

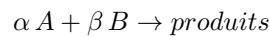
Dosage acide-base

I - Cours, rappels et définitions

I.1 - Titrage

Un titrage est l'utilisation d'une réaction chimique *totale* ou *quasi-totale* afin de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans un système. L'espèce dosée de concentration inconnue est l'espèce titrée, l'espèce de concentration connue qui réagit avec est l'espèce titrante. Lorsque les espèces titrante et titrée ont été introduites dans les proportions stœchiométriques, on dit qu'il y a *équivalence*. La réaction étant totale, à l'équivalence il ne reste aucune des deux espèces et la réaction de titrage est terminée.

Exemple : soit la réaction de titrage de l'espèce A de concentration inconnue c_A et de volume V_A par l'espèce B de concentration connue c_B dont on ajoute un volume V_B :



À l'équivalence¹, on a versé $V_{b,equiv}$ et on a :

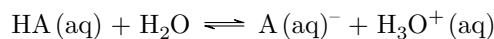
$$\frac{c_A V_A}{\alpha} = \frac{c_B V_{b,equiv}}{\beta}$$

et on en déduit

$$c_A = \frac{\alpha}{\beta} \frac{c_B V_{b,equiv}}{V_A}$$

I.2 - Couple acide-base

En solution aqueuse, un acide faible est une espèce chimique HA susceptible de réagir en cédant un proton, par exemple selon la réaction :



A^- est la *base conjuguée* de HA et HA/A^- est un *couple acide-base*. La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de l'acide HA avec l'eau est appelée *constante d'acidité* du couple et s'exprime

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

avec toutes les concentrations en mol.L^{-1} .

On définit aussi le pK_a du couple par

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$$

où les logarithmes sont de base 10.

I.3 - pH d'une solution acido-basique

Le potentiel Hydrogène (pH) d'une solution aqueuse est donné par $\text{pH} = -\log(a(H_3O^+))$. En solution aqueuse diluée on a $a(H_3O^+) = [H_3O^+]$ si la concentration est exprimée en mol.L^{-1} .

Compte tenu de la définition du pK_a d'un couple acido-basique vue plus haut, on a

$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$$

1. On fera particulièrement attention, dans tous les énoncés de chimie, à ne pas confondre le notion d'équilibre avec celle d'équivalence.

I.4 - Indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acido-basique faible dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. En solution aqueuse, lorsque le pH varie, les concentrations respectives de l'acide et de la base conjuguée varient, modifiant la couleur de la solution. Lorsque la couleur change, on dit que l'indicateur *vire*.

Un indicateur coloré est judicieusement choisi si sa *zone de virage comprend la zone de fort saut de pH²* qui s'observe autour du point d'équivalence lors d'un titrage acido-basique. Ainsi, de part et d'autre du point d'équivalence, la couleur de la solution est différente.

Pour ne pas perturber le dosage, l'indicateur coloré doit être introduit en faible quantité : *quelques gouttes*, pas plus.

II - Sécurité et environnement

Phrases H et P Les phrases H sont des phrases de mise en garde contre les dangers³ chimiques. Les phrases P sont des phrases de précautions à prendre. Ces phrases sont normalisées et codifiées au niveau international. Elles se trouvent sur tous les récipients de produits chimiques et doivent être lues avant les manipulations.

II.1 - Acide acétique (acide éthanóïque)

Se référer à l'étiquette sur le récipient contenant l'acide acétique (acide éthanóïque).



FIGURE 1.1 – L'acide acétique (éthanóïque) est corrosif et inflammable.

- H226 : Liquide et vapeurs inflammables.
- H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- P280 : Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
- P301 + P330 + P331 : EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir.
- P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

II.2 - Soude (solution d'hydroxyde de sodium)

Se référer à l'étiquette sur le récipient contenant l'hydroxyde de sodium.



FIGURE 1.2 – La soude (hydroxyde de sodium) est corrosive.

- H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- H290 : Peut être corrosif pour les métaux.
- P280 : Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
- P301 + P330 + P331 : voir plus haut.
- P305 + P351 + P338 : voir plus haut.

2. Ce saut de pH sera visualisé lors de la simulation et ensuite lors des mesures.

3. *Hazard* en anglais.

II.3 - Environnement

Les solutions acido-basiques peuvent être jetées dans l'évier (par exemple, les détartrants couramment utilisés sont des solutions acides et les solutions utilisées pour déboucher les canalisations sont des bases fortes). Cependant, on veillera à *neutraliser* au maximum les solutions que l'on jette : pour cela mélanger précautionneusement les solutions acides et les solutions basiques à jeter avant de les mettre dans l'évier.

III - Préparation

1. Écrire la réaction des ions hydroxydes (issus de la soude) sur l'acide éthanoïque.
2. Donner l'expression puis la valeur numérique de sa constante d'équilibre. On donne la constante d'acidité $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$ et le produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
3. Conclure quant au caractère quasi-total ou non de la réaction.
4. Déterminer une relation entre les concentrations en acide éthanoïque CH_3COOH et en éthanoate CH_3COO^- à la demi-équivalence, c'est-à-dire quand le volume de soude versé est $V_b = \frac{1}{2} V_{b,\text{equiv}}$? En déduire la valeur du pH à la demi-équivalence et une méthode de mesure du pK_a du couple.
5. Quelle masse d'hydroxyde de sodium faut-il dissoudre dans 100 mL d'eau pour obtenir une solution de soude à $0,15 \text{ mol L}^{-1}$? On donne $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1,01 \text{ g mol}^{-1}$.
6. On a $C_a \in [0,08; 0,10] \text{ mol L}^{-1}$. En supposant que $C_b = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ et que $V_a = 20 \text{ cm}^3$, quel est l'intervalle $[V_{b,\text{equiv,min}}; V_{b,\text{equiv,max}}]$ dans lequel on doit trouver la valeur $V_{b,\text{equiv}}$?

IV - Manipulations

IV.1 - Simulation du dosage par Dozzaqueux

Démarrer le logiciel Dozzaqueux⁴. Effectuer une simulation du dosage de 20 cm^3 d'acide acétique à environ $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ par la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Choisir un indicateur coloré dans la liste proposée.

IV.2 - Préparation du pH-mètre

Se munir de la notice du boîtier pH-métrique TPHM3. Connecter le boîtier pH-métrique à la centrale d'acquisition SYSAM. Lancer le logiciel de traitement LatisPro. Nommer de façon pertinente la voie d'acquisition. Brancher la sonde pH-métrique sur le boîtier TPHM3.

Consignes

- Rincer (à l'eau distillée) les électrodes avant et après chaque utilisation et les laisser dans l'eau entre deux séries de mesure. Ne jamais laisser les électrodes sécher à l'air.
- Avant une nouvelle utilisation, les essuyer avec du papier filtre.
- Si on utilise un agitateur magnétique, éviter les chocs sur l'électrode de verre du pH-mètre.

Étalonnage du pH-mètre Les pH-mètres TPHM3 interfacés avec le boîtier d'acquisition SYSAM sont des capteurs de pH qui délivrent une tension de sortie proportionnelle au pH de la solution. Pour que la valeur de sortie de la tension soit reliée correctement au pH de la solution, il faut *étalonner* le pH-mètre, ce qui consiste à ajuster le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la relation tension-pH.

Pour cela, on utilise des solutions tampons de pH parfaitement déterminés et qui servent de référence ainsi que les boutons « pente » et « zéro ».

- Introduire la sonde pH-métrique dans la solution tampon à $\text{pH} = 7$: à l'aide du bouton « zéro », régler le pH mesuré à cette valeur. Rincer l'électrode.
- Introduire la sonde pH-métrique dans la solution tampon à $\text{pH} = 4$: à l'aide du bouton « pente », régler le pH à cette valeur.

4. Ce logiciel peut être installé à partir de liens sur cette page web : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>.

Compensation en température La plupart des valeurs de constantes chimiques sont tabulées à la température de 25 °C⁵. La *compensation en température* permet d'obtenir sur l'appareil des mesures « comme si » l'expérience était effectuée à 25 °C et donc de comparer plus facilement les mesures aux grandeurs trouvées dans les livres ou sur les sites web de données chimiques.

Sur les pH-mètre TPHM3, cette compensation est réalisée grâce à un bouton permettant de donner la température du laboratoire. Mesurer la température du laboratoire et effectuer ce réglage.

IV.3 - Préparation de la solution titrante

2. On souhaite obtenir une solution de soude à une concentration C_b proche de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Mesurer le plus précisément possible la masse d'hydroxyde de sodium déterminée en préparation sur la balance numérique. Si on n'obtient pas exactement la masse désirée, ce n'est pas grave, noter la masse mesurée dans le compte rendu et en tenir compte dans la suite.

Procéder à la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL. Après dissolution, remplir la fiole jusqu'au trait de jauge.

IV.4 - Dosage de l'acide éthanoïque par titrage par la soude

Configurer le logiciel Latispro de façon à réaliser une acquisition pas à pas.

Vous disposez d'une solution de CH_3COOH de concentration C_a inconnue et de la solution de soude préparée à la concentration C_b . On utilise une burette de 25 mL.

On procède au versement millilitre par millilitre, jusqu'à un volume $V_{b,\text{equiv},\text{min}} - 2 \text{ mL}$, avec $V_{b,\text{equiv},\text{min}}$ la valeur déterminée en préparation au III.6.. À partir de ce volume, on procède par incrément de 0,1 mL, de façon à avoir suffisamment de points dans la zone de la courbe où le pH varie beaucoup.

3. Effectuer un dosage précis en acquérant plus de points vers le volume équivalent $V_{b,\text{equiv}}$. On prend toujours $V_a = 20 \text{ cm}^3$, C_a inconnue, V_b variable et pour C_b la valeur déterminée au IV.3.
4. Déduire de la courbe précédente les estimateurs :
 - (a) de $V_{b,\text{equiv}}$ grâce à la méthode de la dérivée réalisée grâce à LatisPro,
 - (b) et $\text{pH}(V_{b,\text{equiv}})$ grâce à la méthode des tangentes réalisée grâce à LatisPro,
 - (c) de C_a en utilisant les résultats précédents,
 - (d) du $\text{p}K_a$ du couple grâce à la valeur du pH à la demi-équivalence ; comparer l'estimateur de $\text{p}K_a$ à sa valeur tabulée.

IV.5 - Résultat du mesurage de la concentration

5. Déterminer l'incertitude de mesure sur C_a et donner l'écriture du résultat du mesurage de C_a .

5. C'est le cas de toutes les données de cet énoncé.