

Objectifs :

- Utiliser un pHmètre et un logiciel d'acquisition de données pour réaliser le suivi *point par point* de différents dosages acidobasiques.
- Utiliser ces données pour déterminer :
 - la concentration d'une espèce,
 - distinguer les différences entre les dosages d'acides faibles et forts,
 - déterminer le pK_a d'un acide faible.

On relèvera en particulier les valeurs du pH initial, à la demi-équivalence et à l'équivalence de chaque réaction de dosage.

On imprimera la courbe de chaque dosage.

Capacités mises en œuvre :

- ☐ Réaliser des dosages par titrage : titrages directs, équivalence, titrages simples, successifs.
- ☐ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).
- ☐ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct.
- ☐ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- ☐ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.

Matériel :

- solution de soude NaOH décimolaire ($c_B = 1,000(2) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), solutions d'acide chlorhydrique HCl, d'acide éthanóïque CH_3COOH et d'acide maléique $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, environ décimolaires,
- indicateurs colorés : bleu de bromothymol (BBT), phénolphtaléine, héliantine,
- 2 burettes, pipette jaugée de 10 mL, béchers, erlenmeyers, agitateur magnétique,
- pH-mètre, logiciel Graphe2D¹.

On veillera à noter la précision de la verrerie utilisée, pour déterminer la précision des dosages. Chaque groupe notera sur le tableur les valeurs mesurées. On comparera l'écart-type de l'ensemble des valeurs à l'incertitude estimée.

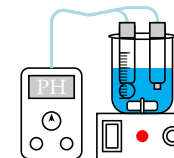
On indiquera l'équation bilan de chaque réaction de dosage et on calculera la valeur de sa constante.

Les mesures de pH à l'électrode de verre sont peu fiables dans une solution concentrée en soude en raison de l'erreur alcaline : elle en effet légèrement sensible aux ions Na^+ et pas uniquement aux ions H_3O^+ . Pour cette raison, on placera la solution acide dans le bécher et la soude dans la burette.

¹On choisira manuellement l'échelle, les choix par défaut du logiciel étant difficiles à lire.

I pHmètre : étalonnage

Le pHmètre mesure le pH d'une solution. Il est constitué d'un millivoltmètre mesurant la tension U entre deux électrodes plongées dans la solution. On utilise une *électrode de verre* dont le potentiel dépend du pH et une *électrode de référence* dont le potentiel est idéalement indépendant du pH.



- Les cellules de pHmétrie utilisées rassemblent parfois dans un seul instrument les deux électrodes et les deux câbles.
- L'électrode de verre s'altère rapidement en milieu très basique. Pour cette raison on placera toujours la solution acide dans le bécher lors d'un dosage acido-basique et la solution basique dans la burette. De même on rincera l'électrode à l'eau distillée avant de la remettre dans son manchon après utilisation.

Manipulations :

Étalonner le pHmètre en suivant les indications de la notice.

La tension U mesurée est, à une température donnée une fonction affine du pH. L'étalonnage de l'appareil consiste à le configurer pour qu'il convertisse cette tension en pH, en réglant deux paramètres (ordonnée à l'origine et pente par exemple). Deux protocoles sont possibles (se référer à la notice) :

- soit en utilisant deux solutions dites *tampon* dont le pH est très stable. Le plus souvent, on aura $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$.
- soit en n'utilisant qu'une seule solution tampon ($\text{pH} = 4$) mais en indiquant également la température.

II Dosage d'un monoacide par une base forte**II.1 Acide fort**

On réalise le dosage d'un volume $V_A = 10,00 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration inconnue c_{A1} par la solution de soude de concentration connue c_B selon le montage ci-contre.

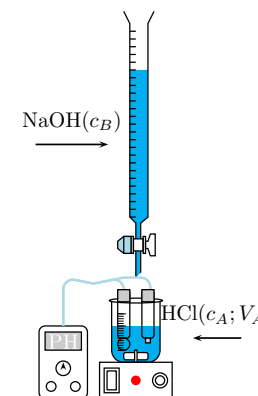
On utilisera le logiciel Graphe2D pour réaliser l'acquisition automatique des valeurs du pH mais on entrera manuellement les valeurs du volume de soude versé.

Questions :

La solution acide est environ décimolaire. Quel sera approximativement le volume équivalent V_{eq1} ?

Manipulations :

- Verser exactement le volume d'acide chlorhydrique V_A prélevé à la pipette jaugée et environ 40 mL d'eau distillée.
- Verser quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT).
- Verser par étapes la soude en notant à chaque étape le volume versé et le pH. On commencera mL par mL puis on diminuera le volume versé au fur et à mesure que le pH augmentera jusqu'à un goutte-à-goutte lent au voisinage de l'équivalence (quand la coloration bleue du BBT persiste plus longtemps) pour la déterminer précisément.



Exploitation :

- Déterminer le volume équivalent V_{e1} . On utilisera la méthode des tangentes et le tracé de la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé V_B .
- Relever les valeurs du pH initial, à l'équivalence et à la demi-équivalence définie par $V_B = V_{e1}/2$.
- Déterminer la précision de ces déterminations.

Questions :

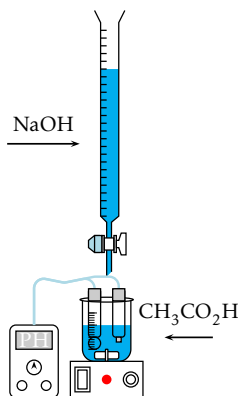
- Quel est le rôle de l'eau distillée ajoutée dans le bécher. Son volume doit-il être connu précisément ?
- Déterminer, en considérant les valeurs du pH mesurées, les espèces chimiques présentes en solution, en déduire la réaction de dosage et calculer sa constante.
- Déduire de V_{e1} la valeur de la concentration c_{A1} et sa précision.
- Quel est le pH d'une solution d'acide fort de concentration c_{A1} ? Vérifier l'accord avec les données.
- Justifier par le calcul les valeurs du pH à l'équivalence et à la demi-équivalence. Justifier ainsi a priori le choix de l'indicateur coloré.

II.2 Acide faible

On dose selon le même protocole l'acide éthanique (aussi appelé acide acétique). Il s'agit d'un acide faible de $pK_a = 4,7$. On note c_{A2} sa concentration, proche de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilisera la phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Exploitation :

- Déterminer le volume équivalent V_{e1} . On utilisera la méthode des tangentes et le tracé de la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé.
- Relever les valeurs du pH initial, à l'équivalence et à la demi-équivalence définie par $V_B = V_{e1}/2$.
- Déterminer la précision de ces déterminations.

**Questions :**

- Déterminer comme précédemment les espèces chimiques présentes en solution en comparant entre autres les valeurs du pH et le pK_a . En déduire la réaction de dosage et calculer sa constante.
- Déduire de V_{e1} la valeur de la concentration c_{A2} et sa précision.
- Quel est le pH d'une solution d'acide faible de concentration c_{A2} ? Vérifier l'accord avec les données.
- Déterminer l'expression du pH à la demi-équivalence en fonction de pK_a . En déduire la valeur de pK_a et estimer la précision de sa détermination.
- Quel est le pH d'une solution de base faible ? En déduire l'expression du pH à l'équivalence en fonction, entre autres, de pK_a et c_{A1} . Vérifier l'accord avec les données. La détermination de la concentration c_{A2} avec cette valeur serait-elle précise ?

II.3 Récapitulatif**Questions :**

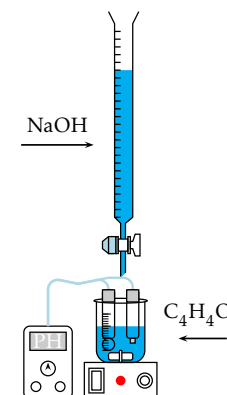
Étudier les points communs et les différences entre les dosages d'un acide fort et d'un acide faible. On s'intéressera en particulier au volume équivalent, aux valeurs du pH initial, à l'équivalence et à la demi-équivalence et aux points d'inflexion de la courbe.

III Dosage d'un diacide faible par une base forte

On réalise selon le même protocole le dosage de l'acide maléique, un diacide caractérisé par $pK_{a1}'(H_2A/HA^-) = 1,9$ et $pK_{a2}'(HA^-/A^{2-}) = 6,2$. On note c_{A3} sa concentration, proche de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilisera l'hélianthine pour le premier virage puis la phénolphthaléine pour le second.

Exploitation :

- Déterminer les volumes équivalent V'_{e1} et V'_{e2} .
- Relever les valeurs du pH initial, aux équivalences et aux demi-équivalence, définies par $V_B = V'_{e1}/2$ et $V_B = V'_{e1} + \frac{1}{2}(V'_{e2} - V'_{e1})$.
- Déterminer la précision de ces déterminations.

**Questions :**

- Déterminer comme précédemment les espèces chimiques présentes en solution en comparant entre autres les valeurs du pH et les pK_a . En déduire les réactions de dosage et calculer leur constante.
- Déduire de V'_{e2} la valeur de la concentration c_{A3} . Vérifier et justifier qu'on a bien $V'_{e2} = 2V'_{e1}$. La précision sur c_{A3} est-elle meilleure quand on utilise V'_{e1} ou V'_{e2} ?
- Déduire de l'allure de la courbe si chacun des acides H_2A et HA^- se comporte comme un acide fort ou comme un acide faible. Vérifier en comparant la concentration de l'acide dans le bécher et les valeurs de $K_{a1}'c^\circ$ et $K_{a2}'c^\circ$ en utilisant les valeurs données des pK_a . Cette conclusion invalide-t-elle la détermination de la concentration ?
- En déduire pK_{a2}' et la précision sur sa détermination. Retrouver la valeur de $pH(V_{e2})$.
- Quel est le pH d'une solution d'amphotère ? Retrouver la valeur de $pH(V_{e1})$.
- Commenter les valeurs de $pH(0)$ et $pH(V_{e1}/2)$.