

Linéarisation du dosage pH-métrique de l'acide éthanoïque

par Jean-François VERCHÈRE et Jean-Paul SAUVAGE
Service de Préparation au CAPES
Faculté des Sciences, B.P. 118,
76134 Mont-Saint-Aignan Cedex.

INTRODUCTION

Le dosage d'un acide faible constitue un exercice obligé dans la formation d'un étudiant scientifique. Au niveau de la classe Terminale, les objectifs pédagogiques sont habituellement :

- 1) l'étude des variations du pH au cours du dosage, conduisant à la détermination du pK_a et à la définition de l'effet tampon.
- 2) la détermination de la concentration de l'acide faible, dans le but d'établir qu'à molarité égale (en équivalents, ou normalité) un acide fort ou un acide faible peuvent libérer la même quantité d'ions H_3O^+ .

Pour ce dernier objectif, on fait appel à la volumétrie classique basée sur la détermination du *point d'équivalence*, qui correspond à un saut de pH plus ou moins net selon la dilution. Diverses méthodes sont utilisables [1a] pour améliorer la précision de la lecture du volume équivalent, parmi lesquelles les plus populaires sont la méthode des tangentes, celle des cercles tangents et le tracé des courbes dérivées. Il existe aussi des techniques mathématiques de linéarisation [1b] des courbes potentiométriques (méthodes de Gran) qui sont employées en Chimie Analytique et dans l'Enseignement Supérieur.

L'objet de cet article est de montrer qu'on peut linéariser les courbes de titrage acido-basiques sans utiliser d'autres notions que celles connues en Terminale. Nous décrivons une méthode de dosage de l'acide éthanoïque dans laquelle le point équivalent s'obtient par extrapolation d'une droite [2], graphe d'une expression simple du pH en fonction du volume de titrant.

1. THÉORIE ET PRINCIPE

Considérons le dosage classique d'un acide faible AH (volume V_A , concentration c_A) par une base forte monovalente (V_B , c_B). La réaction acido-basique est quasi-totale :



A l'équivalence (volume de base = V_E), on peut écrire l'égalité :

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E$$

Quand le symbole $x = V_B / V_E$ représente la proportion d'acide titré, le pH dans la zone tamponnée de la courbe se calcule par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log (\text{A}^-) / (\text{AH}) = \text{p}K_a + \log (x / 1 - x)$$

Considérons maintenant le même dosage en présence d'un excès de l'ion A^- , tel qu'on puisse admettre $(\text{A}^-) = \text{Cte}$. On a alors une relation de *proportionnalité* entre (H_3O^+) et (AH) , puisque :

$$K_a = (\text{A}^-) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{AH}) \text{ d'où } (\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{AH}) \cdot \text{Cte}$$

En conséquence si l'effet de dilution est négligeable, la concentration en ion hydronium $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$ décroît *linéairement* avec x ou V_B , puisque $(\text{AH}) = c_A (1 - x) = c_A (V_E - V_B) / V_E$.

Le principe consiste donc à doser l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium, en présence d'un excès (50 fois) d'éthanoate de potassium, et à tracer le graphe de la fonction $10^{-\text{pH}} = f(V_B)$ qui est une droite dont l'ordonnée s'annule pour $V_B = V_E$. Il est inutile de chercher à déterminer «à la goutte près» la position du point d'équivalence (qui correspond cependant à un saut de pH détectable).

On pourrait même de manière provocatrice, interrompre le titrage avant le point d'équivalence... (voir l'exercice en fin de texte).

En complément, on peut déterminer pour chaque point expérimental une valeur de la constante d'acidité, en utilisant la relation $K_a = (\text{A}^-) (\text{H}_3\text{O}^+) / (\text{AH})$. On peut ainsi vérifier son invariance.

Avantages

- 1) Il s'agit d'une détermination *directe* du point d'équivalence, puisqu'on extrapole la droite tracée vers $(AH) = 0$. On sait qu'en toute rigueur, à cause de l'effet de dilution, le point d'inflexion au milieu du saut de pH ne correspond pas exactement au point d'équivalence [1c].
- 2) Les valeurs de pH utilisées pour le tracé sont les plus fiables, puisqu'elles correspondent à la zone tamponnée. On évite les phénomènes de dérive généralement observés au voisinage du point d'équivalence.
- 3) Le dosage est plus rapide. En effet, on peut se limiter à quelques points (tels que $\Delta pH \sim 1$) situés dans la zone tamponnée, pour lesquels une valeur stable est obtenue rapidement. Au contraire, à la fin du dosage traditionnel, il est nécessaire de ralentir l'addition de base pour repérer exactement l'endroit de variation maximale du pH.
- 4) La précision est excellente. En effet, l'extrapolation d'une droite bien définie permet d'espérer une incertitude de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^3$, inférieure à celle d'un dosage «à la goutte près», le volume d'une goutte étant de $0,05 \text{ cm}^3$.
- 5) La force ionique est maintenue constante par l'excès de sel. Les coefficients d'activité ne varient donc pas au cours du dosage et la valeur du pK_a apparent, calculée en assimilant les activités aux concentrations, est constante. Elle diffère néanmoins de la valeur thermodynamique, qui correspond à une dilution infinie.

2. MODE OPÉRATOIRE

Nous avons utilisé des produits Prolabo et un poste de titrage conventionnel avec agitateur magnétique. Tout pH-mètre courant ayant une précision de 1/100 de pH peut convenir. Il n'est pas nécessaire de thermostatier le récipient de titrage.

Dans une fiole jaugée de 200 cm^3 , introduire $20,00 \text{ cm}^3$ d'une solution étalon $0,100 \text{ M}$ d'acide éthanóique et $9,815 \text{ g}$ d'éthanoate de potassium (solide). Ajuster le volume total à 200 cm^3 et verser dans un bécher. Doser la totalité de cette solution ($c_A = 0,0100 \text{ M}$) par une solution étalon d'hydroxyde de sodium $1,000 \text{ M}$, en utilisant une microburette de 2 ou 5 cm^3 , ou une burette classique de 25 cm^3 (il faut alors plus de soin). Relever les valeurs de pH après chaque addition de $0,10 \text{ cm}^3$ de solution basique (Tableau de mesures en annexe).

Le graphe de la fonction $10^{-\text{pH}} / 10^{-7}$ est présenté en annexe. Le point d'équivalence se situe à $V_E = 2,01 \text{ cm}^3$. Quelques exemples de calcul de la constante d'acidité sont détaillés en annexe. La valeur trouvée, $\text{pK}_a = 4,82 \pm 0,01$, n'est pas égale à la valeur thermodynamique (4,76) puisque la force ionique n'est pas nulle.

Nous avons également pu doser selon ce principe une solution d'acide éthanoïque 10^{-3} M par de l'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ M}$ en présence d'éthanoate de potassium $0,05 \text{ M}$.

3. COMMENTAIRES PÉDAGOGIQUES

Cette expérience permet de vérifier concrètement la décroissance linéaire de (AH) avec le volume de titrant, ce qui prouve que la réaction de dosage de l'acide faible par la base forte est *quantitative*. Ce fait est beaucoup moins apparent dans le dosage classique, pour lequel la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ est une sigmoïde.

Le professeur aura l'occasion de souligner que la valeur du pK_a peut être calculée en tout point de la courbe de titrage (incluant la valeur $x = 0$) sans se limiter au point particulier $x = 0,5$. Il pourra présenter une procédure *numérique* de calcul d'une constante d'acidité.

Enfin, le principe de ce dosage peut être utilisé pour concevoir quelques exercices originaux. A titre d'exemple, nous suggérons le canevas suivant :

Un expérimentateur réalise le dosage pH-métrique d'une solution d'acide éthanoïque ($V_A = 200 \text{ cm}^3$) par une solution d'hydroxyde de sodium $1,000 \text{ M}$, en présence d'un excès 50 fois supérieur d'éthanoate de potassium. Bien qu'une panne de courant ait interrompu le dosage avant le point d'équivalence, nous allons montrer que les points obtenus (Tableau ci-dessous, limité à $V_B \leq 1,80 \text{ cm}^3$) permettent néanmoins de déterminer le volume V_E correspondant à l'équivalence.

Montrer qu'il existe une relation de proportionnalité entre les concentrations (AH) et (H_3O^+) dans ces conditions opératoires.

Établir la relation entre (AH) et V_B , volume de base versé.

Tracer le graphe de la fonction $(\text{H}_3\text{O}^+) = f(V_B)$. Déterminer la valeur de V_E . En déduire la concentration de l'acide éthanóique et calculer sa constante d'acidité dans les conditions du dosage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.P. SERJEANT - *Potentiometry and potentiometric titrations*. John Wiley-Interscience, New-York, 1984.
 (a) p. 460-465 ;
 (b) p. 465 ;
 (c) p. 459.
- On trouvera d'autres exemples de dosages basés sur le même principe dans l'article ci-dessous :
- [2] A. JOHANSSON - *Talanta* 22, (1975) 945-952.

ANNEXES

Tableau de mesures

V_B (cm ³)	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
pH	6,52	6,54	6,57	6,59	6,62	6,65	6,67	6,71
$10^{-\text{pH}} / 10^{-7}$	3,02	2,88	2,69	2,57	2,40	2,24	2,14	1,95
V_B (cm ³)	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	
pH	6,74	6,78	6,82	6,87	6,91	6,97	7,05	
$10^{-\text{pH}} / 10^{-7}$	1,82	1,66	1,51	1,35	1,23	1,07	0,89	
V_B (cm ³)	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	
pH	7,11	7,22	7,36	7,49	7,82	8,38	9,94	
$10^{-\text{pH}} / 10^{-7}$	0,78	0,60	0,44	0,32	0,15	0,04		

Exemples de calcul de pK_a

- $V = 0 \text{ cm}^3$ $K_a = 3,02 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,010 = 1,51 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,82$.
 $V = 0,50 \text{ cm}^3$ $K_a = 2,24 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,0075 = 1,49 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,83$.
 $V = 1,00 \text{ cm}^3$ $K_a = 1,51 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,005 = 1,51 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,82$.
 $V = 1,40 \text{ cm}^3$ $K_a = 0,89 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,003 = 1,48 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,83$.
 $V = 1,50 \text{ cm}^3$ $K_a = 0,78 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,0025 = 1,56 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,81$.
 $V = 1,60 \text{ cm}^3$ $K_a = 0,60 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5/0,002 = 1,50 \cdot 10^{-5}$ et $pK_a = 4,82$.

Les trois derniers calculs illustrent la faible influence des incertitudes expérimentales entachant les valeurs de pH sur la valeur calculée pour K_a . Valeur moyenne du pK_a : $4,82 \pm 0,01$.

Aucune correction pour la dilution ne doit être effectuée, puisque les concentrations (A^-) et (AH) sont modifiées dans la même proportion.

