

Tp X11 COMPARAISON DE DIFFERENTS DOSAGES

GRACE A L'OUTIL INFORMATIQUE

But de la manipulation :

Un dosage pHmétrique a pour but de déterminer la concentration inconnue d'une solution (voir le Tp dosage pHmétrique du vinaigre). Ici nous connaissons les concentrations des espèces titrées... nous voulons juste visualiser l'allure de différentes courbes pHmétriques et voir leurs points communs et/ou leurs différences.

Données: $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$ $pK_{a2}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ $pK_{a3}(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$ $pK_{a4}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

A°) LA REACTION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

1. Réalisation du montage.

- placez la solution de soude (Na^+ , OH^-) de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 10 mmol.L^{-1}) dans la burette graduée
- ajustez au zéro (attention aux bulles dans le compte-gouttes).
- pipettez $V_a = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) de concentration 10 mmol.L^{-1} et placez dans un bécher de 50 mL .
- ajoutez un petit barreau aimanté dans le bécher et placez celui-ci sur l'agitateur magnétique, sous la burette.



Ne placez pas la sonde pHmétrique dans le bécher... il nous faut d'abord étalonner la sonde pHmétrique.

2. Paramétrage du logiciel.

- allumez l'ordinateur, connectez-vous avec votre identifiant
- lancez le logiciel Latis Pro : celui-ci reconnaît automatiquement la connexion au pH-mètre
- dans la fenêtre suivante, "choix du signal", choisissez pH
- suivez les instructions de la fenêtre "Étalonnage" (solution pH 7 : verte ; pH 4 : rouge).

Attention: ne pas toucher au réglage température.

- fermez la fenêtre d'étalonnage, le pHmètre est prêt à l'emploi (cette opération n'est à faire qu'une fois en début de séance)
- dans la fenêtre "Acquisition" choisissez "Pas à pas"
- complétez "Abscisse clavier" Nom : volume solution titrante" ; unité : volume (mL - L)

3. Les mesures



Lire attentivement toute la suite du protocole avant de commencer à manipuler

- complétez le montage du dosage en plaçant la sonde pHmétrique dans le bécher contenant les $10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique.
- mettez en route l'agitateur (doucement...)
- lancez l'acquisition en appuyant sur la touche F10 du clavier.
- entrez le volume de solution NaOH soit 0 mL puis appuyez sur "Acquérir"
- faites couler 1 mL de solution de NaOH avec la burette.
- le nouveau pH s'affiche ; entrez le volume au clavier : 1 mL
- ajoutez 1 nouveau mL de solution de NaOH puis entrez le volume 2 mL
- ainsi de suite jusqu'à 8 mL . A partir de ce volume, versez de $0,3 \text{ mL}$ en $0,3 \text{ mL}$ et relever à chaque fois le pH.

Attention: Attendre la stabilisation de la valeur du pH ... parfois cela peut prendre quelques minutes.

- ainsi de suite jusqu'à 12 mL . A partir de ce volume, reprenez les mesures de mL en mL jusqu'à un volume total versé de 18 mL .
- fermez la fenêtre "acquisition pas à pas"
- la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ est affichée à l'écran.

4. Exploitation. (Coller le document 1)

1°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. On rappelle que l'on dose une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) par une solution de soude (Na^+ , OH^-).

2°) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence par la méthode des tangentes.

Aide au logiciel.

- Dans la fenêtre graphique de l'écran, faire un clic droit et choisir méthode des tangentes.
- Placer le curseur sur un point à proximité des 2 arrondis encadrant le saut de pH jusqu'à obtenir les tangentes correctement tracées. Les valeurs V_{eq} et pH_{eq} s'affichent directement
- Terminer la méthode des tangentes en refaisant un clic droit

3°) Pour un volume non versé de solution titrante, quel est le pH_0 de la solution d'acide chlorhydrique ? En déduire la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0 \text{ Exp}}$.

4°) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide chlorhydrique avec l'eau. Dans l'hypothèse où la réaction serait totale, quelle serait alors la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}}$?

5°) En déduire le caractère total ou non de la réaction de dissolution. L'acide chlorhydrique est qualifié d'acide fort.

B°) LA REACTION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM SUR L'ACIDE ETHANOÏQUE.

5. Réalisation du montage & paramétrage du logiciel.

- videz le contenu du bécher, rincez le bécher et la sonde à l'eau déminéralisée.
- pipettez $V = 10$ mL de solution d'acide éthanóïque, placez dans le bécher
- ajoutez de l'hydroxyde de sodium dans la burette et refaites le zéro.
- ajoutez le petit barreau aimanté dans le bécher et placez celui-ci sur l'agitateur magnétique, sous la burette
- dans Latis Pro "Entrées analogiques", cochez "Ajouter les courbes"
- lancez l'acquisition en appuyant sur la touche F10 du clavier.
- reprenez la suite du processus appliqué dans l'expérience précédente pour tracer le pH en fonction volume versé de soude.
- à la fin de l'acquisition, fermez la fenêtre

6. Exploitation. (Coller le document 2)

6°) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. On rappelle que l'on dose une solution d'acide éthanóïque (CH_3COOH) par une solution de soude (Na^+ , OH^-).

7°) Déterminer les coordonnées du point d'équivalence par la méthode de la dérivée.

- Aide au logiciel.**
- Pour effectuer le calcul d'une dérivée sélectionner « Traitements » puis « Calculs spécifiques » et choisir « Dérivée » : la fenêtre « Calcul d'une dérivée » s'affiche.
 - Par un copier-glisser on peut sélectionner la pH dont on veut effectuer la dérivée.
 - On valide en sélectionnant « Calcul » : la dérivée calculée doit s'afficher dans la fenêtre « Courbes ».
 - Fermer éventuellement la fenêtre de calcul en cliquant sur la croix rouge située en haut à droite de la fenêtre de calcul.
 - Ouvrir une nouvelle fenêtre en cliquant sur « Fenêtres » puis « Nouvelle fenêtre ».
 - On peut agrandir la fenêtre en double cliquant gauche dans la zone grise du haut de la fenêtre.
 - Copier-glisser pH{2 sur l'axe des ordonnées et la grandeur « Dérivée de pH » sur l'axe droit des ordonnées.

8°) Pour un volume non versé de solution titrante, quel est le pH_0 de la solution d'acide éthanóïque ? En déduire la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}}$.

9°) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide éthanóïque avec l'eau. Dans l'hypothèse où la réaction serait totale, quelle serait alors la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}}$?

10°) En déduire le caractère total ou non de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau. L'acide éthanóïque est qualifié d'acide faible.

11°) En vous aidant des réponses données aux questions 5°) et 10°), en déduire une définition de la notion d'acide fort et d'acide faible.

C°) COMPARAISON DES DEUX COURBES. (Coller le document 3)

12°) Les deux courbes ont une même allure générale mais ont des différences:

- a°) Le début du dosage est-il identique ?
- b°) Pour un même volume de soude versé avant l'équivalence, le pH mesuré est-il le même ?
- c°) Qualitativement, la partie quasi linéaire, avant l'équivalence, a-t-elle le même coefficient directeur ?
- d°) Peut-on définir un point de demi-équivalence pour le dosage de l'acide fort ?
- e°) Le saut de pH est-il aussi fort pour les deux dosages ? La valeur du pH à l'équivalence est-elle identique ?
- f°) Après l'équivalence, les courbes tendent-elles vers la même asymptote ? Pourquoi ?

D°) LA REACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'AMMONIAC

7. Réalisation du montage.

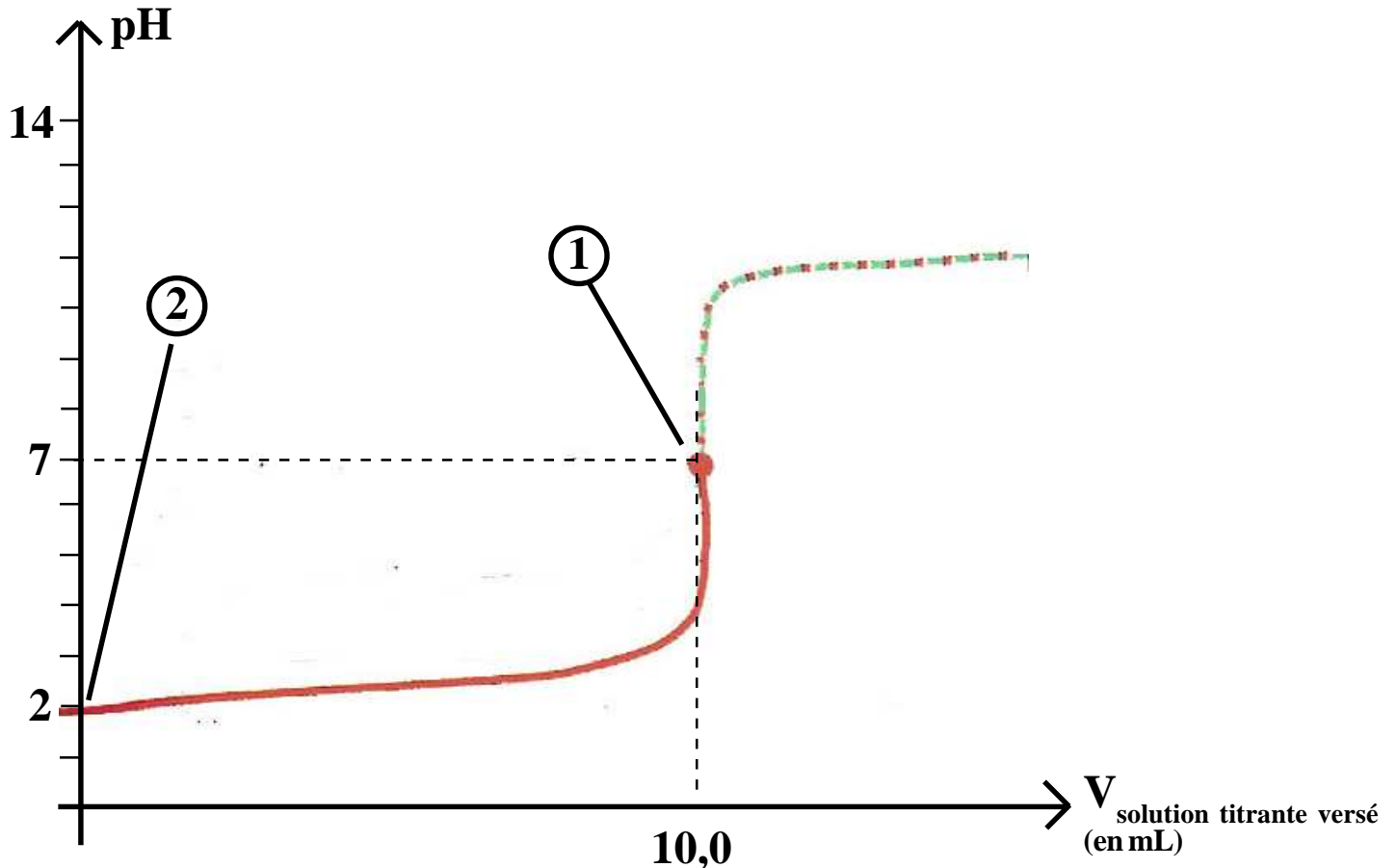
- videz la burette. Bien la rincer avec de l'eau distillée.
- placez la solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 10 mmol.L^{-1}) dans la burette graduée
- ajustez au zéro (attention aux bulles dans le compte-gouttes)
- pipettez $V_b = 10$ mL de solution d'ammoniac de concentration 10 mmol.L^{-1} et placez dans un bécher.
- ajoutez un petit barreau aimanté dans le bécher et placez celui-ci sur l'agitateur magnétique, sous la burette
- placez la sonde du pH-mètre dans le bécher
- lancez l'acquisition en appuyant sur la touche F10 du clavier.
- reprenez la suite du processus appliqué dans les expériences précédentes pour tracer le pH en fonction volume versé de solution titrante.
- à la fin de l'acquisition, fermez la fenêtre.

8. Exploitation. (Coller le document 4)

13°) Quels sont, qualitativement, les points importants à retenir de la courbe de dosage de cette base faible par un acide fort ?

Tp X11 COMPARAISON DE DIFFERENTS DOSAGES

A°) LA REACTION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.



Remarque: Expression de la constante d'équilibre K de la réaction
$$K = \frac{1}{[\text{OH}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 10^4$$

La réaction est donc bien totale. Dans l'hypothèse où elle serait également univoque et instantanée, on peut donc bien l'utiliser en tant que réaction de dosage.

2°) A l'équivalence (point 1 de la courbe), la totalité des ions hydronium présents dans la solution titrée ont été dosés par les ions hydroxyde apportés par la solution titrante. Il n'y a donc aucune trace de ces ions dans le bécher placé sous la burette. Il n'y a donc que des ions chlorure Cl^- initialement présents dans la solution d'acide chlorhydrique et des ions sodium apportés par la soude: **la solution obtenue à l'équivalence est une solution aqueuse de chlorure de sodium.**

La solution obtenue à l'équivalence est une solution aqueuse de chlorure de sodium, par conséquent son la valeur du pH_{eq} est neutre et donc égale à 7.

Remarque: le pH mesuré expérimentalement est généralement inférieur à 7,0, car les impuretés agissent très facilement sur le pH de cette solution.

par ailleurs le point d'équivalence est un point d'inflexion: la courbe traverse sa tangente en ce point.

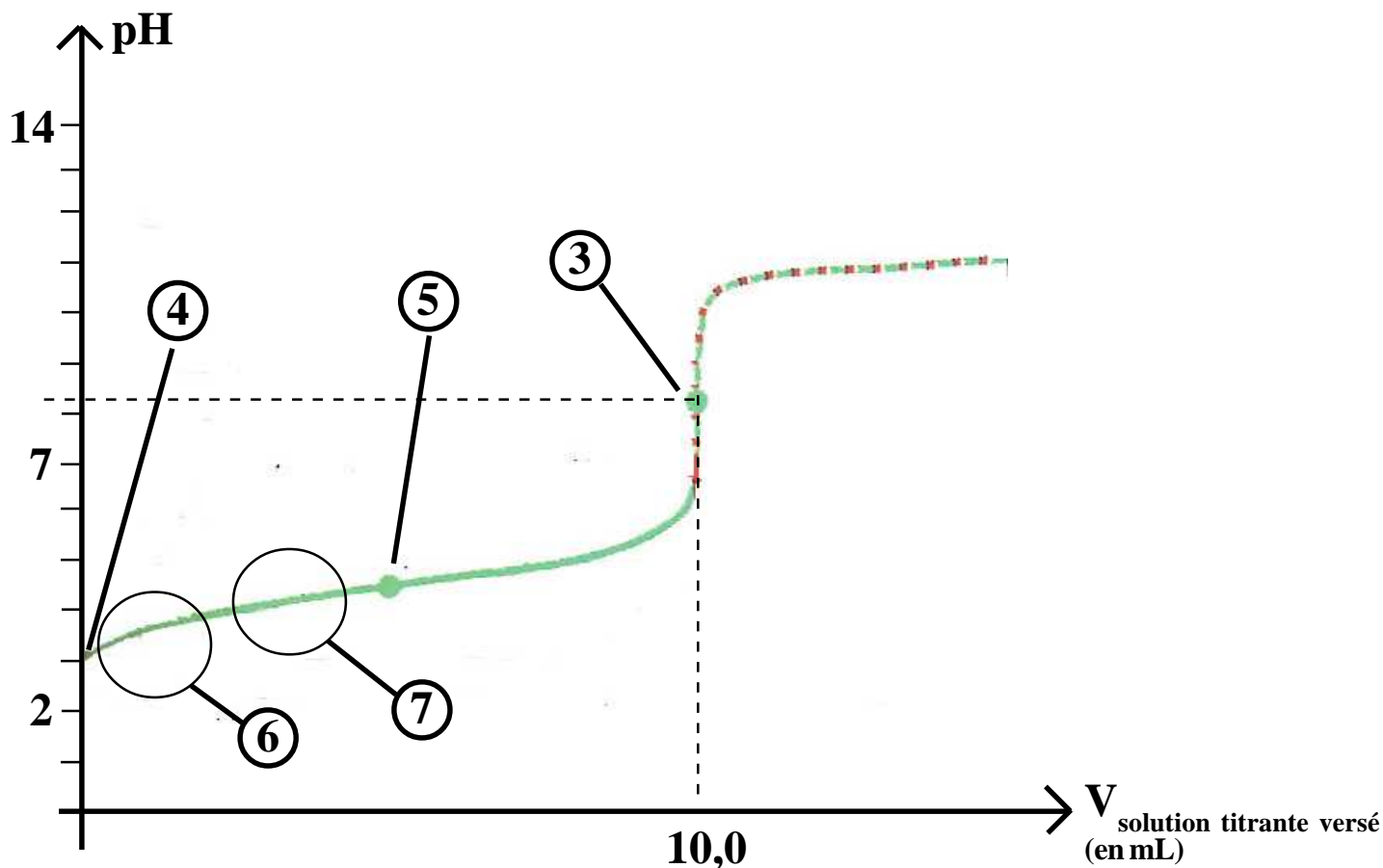
3°) Pour un volume non versé de solution titrante (au point 2 de la courbe), le pH_0 de la solution d'acide chlorhydrique vaut $\text{pH}_0 = 2$. On en déduit la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

4°) L'équation de la réaction de dissolution de l'acide chlorhydrique avec l'eau. $\text{HCl}_{(\text{Gaz})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{Aq})}$
 Dans l'hypothèse où la réaction serait totale, la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}} = c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

5°) On a donc au final $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ & $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}}$

La réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau a un caractère total. L'acide chlorhydrique est qualifié d'acide fort.

B°) LA REACTION DE L'HYDROXYDE DE SODIUM SUR L'ACIDE ETHANOIQUE.



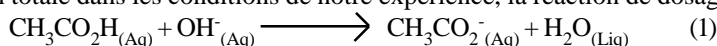
6°) L'équation-bilan de la réaction de dosage $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{Aq})} + \text{OH}^-_{(\text{Aq})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{Aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})}$

Remarque: Expression de la constante d'équilibre $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{Aq})}]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{OH}^-_{(\text{Aq})}]_f} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{OH}^-_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f}$

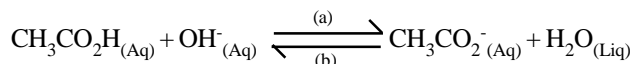
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{Aq})}]_f} \times \frac{1}{[\text{OH}^-_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-14}} = 10^{9.2} > 10^4$$

La réaction est donc bien totale. Dans l'hypothèse où elle serait également univoque et instantanée, on peut donc bien l'utiliser en tant que réaction de dosage.

7°) Bien qu'ayant un caractère de réaction totale dans les conditions de notre expérience, la réaction de dosage



donne lieu à un équilibre chimique



Les espèces majoritaires, minoritaires, ultra-minoritaires de la solution à l'équivalence sont les mêmes que celles d'une solution d'éthanoate de sodium.

Le pH égal à 8,2 mesuré à l'équivalence (point 3 de la courbe), est le pH théorique d'une solution d'éthanoate de sodium de concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

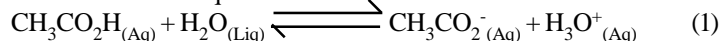
Aux impuretés près, les concentrations de toutes les espèces sont les mêmes que l'on ait réalisé:

- une solution de concentration c d'acide éthanoïque et c d'hydroxyde de sodium (espèces chimiques du membre de gauche de l'équation (1))
- une solution de concentration c d'éthanoate de sodium (espèces chimiques du membre de droite de l'équation (1)).

Lorsque l'on dissout de l'éthanoate de sodium dans de l'eau, on introduit des ions sodium indifférents et des ions éthanoate base faible: le pH de la solution d'éthanoate de sodium équivalente à la solution à l'équivalence est donc basique

8°) Pour un volume non versé de solution titrante (point 4 de la courbe), le pH_0 de la solution d'acide éthanoïque vaut $\text{pH}_0 = 3,2$. On en déduit la concentration des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} = 10^{-3.2} \text{ mol.L}^{-1}$.

9°) L'équation de la réaction de dissolution de l'acide éthanóïque avec l'eau,



Dans l'hypothèse où la réaction serait totale, la concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}} = c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

10°) On a donc au final $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} = 10^{-3.2} \text{ mol.L}^{-1}$ & $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0\text{Exp}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Theo}}$

La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau a un caractère non total.

Remarque: Expression de la constante d'équilibre K_a de la réaction (1) est $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{Aq})}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{Aq})}]_f}$

A la demi-équivalence est obtenue lorsque l'on a introduit dans la solution d'acide éthanóïque un volume de la solution d'hydroxyde de sodium égal à la moitié du volume V_{be} , les quantités de matière d'acide éthanóïque et d'ions éthanóate sont alors égales. Leurs concentrations sont donc aussi. On peut écrire $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$.

La constante d'acidité du couple se réduit alors à $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})}]_f$ soit alors $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$.

Cette valeur confirme la réponse, puisque si $\text{p}K_a = 4,8$ alors $K_a = 10^{-4.8} < 10^{-4}$, la réaction est donc bien limitée.

Remarque: Au point de départ (point 4 de la courbe), nous avons dans le bécher une solution d'acide éthanóïque. Celui-ci est partiellement dissocié en ions hydronium et éthanóate.

Dans ce début d'expérience (zone 6 de la courbe) deux réactions ont lieu:

la consommation des ions hydronium qui proviennent de la dissociation de l'acide éthanóïque par les ions hydroxyde de la soude $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{Aq})} + \text{OH}^-_{(\text{Aq})} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})}$

la réaction titrante de l'acide éthanóïque par la soude $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{Aq})} + \text{OH}^-_{(\text{Aq})} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{Aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})}$

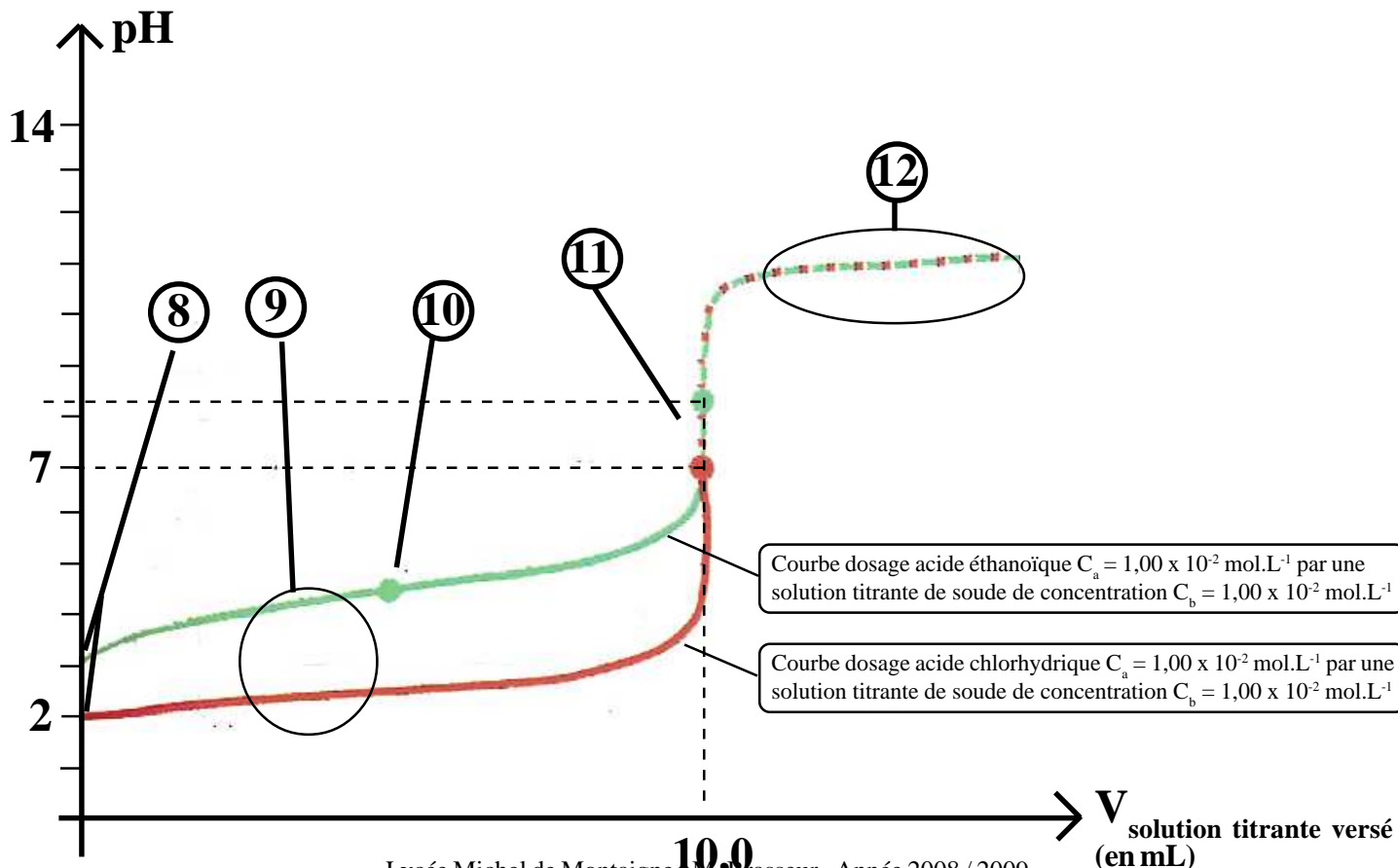
Les ions hydronium et l'acide éthanóïque sont simultanément consommés. Les ions hydronium étant responsables de la valeur du pH, on observe donc bien une augmentation «rapide» du pH.

Après cette croissance rapide (zone 7 de la courbe), il n'y a plus d'ions hydronium, par conséquent seule la réaction de dosage a lieu... avec la formation de la base faible éthanóate, de sorte que le pH augmente très lentement.

- 11°) On qualifie: d'acide fort une espèce chimique qui est totalement dissociée en présence d'eau;
 d'acide faible une espèce chimique qui est partiellement dissociée en présence d'eau.

C°) COMPARAISON DES DEUX COURBES.

12°) On compare les courbes de variation du pH en fonction de V_b , pour l'acide éthanóïque et le chlorure d'hydrogène à mêmes concentrations apportées. La solution d'hydroxyde de sodium est la même dans les deux cas :



a°) Le début du dosage (point 8 de la courbe) ne correspond pas à la même valeur de pH:

$pH_0 = 2$ pour l'acide chlorhydrique

$pH_0 = 3,5$ pour l'acide éthanóïque

cela s'explique par le fait que l'acide chlorhydrique est un acide fort: initialement l'acide chlorhydrique se dissocie totalement
cela s'explique par le fait que l'acide éthanóïque est un acide faible: initialement l'acide éthanóïque se dissocie totalement

b°) Avant l'équivalence (zone 9 de la courbe), les pH mesurés sur la courbe de l'acide faible sont toujours supérieurs aux pH de la courbe de l'acide fort.

c°) La partie quasi linéaire (zone 9 de la courbe), dès le départ, de la courbe de l'acide fort a un coefficient directeur plus faible que celle de la courbe obtenue avec l'acide faible.

d°) Il n'y a pas de point de demi-équivalence (point 10 de la courbe) pour le dosage de l'acide fort.

e°) A l'équivalence (point 11 de la courbe), le pH augmente brusquement. Mais le pH à l'équivalence n'est pas identique

$pH_E = 7$ pour le dosage de l'acide chlorhydrique

$pH_E > 7$ pour le dosage de l'acide éthanóïque

f°) Après l'équivalence (zone 12 de la courbe), les courbes se confondent car il s'agit d'une dilution d'hydroxyde de sodium dans une solution qui ne contient plus d'acide capable de réagir quantitativement avec les ions hydroxyde.

D°) LA REACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'AMMONIAC

13°) Quels sont, qualitativement, les points importants à retenir de la courbe de dosage de cette base faible par un acide fort ?

