

CHAPITRE III : Etude expérimentale des titrages acido-basiques

TP 11 partie 2 : titrages de solutions d'acide faible

Cette étude expérimentale sera effectuée grâce au logiciel de simulation de titrage

Dozzaqueux (logiciel libre)

(à défaut on peut aussi utiliser ChimGéné ou tout autre logiciel de simulation de dosage)

<http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

Prise en main ultra-simple !

1°) Etude du titrage pH-métrique de l'acide acétique par la soude

Consignes :

Simuler le titrage de 10 mL d'acide acétique (éthanoïque, $pK_a = 4,8$) $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude de même concentration. Le volume maximal de base ajoutée sera de 20 mL.

On tracera sur le premier graphe, les variations des grandeurs suivantes, en fonction du volume de base ajoutée : pH ; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Tracer ensuite sur un second graphe, les variations de : pH ; $\%(\text{CH}_3\text{COOH})$; $\%(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

Il faudra rentrer à la main une formule permettant le calcul des pourcentages.

Questions :

Relever le pH aux volumes (0 ; 5 ; 15 ; 20 mL) et faire le lien entre la valeur correspondante et la composition du bécher.

En appliquant les formules précédemment trouvées, prévoir les valeurs du pH aux mêmes points si les concentrations étaient $C_a = C_b = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$. Vérifier en effectuant une nouvelle simulation.

Effectuer un bdm pour les 4 parties du dosage : $V_b = 0 \text{ mL}$; $V_b = V_{\text{beq}} = 10 \text{ mL}$

$0 < V_b < V_{\text{beq}}$ c'est-à-dire avant l'équivalence et $V_b > V_{\text{beq}}$ après l'équivalence

On pourra s'inspirer de ce que l'on a fait dans le TP10 dosages redox ou dans le cours Ch3 partie théorique dosage AF/BF. (Rem : AF : acide fort ; Af : acide faible)

Comment choisir l'indicateur coloré à utiliser pour le dosage d'un acide faible par une base forte ?

Helianthine	2,8↔4,4	Rouge à jaune
Bleu de bromothymol	6,0↔7,6	Jaune à bleu
Phénolphthaleine	8,2↔10,0	Incolore à rouge

2°) Comparaison entre le titrage d'un acide fort et celui d'un acide faible ; Réalisation d'une solution tampon

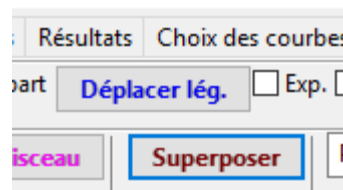
Consignes :

Simuler le titrage de 10 mL d'acide chlorhydrique $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude de même concentration. Le volume maximal de base ajoutée sera toujours de 20 mL.

On tracera sur un troisième graphe, les variations du pH

dans le cas du dosage de HCl et de CH_3COOH

de même concentration décimolaire. (onglet Superposer)



Questions :

Vérifier que les courbes sont identiques après l'équivalence.

En déduire que dans un mélange d'une base faible et d'une base forte, c'est la base forte qui impose le pH.

Observer avant l'équivalence, la forte différence d'allure entre les deux courbes de dosage :

Celle d'un d'un acide fort augmente continuellement de $V_b=0 \text{ mL}$ à quelques dixièmes de mL avant l'équivalence.

Celle d'un acide faible commence par un petit saut de pH au départ, signe d'un changement d'espèces imposant le pH :

A $V_b = 0 \text{ mL}$ c'est AH seul ; ensuite c'est le mélange AH / A^- .

En utilisant l'expression de la courbe de dosage de l'acide faible établie avant l'équivalence au 1°) confirmer la présence d'un point d'inflexion pour la courbe de dosage au point ($V_b = V_{\text{beq}}/2$; $\text{pH} = \text{pK}_a$).

On en déduit qu'en ce point la variation du pH avec le volume de base ajoutée est minimale. C'est à la base des solutions tampons.

On peut donc réaliser une solution tampon en additionnant un demi-équivalent de base forte à un acide faible, ce qui revient à réaliser un mélange équimolaire d'acide et de base faible conjugué.

Exemples de tampons classiques :

Acetate	4,8	$0,1 / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$
Ammoniacal	9,2	$0,1 / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4^+ / \text{NH}_3$
Phosphate	7,0	$\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (C° ajustées car $\text{pK}_{a2} = 7,2$)

3°) Influence de la concentration des réactifs sur l'allure de la courbe de titrage pH-métrique

Consignes :

Simuler et superposer (graphe 4) les courbes de titrage pH-métriques de 10 mL d'acide acétique de concentrations variables $C_a = 10^{-1}$; 10^{-3} ; 10^{-5} mol.L⁻¹ par des solutions de soude de même concentration. Le volume maximal de base ajoutée sera toujours de 20 mL.

Questions :

On se place au point ($V_b = V_{\text{beq}}/2$; $\text{pH} = \text{pK}_a$) : dire qualitativement comment le pH d'une solution tampon de type mélange AH / A⁻ varie par dilution.

Une solution tampon est finalement une solution qui réponds à deux critères : le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base forte ainsi que par dilution.

Pourquoi l'allure pour $C_a = 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ressemble-t-elle à une allure de dosage AF/BF ?

On se place après l'équivalence : commenter l'écart de pH entre les courbes.

Une solution de base forte est considérée comme un pseudo-tampon parce que l'un des deux critères précédemment présentés n'est pas vérifié. Lequel ?

Commenter le saut de pH en fonction des concentrations utilisées. Que peut-on en déduire sur la précision des dosages de traces d'acides faibles ?

4°) Influence du pKa de l'acide faible sur l'allure de la courbe de titrage pH-métrique

Consignes :

Simuler et superposer (graphe 5) les courbes de titrage pH-métriques de 10 mL des acides faibles suivants de concentration $C_a = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ par une solution de soude de même concentration. Le volume maximal de base ajoutée sera toujours de 20 mL.

Acide dichloroacétique ($\text{pK}_a = 1,5$) ; acide acétique ($\text{pK}_a = 4,8$) ; ions ammoniums ($\text{pK}_a = 9,2$).

Questions :

Commenter l'allure des courbes de dosage avant l'équivalence, en particulier les points

$V_b = 0$ mL et $V_b = V_{\text{beq}}/2$.

Commenter le saut de pH observé au niveau de l'équivalence. Que peut-on en déduire sur la précision des dosages d'acides faibles, dans le cas des dosages pH-métriques ou colorimétriques.

5°) Allures des courbes de titrages conductimétriques

Consignes :

Simuler les dosages conductimétriques (graphe 6 puis 7) de 10 mL des solutions d'acides faibles suivantes de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude de même concentration.

Le volume maximal de base ajoutée sera toujours de 20 mL.

Acide acétique ($pK_a = 4,8$) ; Chlorure d'ammonium ($pK_a = 9,2$).

On tracera les courbes de la conductivité (grandeur γ prédéfinie) et de la conductivité corrigée de la dilution (grandeur à calculer : $\gamma_{\text{corr}} = \gamma \cdot V_{\text{total}} \text{ bécher} / V_{\text{initial}} \text{ bécher}$)

Questions :

Pour chacun des dosages, envisager les espèces conductrices, sans oublier les ions spectateurs lors de la réaction acido-basique, commenter les pentes des courbes de la conductivité corrigée. Le pK_a est-il important ici pour la précision des dosages conductimétriques ?

Données : conductivités ioniques molaires à dilution infinie à 25 °C ($\times 10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 350$; $\lambda^\circ(\text{NH}_4^+) = 74$; $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50$;

$\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 199$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76$; $\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 41$

6°) Partie expérimentale faisable en TP :

Dosage colorimétrique d'un vinaigre blanc

Def : Degré d'acidité d'un vinaigre : Le degré d'acidité correspond à la masse, en gramme, d'acide acétique pur contenu dans 100 g de vinaigre.



Compte rendu : présenter, en le justifiant, le protocole à utiliser pour un dosage colorimétrique et préparer le calcul pour le résultat du titrage en donnant la concentration nominale en CH_3COOH ainsi que l'équivalent de l'indication portée sur la bouteille. (vinaigre à 8°).

Précision de la verrerie jaugée : suivre les liens ci-dessous :

<https://www.wenk-labtec.com/2029306664/1/VP3/104930601/104930601+page%20de%20VGKL.html>

<https://www.wenk-labtec.com/2029306664/1/VP3/104937241/104937241+page%20de%20VGKL.html>

Pour le dosage, on dispose d'une solution décimolaire de soude fraîchement préparée :

$M(\text{NaOH}) = 39,99711 \text{ g.mol}^{-1}$; masse pesée à la balance de précision : $m = 20,625 \text{ g}$

$p = 99,5 \%$; fiole de 5L ($t = 1,2 \text{ mL}$).

Quel paramètre influencera le plus la précision de ce dosage ?

Un élève, plein de bonne volonté, commence à doser 10 mL de vinaigre en présence de phénolphthaléine ; la solution ne se colore jamais en rose ! Au bout de deux « chutes de burette » il abandonne ! Expliquer en donnant le volume équivalent attendu dans ces conditions.

Simuler la courbe de dosage.