

**Objectifs :**

- réaliser et analyser des simulations informatiques de dosage,
- réaliser une dilution précise,
- doser précisément une solution d'acide fort et une solution contenant un mélange d'acides fort et faible.

**Matériel :**

- solution de soude NaOH à  $c_0 = 1,00(1) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à manipuler avec gants et lunettes,
- 2 burettes, pipettes jaugées de 10 mLs et 20 mL,
- béchers, tubes à essais, pipettes Pasteur, erlenmeyers, agitateur magnétique.
- Logiciel Dozzaqueux.

**Capacités mises en œuvre :**

- ☐ Utiliser les appareils de mesure (masse, pH, conductance) en s'aidant d'une notice
- ☐ Proposer ou mettre en œuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs préalables à l'élaboration d'un protocole.
- ☐ 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 ou indirect.
- ☐ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- ☐ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.
- ☐ Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.
- ☐ Distinguer l'équivalence et le repérage du virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- ☐ Distinguer l'équivalence et le repérage du virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

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

## I Dosage d'une solution d'acide fort

### I.1 Simulation

On choisira une taille de points supérieure à 10 pour avoir des courbes lisibles à l'impression.

**Manipulations :**

Réaliser la simulation du dosage d'un volume  $V_A = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_A = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par une solution de soude de concentration  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Reprendre cette simulation

- pour une concentration d'acide 2 fois inférieure et la même concentration de base,
- pour des concentrations d'acide et de base 10 fois inférieures.

On superposera les différentes courbes pour faciliter leur comparaison.

**Questions :**

- Vérifier la valeur du volume de soude  $V_{\text{Beq}}$  versé à l'équivalence.
- La concentration de l'acide influe-t-elle sur le pH à l'équivalence ? En déduire quels indicateurs colorés peuvent être utilisés pour ce dosage.
- Quelle serait l'erreur relative sur la détermination du volume équivalent si on utilisait le rouge de crésol (virant à  $\text{pH} = 8,6$ ) comme indicateur coloré ?
- Quelles caractéristiques de la courbe (autre que le volume équivalent) sont affectées par les concentrations d'acide et de base ?

### I.2 Dosage colorimétrique

On souhaite doser une solution d'acide chlorhydrique HCl (fort) de concentration  $c_A$  inconnue. On dispose d'une solution de soude molaire ( $c_0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### I.2.a Essai préliminaire

Il est nécessaire de déterminer approximativement la concentration  $c_A$  afin d'adapter la concentration  $c_B$  de la solution de soude titrante pour qu'elles soient du même ordre. On réalise pour cela un test à la goutte.

**Manipulations :**

- Introduire, à la pipette Pasteur, 1 goutte de la solution de soude dans un tube à essai et une goutte de l'indicateur coloré.
- Verser goutte à goutte la solution d'acide jusqu'au virage de l'indicateur. En déduire s'il est nécessaire de diluer l'une ou l'autre des solutions.

**Manipulations (Dilution) :**

Pour préparer par exemple un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution de concentration initiale  $C_0$  à diluer 10 fois, on utilise une pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 100 mL.

- Introduire un peu (environ 20 mL) d'eau distillée dans la fiole.
- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de la solution initiale et les verser dans la fiole.
- Remplir d'eau distillée jusque dans le col mais sans atteindre le trait de jauge.

- Boucher la fiole, agiter et attendre un éventuel refroidissement de la fiole dans le cas d'une réaction très exothermique.
- Compléter précisément jusqu'au trait de jauge, boucher et agiter à nouveau.

**Questions :**

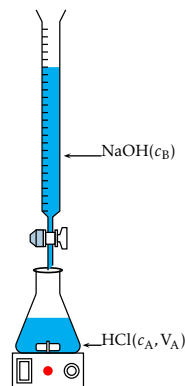
Déterminer la précision sur la concentration  $c$  obtenue.

**I.2.b Protocole****Manipulations :**

- Préparer deux tubes à essai contenant l'un la solution acide et l'indicateur coloré, l'autre la solution d'acide, l'indicateur coloré et un volume de la solution de base juste nécessaire pour atteindre le virage. On obtient ainsi la couleur attendue au virage.
- Placer dans la burette la solution de soude connue  $c_B$ .
- Verser dans l'erenmeyer ou le bécher un volume  $V_A = 20\text{mL}$  prélevé à la pipette jaugée et quelques gouttes d'indicateur coloré. Placer entre le bécher et l'agitateur magnétique un papier blanc afin de mieux apprécier la couleur de la solution.

**Dosage grossier** Verser la soude mL par mL jusqu'au virage : on obtient ainsi une valeur approchée du volume équivalent  $V_{\text{Beq}}$ .

**Dosage précis** Rincer et sécher le bécher et reprendre le protocole précédent en versant la soude rapidement jusqu'au voisinage du volume  $V_{\text{Beq}}$  puis goutte à goutte.

**Exploitation :**

Déduire de volume  $V_{\text{Beq}}$  de soude versé à l'équivalence la molarité (ie sa concentration en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de la solution d'acide. Estimer la précision sur cette mesure.

**Remarque :** On peut n'effectuer qu'un seul dosage à condition d'adapter le débit de la burette à la proximité de l'équivalence. On surveillera pour cela la vitesse de décoloration au voisinage du point d'impact des gouttes.

**II Dosage d'un mélange d'acides**

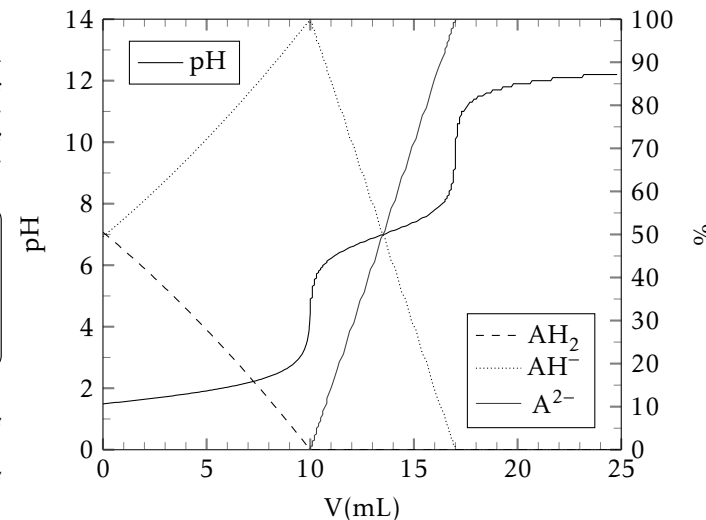
On cherche à doser un mélange d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  et d'acide maléique de concentrations respectives  $c_1$  et  $c_2$  du même ordre de grandeur par la solution de soude précédente. L'acide maléique (de formule  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ) est un diacide qu'on notera  $\text{H}_2\text{A}$ , de  $\text{p}K_a$  :  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-) = \text{p}K_{a1} = 1,5$  et  $\text{p}K_a(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = \text{p}K_{a2} = 7,0$ .

**II.1 Simulation****Manipulations :**

- Réaliser la simulation du dosage d'un volume  $V_A = 20\text{mL}$  d'un tel mélange avec  $c_1 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 3,50 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par une solution de soude de concentration  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Si l'acide maléique n'est pas disponible dans la base de données, on utilisera un autre diacide (malonique par exemple) et on changera les valeurs de ses  $\text{p}K_a$  dans l'onglet Constantes.

- Tracer sur la même courbe le  $\text{pH}$  et les pourcentages de  $\text{A}$  sous les formes  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  et  $\text{A}^{2-}$ . On vérifiera qu'on obtient des courbes proches de l'exemple ci-dessous.



Exemple de simulation.

**Questions :**

- Déterminer les réactions susceptibles de se produire entre les acides et la base. Déterminer également leur constante de réaction.

**Exploitation :**

- Les acides initialement présents sont-ils dosés successivement ?
- Préciser les acides dosés jusqu'à la première équivalence (volume  $V_{\text{eq1}}$ ) et ceux dosés jusqu'à la deuxième équivalence (volume  $V_{\text{eq2}}$ ). Quelle est la composition du mélange à la première équivalence ?
- En déduire les expressions des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  en fonction de  $V_A$ ,  $c_B$ ,  $V_{\text{eq1}}$  et  $V_{\text{eq2}}$ . Vérifier l'accord avec la simulation.

**II.2 Protocole****Manipulations :**

Adapter le protocole expérimental précédent. On précisera en particulier les indicateurs colorés choisis, les volumes utilisés.

**Exploitation :**

Déterminer les concentrations  $c_1$  et  $c_2$ . Estimer la précision.