

TP3 : Titrage pH métrique/colorimétrique

On s'intéresse dans ce TP à la comparaison entre titrage pHmétrique et titrage colorimétrique, notamment sur la précision de la détermination du volume équivalent et l'incertitude type sur la concentration calculée.

1. Quelques rappels :

1.1. La mesure du pH d'une solution

Définition : $\text{pH} = -\log([\text{H}^+]/\text{C}^\circ)$ avec $\text{C}^\circ=1 \text{ mol/L}$.

La mesure du pH permet de définir si le milieu est acide, basique ou neutre. C'est un **indicateur de la composition de la solution**.

Principe de la mesure : Le pHmètre est un voltmètre, il mesure **une tension entre deux électrodes**.

Une **première électrode sert de référence**, son potentiel est fixe : c'est *l'électrode au calomel saturé*, ECS, reconnaissable à sa goutte de mercure.

La seconde est une **électrode de travail, ou de mesure**, son potentiel varie en fonction de la concentration en ion H^+ de la solution : c'est **l'électrode de verre** reconnaissable à sa boule en verre en bout d'électrode remplie d'une solution de concentration fixe en ions H^+ . Son potentiel dit de membrane dépend en réalité de la différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur du verre que constitue la boule.

Le pH étant une grandeur logarithmique et les concentrations étant inférieures à 1, une petite variation de concentration entraîne une grande variation de la valeur du pH : **déterminer une valeur de concentration par une mesure du pH directe reste peu fiable**.

Pour déterminer la concentration en ion H^+ d'une solution, on effectuera un titrage en s'appuyant sur les proportions stœchiométriques entre le réactif titré et l'espèce titrante connue.

1.2. Le titrage pHmétrique

On mesure le pH de la solution au cours du titrage de la réaction acide-base étudiée. Un bilan matière avec un avancement en quantité de matière est essentiel à la compréhension pour connaître comment s'exprime le pH de la solution au cours du titrage.

Prenons le cas d'un titrage d'un volume V_0 d'un acide fort, solution d'acide chlorhydrique de concentration C_{inc} , par de la soude Na^+ , HO^- à la concentration C_B . Le volume versé est variable et noté V . A l'équivalence, le volume versé de soude saut V_{eq} .

Le tableau d'avancement d'un titrage se décompose en quatre temps (donc 4 lignes) avec en parallèle l'expression de la grandeur mesurée :

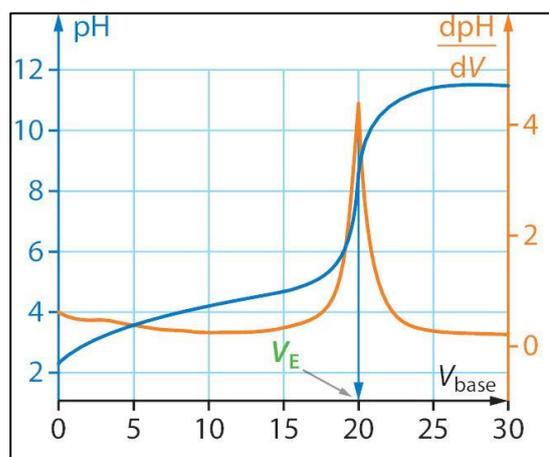
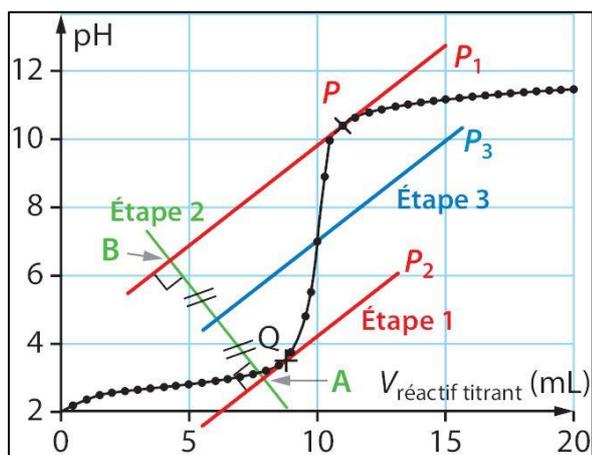
- **Etat initial** : on supposera qu'un volume V de soude a été versé mais n'a pas encore réagi.
- $V < V_{eq}$: définition d'un avancement, identification d'un réactif limitant. Expression littérale du pH
- $V = V_{eq}$: bilan des espèces à cet instant précis de la solution puis expression littérale du pH.
- $V > V_{eq}$: bilan des espèces dans la solution puis expression littérale du pH.

On note ainsi qu'à l'équivalence, en quelques gouttes versées, le pH va varier brusquement car la composition du milieu change => il se produit un saut de pH. La hauteur relative du saut dépend de la composition de la solution.

C'est donc cette variation brutale du pH que l'on souhaite détecter : **l'écart entre les points de mesures du pH doit donc être très petit dans cet intervalle par rapport au reste de l'acquisition.**

1.3. Détection de l'équivalence

⇒ En fonction du logiciel d'acquisition utilisé lors des mesures $pH=f(V)$, on déterminera cet instant par la méthode des tangentes parallèle et/ou par le tracé de la dérivée de la courbe.



Figures 1 et 2 issues du manuel Belin.education

Pour que la courbe dérivée permette la détection de l'équivalence, il faut que le nombre de points d'acquisition soit suffisant, que l'écart entre les points au niveau de l'équivalence soit petit.

⇒ On peut aussi utiliser un indicateur coloré qui change de couleur dans cette zone de pH.

1.4. L'indicateur coloré

C'est un couple acide-base dont la couleur de la forme acide diffère de la couleur de la forme basique. On notera $IncH$ la forme acide de l'indicateur coloré et Inc^- la forme basique.

On a donc l'équilibre $\text{IncH} = \text{Inc}^- + \text{H}^+$ caractérisé par : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Inc}^-]}{[\text{IncH}]}$ Le pKa caractérise le couple acido-basique IncH/Inc^- .

Comme tout couple acido-basique, il existe un domaine de pH dans lequel la forme acide peut être considérée comme majoritaire ($[\text{IncH}] > 10 * [\text{Inc}^-]$) : la couleur de la solution sera celle de cette forme acide quand $\text{pH} < \text{pKa} - 1$.

De même, il existe une zone de pH dans laquelle la forme basique est majoritaire devant la forme acide ($[\text{Inc}^-] > 10 * [\text{IncH}]$): la couleur de la solution sera alors celle de la forme basique quand $\text{pH} > \text{pKa} + 1$.

Entre ces deux zones, $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$, les deux formes acide et base coexistent : la coloration est la superposition des deux couleurs précédentes.

Le changement de couleur permettra la détection de l'équivalence du titrage si et seulement si le pH de l'équivalence est le plus proche possible du pKa du couple IncH/Inc^- de l'indicateur coloré, à minima le pH de l'équivalence doit être contenu dans la zone intermédiaire $[\text{pKa} - 1 ; \text{pKa} + 1]$.

⇒ **Choisir correctement un indicateur coloré nécessite de connaître le pH de l'équivalence donc de savoir trouver par le calcul la valeur du pH d'une solution en fonction de sa composition.**

2. Le TP : titrage d'un vinaigre par une solution de soude

Vous disposez d'une bouteille de vinaigre. Une petite recherche rapide sur internet permet d'apprendre que la concentration en acide éthanoïque CH_3COOH d'un vinaigre est de l'ordre de 1 mol/L. Le couple acide-base mis en jeu est : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

1. On diluera donc 10 fois le vinaigre AVANT d'en faire le titrage.
2. **On titrera 10,0 mL de cette solution diluée par de la soude à 0,1 mol/L** de titre fourni et connu avec précision. On placera un volume connu d'eau (≈ 50 mL) afin que les deux électrodes du pH-mètre puissent tremper correctement dans la solution.
3. On étalonnera le pH-mètre selon les consignes établies sur la fiche explicative avant d'en faire l'acquisition tous les mL dans l'intervalle $0 < V < 10$ mL et $18 < V < 21$ mL puis tous les 0,5 mL pour $10 < V < 18$ mL (ou même moins si besoin).
4. On suivra le titrage par pH-métrie et colorimétrie en plaçant dans le bécher de mesures, 5 gouttes d'un des indicateurs colorés proposés. Attention, vous devrez déterminer à la goutte près l'équivalence observée par le changement de couleur et la valeur du pH lue à cet instant puis le superposer à votre graphique $\text{pH} = f(V)$ pour savoir si vous avez fait le bon choix. Vous complèterez avec les résultats obtenus par les autres groupes avec les autres indicateurs colorés en indiquant par un trait horizontal le changement de couleur observé pour chaque indicateur coloré.

3. Le compte-rendu à détailler

1. **Réaction de titrage écrite avec son tableau d'avancement** tel que décrit dans la partie 1.

L'expression littérale du pH se détermine par $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[B]}{[A]}$. Le pKa étant celui du couple A/B étudié donc ici $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. La littérature nous donne pour ce couple $\text{pK}_a = 4,8$.

2. **Relation à l'équivalence** permettant d'établir la concentration de la solution diluée de vinaigre puis relation littérale complète pour **établir la concentration en acide éthanoïque du vinaigre en fonction de $V_{\text{fillé}}$, $V_{\text{mère}}$, C_{soude} et V_{eq}** .
3. **Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V)$** établie sur un logiciel d'acquisition de votre choix à choisir entre excel et latispro. Attention, l'acquisition est discontinuée donc on doit voir les points de mesures et le lissage de courbe se fait à la main sur la courbe imprimée). N'oubliez pas qu'une courbe expérimentale a toujours un titre !
4. Méthode des tangentes établie à la main (fastidieux et long sur logiciel).
5. Tracé les limites de changement de couleur observé pour votre indicateur coloré en précisant l'indicateur coloré utilisé : en déduire si votre choix était le bon. Sinon, compléter avec les résultats obtenus avec un autre indicateur coloré par un autre groupe.
6. **Calculer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre puis afficher le résultat de cette concentration avec son incertitude type calculée** soit par propagation des incertitudes ou par la méthode de Monte-Carlo. Vous devrez indiquer quel est la tolérance pour la lecture de V_{eq} en fonction des deux méthodes utilisées pH-métrie ou colorimétrie avec indicateur coloré.
7. **Conclure sur la pertinence de ces deux méthodes** (avantages, inconvénients, concordance entre les deux).