

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 (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 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 $F(V_b) = (V_a + V_0 + V_b) 10^{-pH}$ 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 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 (y compris $V_b = 0$), en effectuant des mesures par 1 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) :

$$[CH_3COOH] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_0 + V_b} = \frac{C_b \cdot (V_e - V_b)}{V_a + V_0 + V_b} ; [CH_3CO_2^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_0 + V_b}$$
et donc : $[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3CO_2^-]} = K_a \frac{V_e - V_b}{V_b}$
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 CH_3COOH 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 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 mL , et de $V_b = 18 \text{ mL}$ à 22 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 pK_a .

4.2. Approfondissement : méthode de Gran

- Pour $V_b < V'_e = \frac{C'_a V'_a}{C_b}$ (pour la première équivalence) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C'_a V'_a - C_b V_b}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b (V'_e - V_b)}{V_a + V'_0 + V_b} \quad \text{avec } V_a = V'_a + V''_a ;$$

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) :


$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C'_a V'_a + C''_a V''_a - C_b V_b}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b (V_e - V_b)}{V_a + V'_0 + V_b} ; \quad [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_b V_b - C'_a V'_a}{V_a + V'_0 + V_b} = \frac{C_b (V_b - V'_e)}{V_a + V'_0 + V_b}$$

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

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 $\text{pH} \approx 4$
≈ 40 mL de solution tampon $\text{pH} \approx 7$
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 béchers

Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	3 L
solution $\text{HCl} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
solution $\text{NaOH} \ 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$	2 L
solution $\text{CH}_3\text{COOH} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
feutres à verre	