

Expérience # 11

Courbe de titrage I : l'alcalinité de l'eau

1. But

Les objectifs visés consistent à se familiariser avec le fonctionnement d'un pH-mètre, de l'utiliser pour effectuer un titrage acido-basique, de déterminer la zone de virage d'indicateurs et de déterminer l'alcalinité d'une solution inconnue.

2. Théorie

2.1 La courbe de titrage

Lorsqu'un incrément d'une base est ajouté à un acide, il y a réaction de neutralisation acido-basique. Comme l'effet de cet ajout abaisse la concentration de l'espèce acide H_3O^+ , le pH de la solution augmente. Le point de neutralisation peut être déterminé à l'aide d'un indicateur acido-basique ou à l'aide d'un appareil qui mesure pH de la solution. La méthode de l'indicateur permet d'obtenir un estimé de la valeur vraie du volume de neutralisation tandis que le suivi du pH tout au long de la réaction permet de déterminer le point de neutralisation avec plus de justesse.

Lorsque l'on porte en graphique le pH en fonction du volume de base ajouté, on obtient la courbe de titrage de l'acide. Lors de ce titrage, il faut employer un appareil nommé pH-mètre afin de déterminer la variation du pH en fonction de la quantité de base ajoutée. L'appareil est constitué d'une électrode au calomel, l'électrode de référence, et d'une autre électrode en verre, l'électrode indicatrice. La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes plongées dans la solution dépend de la concentration des ions hydroniums (H_3O^+). La lecture obtenue correspond au pH et est reliée à la concentration des ions hydroniums par la relation suivante:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{éq. 1})$$

Le pH-mètre doit être étalonné à l'aide de solutions tampon dont le pH est connu avec précision. De plus, afin d'augmenter la fiabilité des résultats, l'appareil doit être calibré à l'aide de deux solutions tampon de pH différent. Le choix du pH des solutions tampon dépend de la gamme de pH que l'appareil sera appelé à lire lors des analyses subséquentes. Des mesures plus précises qui se rapprochent de la valeur exacte seront obtenues pour les lectures de pH localisées à l'intérieur de la gamme d'étalonnage de l'appareil. (N.B. Certains appareils ne permettent pas d'effectuer l'étalonnage avec deux tampons)

La courbe de titrage obtenue par la mesure du pH après l'ajout d'aliqouts de la base permet de déterminer précisément le point d'équivalence de la neutralisation. Le point où la variation du pH par unité de volume est la plus élevée correspond au point équivalent. La figure 1 donne l'exemple d'une courbe de titrage d'un acide monovalent par une base forte.

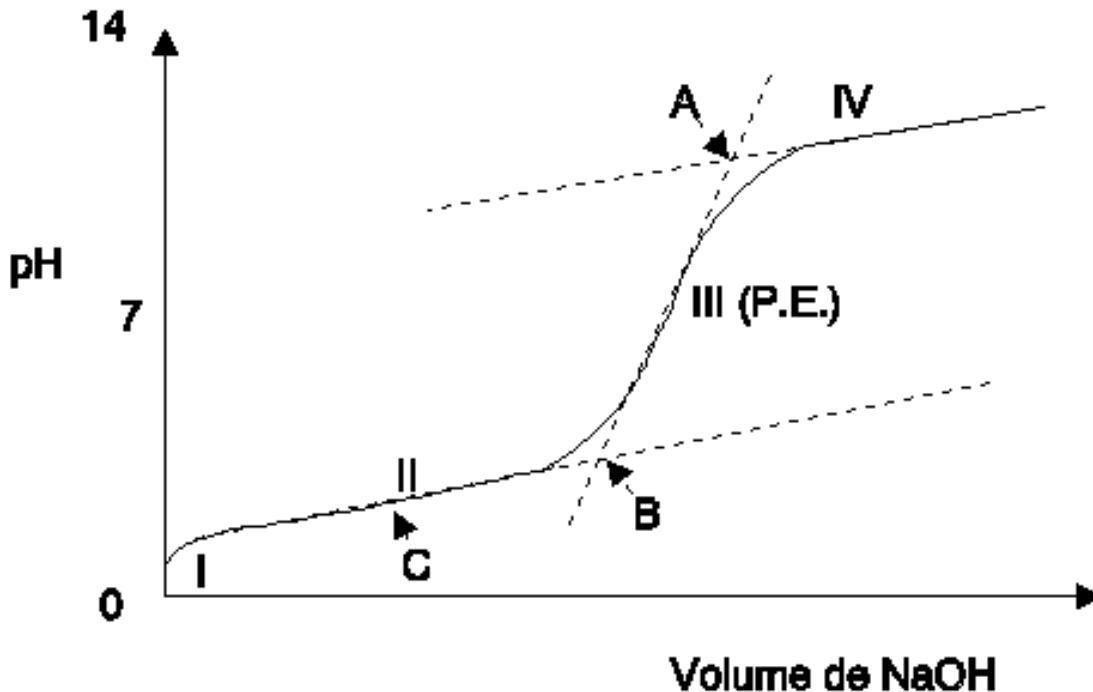


Figure 1. Courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

La partie I de la courbe indique le pH de la solution de l'acide. Après l'ajout d'un aliquot de base, la neutralisation commence et le pH augmente graduellement. Lorsque l'acide titré est un acide fort, la variation du pH est très faible dans la zone II car le sel formé est neutre. Pour le cas illustré, pour l'acide faible, cette partie de la courbe correspond au pH d'un tampon. Le pH au point C correspond alors au pKa de l'acide faible. La quatrième partie du graphique correspond au pH de la base ajoutée.

Près du point d'équivalence, partie III, la variation du pH est plus importante. Le point d'équivalence peut être déterminé par la méthode graphique illustrée sur la figure 1 à l'aide des droites pointillées. Il suffit de tracer une perpendiculaire à la droite de la partie II à partir du point B et de faire la même chose pour la droite de la partie IV à partir du point A. On rejoint ensuite les intersections des perpendiculaires et le point de croisement entre cette droite et celle de la partie III indique le point d'équivalence.

Il est important de noter que cette méthode graphique est imprécise. Comme la variation du pH est plus importante aux alentours du point équivalent, il est possible d'étudier le taux de variation du pH par rapport à la variation du volume de base ajouté afin de déterminer le point équivalent. Cette méthode est celle de la dérivée première et elle consiste à tracer le graphique de $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ en fonction du volume moyen de base utilisé pour calculer l'intervalle ΔV . Le maxima de cette courbe indiquera le volume équivalent. Ce volume permettra de calculer la concentration de l'espèce correspondante avec l'équation 2,

$$\left(\frac{n_{HA}}{a}\right) = \left(\frac{C_{HA} V_{HA}}{a}\right) = \left(\frac{n_B}{b}\right) = \left(\frac{C_B V_B}{b}\right) \quad (\text{éq. 2})$$

où, C: concentration (M); V: volume (L); n: nombre de mole; a,b: coefficients stoechiométriques:

Lors du titrage d'un acide polyprotique tel le H_2CO_3 , la courbe de titrage permet de déterminer deux points équivalents. La détermination de ces points d'équivalence s'effectue de la même façon que pour l'acide faible précédent. Cependant, comme ce point peut être difficile à déterminer graphiquement, il est préférable d'effectuer la détermination à l'aide de la méthode de la dérivée première ou de la dérivée seconde. La concentration de l'acide polyprotique est déterminée avec le volume équivalent correspondant au dernier point de neutralisation.

Il faut noter que dans certains cas, il est difficile de distinguer les deux points d'équivalence car la différence d'acidité entre le premier proton neutralisé et le second est trop faible. Le cas du titrage de l'acide sulfurique illustre bien ce phénomène; on ne distingue qu'un seul saut de pH. Comme nous savons que cet acide est diprotique, il est important de constater que le point d'inflexion de la courbe de titrage (point équivalent) correspond à la neutralisation du deuxième proton. Le volume de demi-neutralisation que l'on utilise pour déterminer graphiquement le pKa de l'espèce devra être celui mesuré entre la neutralisation du premier proton et celle du deuxième.

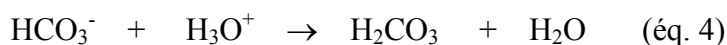
2.2 Les indicateurs acido-basiques

Les indicateurs sont des acides ou des bases organiques complexes qui ont la particularité de changer de couleur selon la forme sous laquelle ils existent. La forme moléculaire neutre de l'indicateur n'est donc pas de la même couleur que la forme ionique. La gamme de pH à l'intérieur de laquelle la couleur change est appelée la zone de virage. La zone de virage de l'indicateur se situe généralement à l'intérieur du $\text{pK}_a \pm 1$ de l'acide ou de la base faible. Ce changement de couleur est rapide et réversible.

De cette façon, il est possible d'estimer le point équivalent en choisissant un indicateur dont le pKa s'approche du pH au point de neutralisation.

2.3 L'alcalinité de l'eau

L'alcalinité des eaux naturelles est la propriété qui permet aux cours d'eau de maintenir un pH constant malgré le phénomène des pluies acides. Cette propriété provient du fait que les ions carbonates, bicarbonates et hydroxydes que l'on retrouve dans l'eau agissent comme système tampon. L'alcalinité de l'eau s'apparente donc à la capacité tampon. Afin de la déterminer, il faut mesurer la quantité exacte d'acide requise pour neutraliser ces ions. Afin de simplifier le traitement du problème de l'alcalinité, nous ne traiterons que les systèmes tampon carbonate et bicarbonate représentés par les équations chimiques suivantes:



L'alcalinité totale de l'eau est déterminée en effectuant un titrage avec un acide jusqu'à un pH d'environ 4,0. Comme la principale contribution à l'effet tampon de l'eau provient des ions carbonates et hydrogénocarbonates, il est courant d'exprimer le résultat obtenu en parties par million de carbonate de calcium ou en $\mu\text{éq}$ d'acide requis pour neutraliser un litre d'eau selon:

$$\text{alcalinité (ppm CaCO}_3) = \frac{V \times N \times 50000}{V_t} \quad (\text{éq. 5})$$

où, V: volume de H_2SO_4 en mL; N: normalité de H_2SO_4 en éq/L ; V_t : volume d'eau titré

$$\text{alcalinité } (\mu\text{éq H}_3\text{O}^+/\text{L}) = \frac{V \times N \times 10^6}{V_t} \quad (\text{éq. 6})$$

où, V: volume de H_2SO_4 en mL; N: normalité de H_2SO_4 en éq/L ; V_t : volume d'eau titré

Suite de la théorie et exemple de calculs:

* Raymond Chang, Luc Papillon, *Chimie fondamentale volume 2, 2^{ième} édition*, Chenelière, Montréal (2002). pages 221-231.

3. Mode opératoire

Partie I: Étalonnage du pH-mètre

1. Branchez et étalonnez votre appareil.

ATTENTION: Ne laissez jamais les électrodes sécher à l'air libre!!!

Partie II: Préparation et étalonnage d'une solution d'acide sulfurique environ 0,2N

1. Sachant que la solution de H_2SO_4 commerciale a une concentration molaire volumique d'environ 18M, calculez le volume requis pour préparer 250 mL d'une solution 0,2N _____ mL.
2. Prélevez ce volume à l'aide d'un cylindre gradué et ajoutez-le lentement dans un ballon volumétrique de 250 mL contenant déjà le $\frac{3}{4}$ du volume d'eau requis. Agitez et complétez au trait de jauge.
3. Effectuez le montage illustré à la figure 2.



Figure 2. Montage pour effectuer un titrage avec le pH-mètre

- Pipettez 25,00 mL de la solution de H_2SO_4 dans un bécher et ajoutez un peu d'eau. Ajoutez aussi quelques gouttes de l'indicateur de votre choix (le but ici n'est pas de choisir le meilleur...) et un barreau magnétique.
- Titrez l'acide à l'aide de votre solution étalonnée de NaOH (expérience # 2). Ajoutez des incréments de NaOH tels que la variation du pH soit d'environ 0,2 unités. Lorsque vous approchez d'un point d'équivalence, l'incrément ajouté ne devra pas dépasser 0,05 mL (le but est de noter un maximum de mesures dans la région du point d'équivalence). Vous pouvez estimer le point d'équivalence par calcul avant de commencer l'expérience...

À chaque incrément, notez le volume de NaOH, le pH et la couleur de l'indicateur.

- Répétez les étapes 4 et 5 à deux reprises avec un *indicateur différent à chaque essai*.

Partie III: Préparation d'une solution de H_2SO_4 0,02N

- Pipettez 25,00mL de la solution de H_2SO_4 0,2N dans un ballon volumétrique de 250 mL contenant déjà le $\frac{3}{4}$ de l'eau de dilution requise. Complétez au trait de jauge avec de l'eau distillée et agitez.

Partie IV: Détermination de l'alcalinité d'une solution inconnue

- Prélevez 100,0 mL de la solution inconnue dans un bécher de 250 mL et ajoutez un barreau magnétique.
- Titrez l'alcalinité de l'eau à l'aide de la solution diluée de H_2SO_4 de la même façon qu'à la deuxième partie.
- Répétez les étapes 1 et 2 à au moins deux reprises.

3. Calculs (5,0 pts)
- Ne calculez pas les incertitudes absolues mais conservez quand même un nombre de décimales raisonnable.
 - Calculez la concentration de la solution mère de H_2SO_4 , la concentration de la solution diluée de H_2SO_4 , la dérivée première pour un point, l'alcalinité de la solution inconnue en ppm de $CaCO_3$ et en $\mu\text{eq. } H_3O^+/L$.
4. Résultats et graphiques (7,0 pts)
- Présentez un tableau des données de la dérivée première pour les titrages de l'acide sulfurique.
 - Tracez vos deux courbes de titrage de la solution mère d'acide sulfurique. Sur chaque graphique, tracez aussi la courbe de la dérivée première correspondante (vous devrez utiliser un axe y secondaire). N'oubliez pas de respecter toutes les normes de présentation d'un graphique.
 - Sur chaque graphique, démontrez la détermination du point d'équivalence (pH et volume) par la méthode graphique. Déterminez aussi le second pK_a de H_2SO_4
 - Présentez un tableau des données de la dérivée première pour le(s) titrage(s) de la solution inconnue.
 - Tracez vos courbes de titrage de la solution inconnue # . Sur chaque graphique, tracez aussi la courbe de la dérivée première correspondante (vous devrez utiliser un axe y secondaire). N'oubliez pas de respecter toutes les normes de présentation d'un graphique.
 - Sur chaque graphique, démontrez la détermination des points d'équivalence (pH et volume) par la méthode graphique. Démontrez graphiquement les deux pK_a (s) de CO_3^{2-} .
 - Dessinez un graphique représentant la couleur de l'indicateur par rapport au pH et déterminez la ou les zones de virage pour chacun d'eux. Vous pouvez travailler sur les graphiques précédents.

Tableau # 3 Résultats du titrage de l'acide sulfurique

	essai # 1	essai # 2	moyenne
$[H_2SO_4 \text{ mère}]$ selon dérivée (N)			
$[H_2SO_4 \text{ diluée}]$ (N)	-----	-----	
pK_{a2} (H_2SO_4) prévu	-----	-----	
pK_{a2} (H_2SO_4) observé			
% d'écart sur pK_{a2}			
$V_{\text{éq}}$ selon indicateur (mL)			
$V_{\text{éq}}$ selon méthode graphique (mL)			
$V_{\text{éq}}$ ($NaOH$) selon dérivée 1 ^{ère} (mL)			
$P_{\text{éq}}$ (tit. H_2SO_4) selon graphique			
Zone virage de l'indicateur		-----	
Zone virage de l'indicateur	-----		

Tableau # 4 Détermination de l'alcalinité de l'inconnu # _____

	essai # 1	essai # 2	moyenne
pka ₁ et pka ₂ CO ₃ ²⁻ prévus	-----	-----	et
pka ₁ et pka ₂ CO ₃ ²⁻ observés	et	et	et
% d'écarts sur pka ₁ et pka ₂	-----	-----	et
V _{éq} (mL) méthode:			
P _{éq 1}			
P _{éq 2}			
alcalinité inc. # _____ (ppm CaCO ₃)			
alcalinité inc. # _____ (µéq. H ₃ O ⁺ /L)			

Note: La qualité des résultats est évaluée.

4. Discussion (4,0 pts)

- Rappelez vos résultats.
- Comparez les trois méthodes de détermination du V_{éq}. (la meilleure, avantages et inconvénients de chacune). N'oubliez pas de **justifier** vos affirmations.
- Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul P_{éq}. lors du titrage de H₂SO₄?
- Les indicateurs choisis sont-ils bons pour le titrage de l'acide sulfurique?
Justifiez.
- Les indicateurs choisis pourraient-ils être utilisés pour le titrage de l'alcalinité de votre solution inconnue? **Justifiez.**
- Identifiez quelques sources d'erreurs (**justifiez** leur effet).