , ce qui permet d'obtenir l'équivalence.

- Ici encore, contrairement à la méthode "classique", la méthode de Gran n'utilise pratiquement pas les points correspondant au saut de pH (difficiles à mesurer pour le saut de pH parfois très peu marqué dans le cas des mélanges) : l'équivalence est obtenue par extrapolation de l'ensemble des mesures qui précèdent l'équivalence (même éventuellement si on a raté certaines des mesures).

- Pour  $V'_e < V_b < V_e = \frac{C'_a V'_a + C''_a V''_a}{C_b}$  (pour la seconde équivalence) :
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C'_a V'_a + C''_a V''_a - C_b V_b}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V_e - V_b)}{V_a + V'_0 + V_b} ; \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_b V_b - C'_a V'_a}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V_b - V'_e)}{V_a + V'_0 + V_b}$$

et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = K_a \frac{V_e - V_b}{V_b - V'_e}$ .

Ceci peut s'écrire :  $G(V''_b) = V''_b \cdot [H_3O^+] = K_a \cdot (V''_e - V''_b)$  avec  $V''_b = V_b - V'_e$ ,  $V''_e = V_e - V'_e = \frac{C''_a V''_a}{C_b}$  et  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ . La fonction  $G(V''_b) = V''_b 10^{-pH}$  est donc en principe une fonction affine qui s'annule pour  $V''_b = V''_e$ , ce qui permet d'obtenir l'équivalence, ainsi que la pente correspond à  $K_a$ .

- Ici encore, contrairement à la méthode "classique", la méthode de Gran n'utilise pratiquement pas les points correspondant au saut de pH (parfois très peu marqué pour les acides faibles) : l'équivalence est obtenue par extrapolation de l'ensemble des mesures qui précèdent l'équivalence (même éventuellement si on a raté certaines des mesures).

 **remarque** : en fin de séance, la cellule de pH-métrie doit être rincée et rangée dans son dispositif de protection (ou placée dans un bécher d'eau distillée) pour éviter les chocs, mais aussi pour éviter le dessèchement.

## DOSAGE pH-MÉTRIQUE D'UN MÉLANGE - TP

### Matériel

#### Pour chaque groupe (10 groupes)

1 pH-mètre  
≈ 40 mL de solution tampon pH ≈ 4  
≈ 40 mL de solution tampon pH ≈ 7  
1 burette graduée 25 mL sur support  
1 éprouvette graduée 50 mL  
2 pipettes jaugées 10 mL  
1 propipette  
1 agitateur magnétique (+ barreau)  
1 pissette à eau distillée  
4 bêchers

### Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	3 L
solution HCl ≈ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	500 mL
solution NaOH 0,100 mol.L <sup>-1</sup>	2 L
solution CH <sub>3</sub> COOH ≈ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	500 mL
feutres à verre	