

Dosages pH-métriques :

METHODE GRAPHIQUE DE DETERMINATION DU POINT D'EQUIVALENCE : METHODE DE GRAN

par Michèle VERGNES et André GILLES,
Lycée Déodat de Séverac, Toulouse.

Cette méthode, qui a été appliquée à l'analyse des pluies acides et à la détermination du pourcentage d'acides forts dans les aérosols atmosphériques (N-E des U.S.A.), peut être utilisée en T.P., en particulier dans le dosage d'un mélange d'acide fort et d'acide faible.

I. AVANTAGES DE LA METHODE.

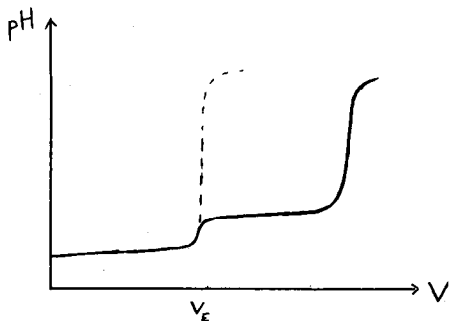
1) La représentation est linéaire.

D'où :

- nécessité d'un nombre plus faible de points ;
- les points peuvent être faits à intervalles réguliers, sans qu'il soit nécessaire de serrer les mesures autour de l'équivalence (donc, essai préliminaire inutile).

2) Dosage d'un mélange acide fort + acide faible par une base forte.

Le premier point d'équivalence est difficile à déterminer car les mesures ne fournissent qu'une partie de la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ de l'acide fort (puisque'elle est interrompue par le début du titrage de l'acide faible).



Nous verrons que, dans ce cas, la méthode de GRAN est particulièrement intéressante.

3) Précision.

La détermination de V_E , faite par extrapolation linéaire, conduit à des résultats plus précis que la méthode des dérivées secondes (en particulier dans le cas des courbes non symétriques).

II. PRINCIPE DE LA METHODE DE GRAN.

— La méthode est fondée sur le fait qu'il est possible d'établir une relation linéaire entre la concentration de la substance à doser au cours du titrage et le volume V de réactif titrant.

— La droite représentant les variations de la fonction linéaire obtenue en fonction du volume V de réactif titrant ajouté coupe l'axe des abscisses pour $V = V_E$.

1) Cas d'un acide fort.

Notations :

V_A et C_A : volume et concentration de l'acide à doser,

V_B et C_B : volume et concentration de la base
(agent titrant),

V_E : volume de base à l'équivalence.

Pour $V_B < V_E$:

— concentration en H_3O^+ restant en solution :

$$[H_3O^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B},$$

— en fonction de V_E :

à l'équivalence : $C_A V_A = C_B V_E$:

$$[H_3O^+] = \frac{C_B (V_E - V_B)}{V_A + V_B},$$

— en fonction du pH :

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ ou } [H_3O^+] = 10^{-pH}.$$

(En assimilant activités et concentrations, ce qui n'est possible que si les solutions ne sont pas trop concentrées) :

$$(V_A + V_B) 10^{-pH} = C_B (V_E - V_B) = F \quad (1)$$

on constate que :

* $F = f(V_B)$ est une fonction linéaire,

* $F = 0$ pour $V_B = V_E$.

La droite représentative des variations de $F(V_B)$ coupe donc l'axe des abscisses pour $V_B = V_E$ (extrapolation linéaire).

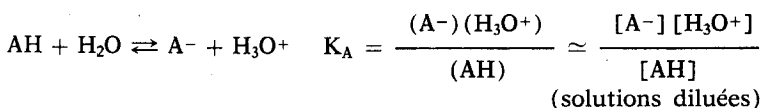
Remarques :

— En fait, la fonction F n'atteint jamais, en pratique, la valeur zéro, car $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ne s'annule jamais à cause des autres sources d'ions H_3O^+ en solution.

D'où l'extrapolation linéaire.

— Les points utiles sont ceux du domaine d'Henderson où le pH varie très peu et la détermination est donc très précise. Les points situés au voisinage de l'équivalence sont inutiles comme on le voit sur la fig. 2.

2) Cas d'un acide faible.



$$[AH] \text{ restant} = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{C_B (V_E - V_B)}{V_A + V_B}$$

$$[A^-] \text{ formé} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$[H_3O^+] = K_A \frac{C_B (V_E - V_B)}{C_B V_B} = K_A \frac{V_E - V_B}{V_B}$$

$$V_B [H_3O^+] = V_B 10^{-pH} = K_A (V_E - V_B) = F' \quad (2)$$

* $F' = f(V_B)$ coupe l'axe des abscisses pour $V_B = V_E$,

* la pente de la droite permet de calculer K_A .

3) Cas d'un mélange acide fort - acide faible.

C'est ici que la méthode trouve tout son intérêt.

L'acide fort est dosé le premier. Soit :

V_{E1} le premier point d'équivalence,

V_{E2} celui qui correspond au dosage de l'acide faible.

On tracera successivement :

- 1) la droite représentative de $F = f(V_B)$ dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne V_{E1} ;
- 2) la droite représentative de $F' = f(V_B)$ dont l'intersection avec l'axe des abscisses permet d'obtenir V_{E2} et dont la pente est égale à K_A .

Exemple : DOSAGE D'UN MELANGE S D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET D'ACIDE ACETIQUE PAR LA SOUDE.

* NaOH : $C_B = 0,1290 \text{ mol.l}^{-1}$

* S : $\begin{cases} C_{HCl} = 0,0493 \text{ mol.l}^{-1} \\ C_{CH_3CO_2H} = 0,0484 \text{ mol.l}^{-1} \end{cases} \quad \begin{matrix} V_A = 20 \text{ cm}^3 \text{ additionné} \\ \text{de } 100 \text{ cm}^3 \text{ d'eau.} \end{matrix}$

La courbe $pH = f(V_B)$ est donnée fig. 1.

1) Dosage de l'acide chlorhydrique.

$$[H_3O^+] = \frac{C_B (V_{E1} - V_B)}{V_A + V_B + 100} = \frac{0,1290 \cdot (V_{E1} - V_B)}{120 + V_B}$$

$$F = (120 + V_B) 10^{-pH} = 0,1290 (V_{E1} - V_B)$$

$V_B (\text{cm}^3)$	pH	F
0	2,1	0,953
1	2,17	0,818
2	2,22	0,735
3	2,31	0,602
4	2,42	0,471
5	2,57	0,336
6	2,77	0,214
7	3,15	0,090
7,3	3,3	0,064
7,5	3,41	0,0496
7,75	3,55	0,036
8	3,7	0,025

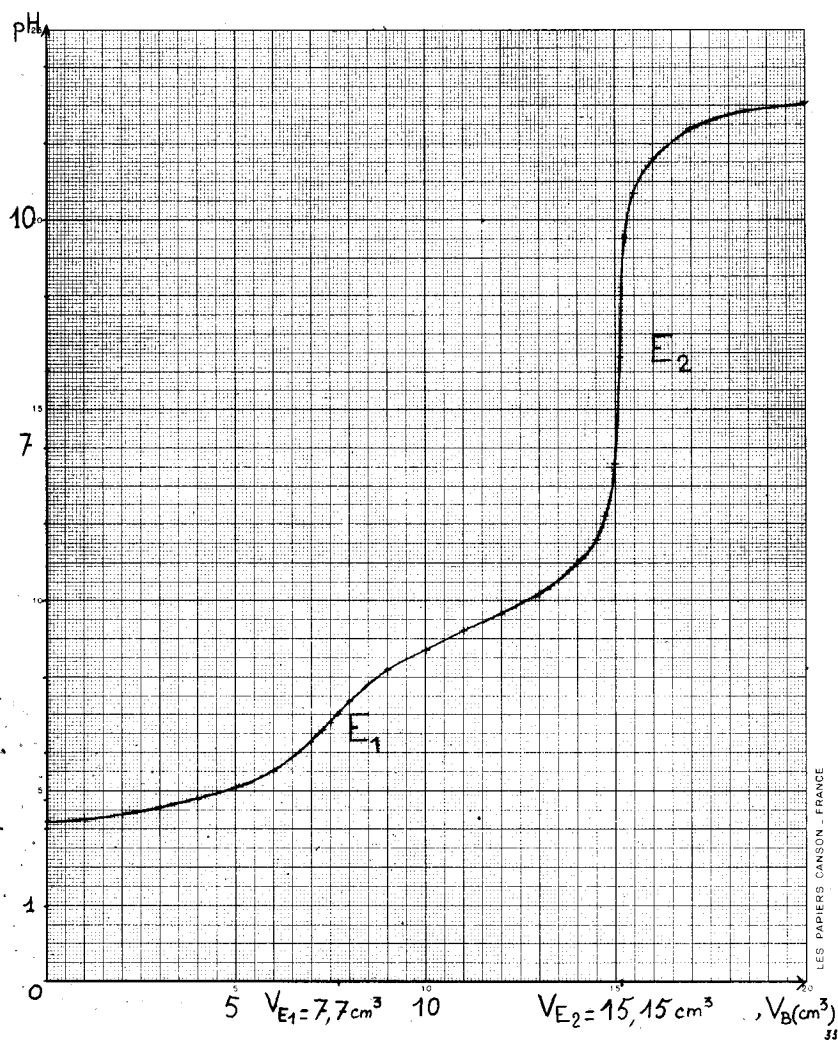


Fig. 1. — Dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique par la soude : $\text{pH} = f(V_B)$.

Sur la fig. 2, l'extrapolation donne : $V_{E_1} = 7,65 \text{ cm}^3$, ce qui est exactement la valeur théorique.

On remarque que les points voisins de E_1 sont inutiles. De plus, l'arrondi est dû au début du dosage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ce qui n'est pas gênant ici.

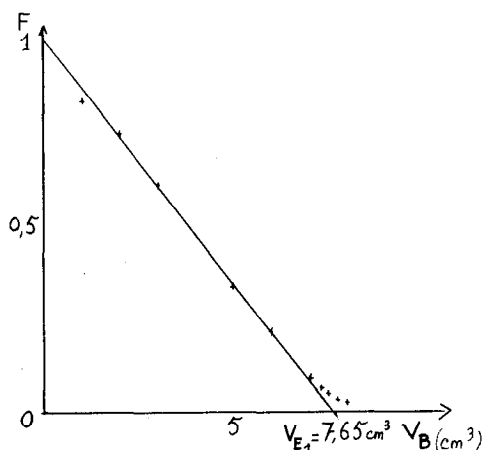


Fig. 2. — Méthode de GRAN. Dosage de l'acide chlorhydrique dans le mélange.

2) Dosage de l'acide acétique.

Il faut adapter la relation (2) au cas du mélange de deux acides :

le volume V'_B qui sert au dosage de l'acide faible est :

$$V'_B = V_B - V_{E1}$$

on pose :

$$V'_{E2} = V_{E2} - V_{E1}.$$

La relation (2) appliquée à ce dosage devient :

$$\boxed{F' = V'_B 10^{-\text{pH}} = K_A (V'_{E2} - V'_B).} \quad (2')$$

Par extrapolation linéaire, on obtient : V'_{E2} , d'où :

$$\underline{V_{E2} = V'_{E2} + V_{E1}.$$

Sur la fig. 3, l'extrapolation donne : $V'_{E2} = 7,40 \text{ cm}^3$, soit : $V_{E2} = 7,40 + 7,65 = 15,05 \text{ cm}^3$.

La valeur théorique de V'_{E2} est $7,50 \text{ cm}^3$ (1,3 % d'écart avec la valeur expérimentale).

V_B (cm ³)	pH	$V'_B = V_B - 1,75$ (cm ³)	$F' \cdot 10^5$
9	4,09	1,35	10,97
10	4,35	2,35	10,50
11	4,6	3,35	8,41
12	4,83	4,35	6,43
13	5,1	5,35	4,25
14	5,49	6,35	2,05
14,5	5,8	6,85	1,08 (5)
14,75	6,1	7,10	0,56
15	6,81	7,35	0,11
15,25	9,77	7,60	$1,29 \cdot 10^{-4}$
15,5	10,35	7,85	$3,5 \cdot 10^{-5}$
16	10,82	8,35	$1,26 \cdot 10^{-5}$

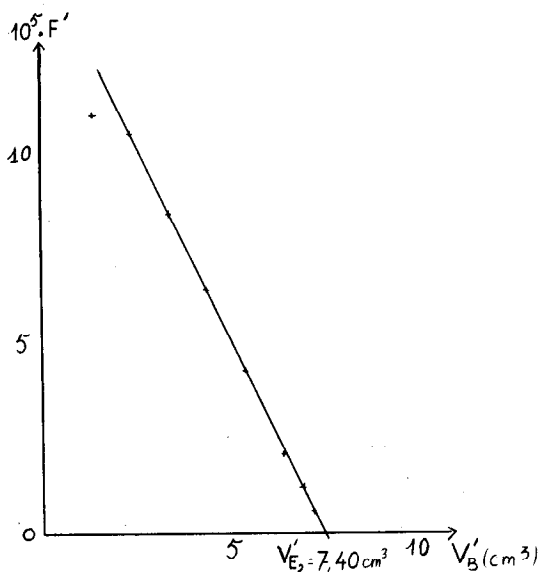


Fig. 3. — Méthode de GRAN. Dosage de l'acide acétique dans le mélange.

La valeur obtenue par la méthode traditionnelle est : $V_{E2} = 15,15$ dm³ (fig. 1), ce qui est légèrement meilleur.

Par contre, la méthode traditionnelle est très imprécise dans la détermination de V_{E1} . La méthode de GRAN trouve alors tout

son intérêt puisque la précision sur le dosage de l'acide faible dépend nécessairement de la précision avec laquelle a été déterminé V_{E1} .

Le coefficient directeur de la droite de la fig. 3 vaut $-2,08 \cdot 10^5$, ce qui donne : $pK_A = 5,3$. Ce résultat n'est pas satisfaisant. Il est donc évident qu'il faut utiliser la méthode de GRAN pour déterminer les positions des points d'équivalence à faible saut de pH, mais ne pas en faire un usage exclusif.

BIBLIOGRAPHIE

James A. BOIANI. — *The Gran plot analysis of an Acid mixture*. Journal of Chemical Education (V 63, N° 8, août 1986).
