

# Suivi de réaction et dosage pHmétrique

Biblio : La chimie expérimentale t1 Dunod JFLM

But : Utiliser la conductimétrie pour déterminer une constante d'équilibre

La pHmétrie est une technique qui permet de suivre en temps réel l'évolution d'une réaction chimique. Elle permet notamment de doser des espèces chimiques ou de faire des suivis cinétiques.

## 1 Principes expérimentaux

### 1.1 Principe

Un pH-mètre indique le pH d'une solution en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans cette solution (c'est donc un voltmètre!) :

- une électrode de référence dont le potentiel  $E_{ref}$  est constant : par exemple, l'électrode au calomel saturé notée ECS ;
- une électrode de verre dont le potentiel  $E_{verre}$  varie en fonction du pH de la solution.

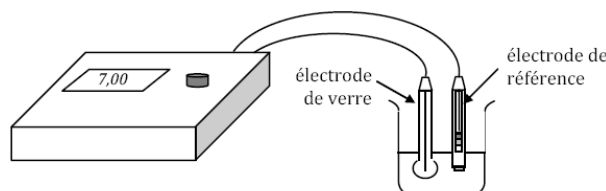


FIGURE 1 – Schéma du montage expérimental

Dans la pratique, on utilise souvent une électrode dite combinée dans laquelle sont réunies l'électrode de verre et l'électrode de référence. Ces deux électrodes (ou l'électrode combinée) sont(est) reliées(ée) au pH-mètre par un câble coaxial.

**Attention :** Ne pas laisser les électrodes « à sec » : prévoir un petit béccher rempli d'eau distillée, dans lequel on pourra les immerger entre deux expériences ;

Ne pas choquer ces électrodes, notamment l'électrode de verre qui est très fragile et dont le coût est élevé ; c'est pourquoi, sur le porte-électrodes, l'extrémité inférieure de l'électrode de référence (ECS) sera un peu plus basse que celle de l'électrode de verre, de façon à éviter tout heurt de cette dernière sur le barreau aimanté.

### 1.2 L'étalonnage

Lorsque les deux électrodes (ou l'électrode combinée) sont (est) plongées(ée) dans la solution, le pH-mètre mesure une différence de potentiel  $e$  qui est une fonction affine du pH :

$$e = E_{verre} - E_{ref} = A + BpH$$

où  $A$  et  $B$  sont des coefficients qui dépendent de la température.

Étalonner revient donc à déterminer les constantes  $A$  et  $B$  dans les conditions de l'expérience. Il existe pour cela une fonction déjà intégrée au pHmètre qui calcul directement la relation affine à partir de la mesure de deux solutions tampons (dont le pH est fixe).

Le pH des **solutions tampons** choisies doit être adapté à la gamme de pH étudiée : on choisit en général 7,0 et 4,0 si le pH-mètre doit servir à mesurer des pH plutôt acides, et 7,0 et 10 si le pH-mètre doit servir à mesurer des pH plutôt basiques.

Pour l'étalonnage en lui-même, se référer à la notice de l'appareil.

### 1.3 Mesures

Après rinçage et essuyage précautionneux de l'électrode combinée, la plonger dans la solution dont on désire mesurer le pH.

1. Agiter doucement la solution à l'aide d'un agitateur magnétique, et attendre la stabilisation du pH lu. Attention : l'électrode combinée est parfois protégée par un manchon en plastique. Il ne faut donc pas oublier d'enlever ce manchon avant la mesure.
2. A la fin des mesures, rincer l'électrode et la replacer dans sa solution de stockage.

### 1.4 Calculs théoriques

**Question 1 :** En physique, comment s'appelle une différence de potentiel ?

**Question 2 :** Y a t'il un courant qui circule dans le circuit ? Si oui, préciser les porteurs de charge.

**Question 3 :** La méthode de pHmétrie ressemble à une autre méthode de suivi chimique. Donner le nom de cette méthode et préciser succinctement son fonctionnement.

## 2 Partie expérimentale

On cherche à déterminer le degré d'acidité (pourcentage en masse) d'un vinaigre blanc, afin de vérifier l'indication de la bouteille : 8%.

L'acide contenu dans le vinaigre est l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On réalisera un titrage par de la soude  $\text{NaOH}$  à 0,1 mol/L afin de vérifier l'indication portée par la bouteille.

#### Degré d'acidité

Le degré d'acidité d'un vinaigre correspond à la masse d'acide acétique exprimée en gramme dans 100g de vinaigre.

Matériel : Verrerie, Vinaigre blanc (500 mL pour la classe), pHmètre et solution étalon, soude, indicateur coloré.

### 2.1 Préliminaire

Le vinaigre commerciale est trop concentré pour la concentration de soude donnée, il faut donc le diluer 10 fois. Vous utiliserez ensuite un volume  $V_v = 10$  mL de cette solution diluée.

**Question 1 :** Rédiger le protocole de dilution à mettre en place en précisant bien la verrerie.

Préciser le lien entre la concentration en acide dans la bouteille  $C_0$  et dans votre solution  $C_v$

**Question 2 :** Rédiger le protocole détaillé du dosage en précisant la verrerie utilisée. Estimer la précision de la concentration obtenue.

*Appeler la professeure pour vérifications*

#### Expérience :

- Réaliser le montage
- Étalonner le pHmètre
- Ajouter une vingtaine de mL d'eau distillée pour que les électrodes du pHmètre trempent bien dans la solution avant l'ajout de solution titrante.
- Lire la suite avant de continuer.

### 2.2 Expériences et exploitation

1. Quelle est la réaction de dosage ?
2. Quelles sont les caractéristiques importantes d'une réaction de dosage ?
3. Relier le volume équivalent  $V_{eq}$  à la concentration molaire  $C_0$  de l'acide éthanoïque dilué, puis au degré d'acidité d du vinaigre.
4. Estimer les facteurs d'incertitudes et calculer l'intervalle de confiance sur  $d$  connaissant celui sur  $V_{eq}$  et  $V_p$ .

### 2.2.1 Colorimétrie

Dans ce type de titrage, on se limite à la détermination du point d'équivalence par repérage du changement de couleur, ou virage, d'un indicateur coloré. Le pH-mètre est donc ici inutile.

#### Indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un acide (ou une base) faible, dont les formes conjuguées sont de couleurs différentes. Le changement de couleur provient d'une modification de la structure de la molécule.

On estime que l'œil humain n'est capable de percevoir nettement le changement de couleur de l'indicateur que si la concentration de l'une des formes est dix fois plus importante que l'autre. Si l'on note  $HIn/In^-$  le couple acide base représentant l'indicateur :

- la forme acide  $HIn$  prédomine pour  $pH < pKa(HIn/In^-) - 1$
- la forme basique prédomine pour  $pH > pKa(HIn/In^-) + 1$

L'intervalle de pH compris entre  $pKa(HIn/In^-) - 1$  et  $pKa(HIn/In^-) + 1$  est appelé zone de virage de l'indicateur. Pour  $pH = pKa(HIn/In^-)$ , les deux formes colorées sont en concentrations égales. Le pH est dit pH de teinte sensible.

**D'un point de vue expérimental, si le volume équivalent est déterminé par virage d'un indicateur coloré, la zone de virage de l'indicateur doit encadrer au plus près le pH attendu à l'équivalence.**

Nom de l'indicateur coloré	Couleur et pH de la zone de virage		
Bleu de thymol	Rouge	1,2 – 2,8	Jaune
Jaune de méthyle	Rouge	2,9 – 4,0	Jaune
<i>Hélianthine</i>	<i>Rouge</i>	<i>3,1 – 4,4</i>	<i>Jaune</i>
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Bleu
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
<i>Rouge de méthyle</i>	<i>Rouge</i>	<i>4,2 – 6,2</i>	<i>Jaune</i>
Rouge de bromophénol	Jaune	5,2 – 6,8	Rouge
<i>Bleu de bromothymol</i>	<i>Jaune</i>	<i>6,0 – 7,6</i>	<i>Bleu</i>
Rouge de phénol	Jaune	6,4 – 8,0	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
$\alpha$ naphtholphtaléine	Rose	7,3 – 8,7	Vert
Bleu de thymol	Jaune	8,0 – 9,6	Bleu
<i>Phénolphtaléine</i>	<i>Incolore</i>	<i>8,0 – 9,9</i>	<i>Rose</i>
Thymolphtaléine	Incolore	9,3 – 10,5	Bleu
<i>Jaune d'alizarine</i>	<i>Jaune</i>	<i>10,1 – 12,0</i>	<i>Rouge</i>

**Expérience :** Réaliser un dosage colorimétrique rapide à l'aide de quelques gouttes de l'indicateur coloré approprié, sachant que le saut de pH a lieu vers  $pH = 6.1$ .

1. Quel est l'intérêt de réaliser un tel dosage ?
2. Quel est le volume équivalent  $V_{eq1}$  donné par l'indicateur coloré ?
3. En déduire une première mesure du degré d'acidité du vinaigre.
4. Expliquer le choix de l'indicateur coloré.

### 2.2.2 pHmétrie

**Expérience :** Effectuer le dosage tout en entrant les mesures sur Régressi ou Python du volume de solution titrante versé ainsi que la conductivité.

Remarque : On veillera à ce que la cellule de conductimétrie ne touche pas le barreau aimanté ou le fond du bécher.

**Exploitation**

1. Repérer le volume équivalent  $V_{eq}$  et le pH à l'équivalence  $pH_{eq}$ .
2. Calculer la concentration  $C_A$  de la solution d'acide éthanoïque, ainsi que l'incertitude-type.
3. En déduire une deuxième mesure du degré d'acidité du vinaigre.
4. À partir de la mesure de  $pH$  à  $V_{verse} = 0$ , déduire la constante d'équilibre de la réaction :  
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Données :  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  à  $25^\circ\text{C}$ .. Masse volumique du vinaigre :  
 $\rho = 1,01 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ .