

Dosage par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie d'un acide fort et faible par une base forte

Objectifs du TP

- Principe d'un dosage (voir Fiche « Principe des dosages volumétriques »)
- Dosage par colorimétrie (voir Fiche « Indicateurs colorés »)
- Dosage par pH-métrie (voir Fiche « pH-métrie »)
- Dosage par conductimétrie (voir Fiche « Conductimétrie »)
- Dosage d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte : tracé et étude de la variation de la conductivité et du pH d'une solution d'acide en fonction du volume versé d'une solution basique.

Matériel à votre disposition

A la paillasse :

- 1 conductimètre + solution étalon de KCl à 0,01 mol/L (étalonnage du conductimètre)
- 1 pH-mètre + Solutions tampon pH 7 et 4 (étalonnage du pHmètre)
- indicateurs colorés (bleu de bromothymol - phénolphthaléine) + document zone de virage de différents indicateurs
- 1 agitateur magnétique + barreau aimanté + tige aimantée
- 1 burette 25 mL
- 1 pipette 10 mL + propipette
- 1 éprouvette graduée 100 mL
- 3 béchers de 200 mL + 2 béchers 100 mL

En commun :

- **acide chlorhydrique (acide fort) de concentration à déterminer**
- **acide acétique (acide faible) de concentration à déterminer**
- **soude (base forte) de concentration connue $c_b = \dots\dots\dots$ mol/L (notée sur le flacon) ($c_b \sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)**

I. Manipulations (même démarche pour les deux acides)

- A l'aide des solutions présentes sous la hotte :
 - prendre un bécher de 200 mL et y verser environ 100 mL de soude.
 - prendre un bécher de 100 mL et y verser environ 50 mL d'acide (acide chlorhydrique ou acide acétique).

Marquer au feutre le nom des solutions sur chaque bécher.

- Remplir la burette (préalablement rincée à la soude) avec de la soude. **Vous porterez des lunettes de protection lors de chaque remplissage.** Chasser les bulles d'air et ajuster le zéro. On récupèrera les déchets dans le bécher « poubelle » de 200 mL prévu à cet effet.
- Prélever 10 mL d'acide à l'aide de la pipette (sèche ou préalablement rincée avec la solution d'acide) que l'on verse dans un bécher (sec ou rincé à l'eau distillée) :
 - de 100 mL pour les dosages colorimétrique et pH-métrique.
 - de 200 mL pour le dosage conductimétrique.
- Mettre le barreau aimanté dans le bécher et placer ce dernier sur l'agitateur magnétique. **Vérifier que le chauffage de l'agitateur ne fonctionne pas** (thermostat sur 0).

DOSAGE COLORIMETRIQUE

- Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré : BBT (bleu de bromothymol) pour l'acide chlorhydrique et $\phi\phi$ (phénolphtaléine) pour l'acide acétique.
- Placer une feuille blanche sous le bécher de façon à mieux repérer l'équivalence (changement de couleur de l'indicateur coloré). Démarrer l'agitation et verser progressivement la soude. Noter au changement de teinte la valeur du volume équivalent V_{eq} .

DOSAGE pH-METRIQUE

- Etalonner le pH-mètre en suivant les instructions données par le logiciel LATIS PRO. On prendra soin de mettre les deux boutons de réglage (« pente » et « zéro ») en position médiane avant de démarrer le logiciel.
- Ajouter, à l'aide de l'éprouvette graduée, **30 mL d'eau distillée** dans le bécher. Cette dilution permet à la sonde de pH de tremper dans la solution. **Immerger la sonde et démarrer l'agitation.** **Remarque importante** : Il faut vérifier que le vortex généré par l'agitation ne gêne pas l'immersion de la sonde.
- Une fois la sonde immergée, à l'aide d'ajouts successifs de soude (voir remarque), tracer la courbe $\text{pH}=f(V)$ via le logiciel LATIS PRO (voir ANNEXE : Utilisation du logiciel LATIS PRO). **ENREGISTRER VOTRE TRAVAIL.**

Remarque : Ce dosage est plus précis que le précédent (par colorimétrie). Connaissant le volume équivalent, on prendra soin de resserrer l'acquisition des points autour de l'équivalence.

Exemple : $V \in [0, V_{eq} - 2]$ → 1 mL par 1 mL

$V \in [V_{eq} - 2, V_{eq} - 1]$ → 0,5 mL par 0,5 mL

$V \in [V_{eq} - 1, V_{eq} + 1]$ → 0,2 mL par 0,2 mL et goutte à goutte au voisinage du point équivalent.

$V \in [V_{eq} + 1, V_{eq} + 2]$ → 0,5 mL par 0,5 mL

$V \in [V_{eq} + 2, 25]$ → 1 mL par 1 mL et augmenter le volume des ajouts à partir de $V_{eq} + 5$ (2 mL, 3mL, ...).

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

- Etalonner le conductimètre en suivant les instructions données par le logiciel LATIS PRO : TCM2 - *rentrer la valeur de la conductivité de la solution étalon (solution de chlorure de potassium KCl à 0,01 mol.L⁻¹) dans laquelle trempe la cellule (attention à bien faire correspondre concentration-température-conductivité à l'aide de la feuille jointe avec la solution étalon) et cliquer sur terminer.*
- Ajouter, à l'aide de l'éprouvette graduée, **90 mL d'eau distillée** dans le bécher. L'addition d'eau a pour objet de permettre l'immersion de la cellule, de diminuer l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction ainsi que de rendre plus faible les variations relatives de volume au cours du dosage. **Immerger la cellule et démarrer l'agitation.** **Remarque importante** : une agitation trop forte peut perturber la mesure. Prenez garde à éloigner la cellule du vortex créé par l'agitation.
- Une fois la cellule immergée, à l'aide d'ajouts successifs de soude (mL par mL de 0-25mL), tracer la courbe $\sigma=f(V)$ via le logiciel LATIS PRO (voir ANNEXE : Utilisation du logiciel LATIS PRO). **ENREGISTRER VOTRE TRAVAIL (à bien différencier du dosage pH-métrique).**

Remarque : Bien que le point d'équivalence soit marqué par une variation brusque de la conductivité, ce dosage ne nécessite pas de resserrer les points autour de l'équivalence contrairement au dosage pH-métrique.

II. Exploitation et traitement des résultats (A effectuer pour les 2 acides)

1) Détermination du point équivalent

DOSAGE pH-METRIQUE

a) Méthode des tangentes

Cette méthode n'est mathématiquement valable que si la courbe est symétrique par rapport au point équivalent, soit **uniquement pour un dosage acide fort - base forte** (rigoureux pour une dilution négligeable et approximatif avec dilution). Dans les autres cas, son emploi est peu précis.

b) Méthode de la courbe dérivée

On peut montrer que la courbe $g(v) = \frac{dpH}{dv}$ passe par un maximum pour le point équivalent

$\left(\frac{dg}{dv}(v_e) = \frac{d^2pH}{dv^2}(v_e) = 0 \right)$, point d'inflexion de la courbe $pH = f(v)$. **Cette méthode est toujours valable,**

quel que soit le dosage. Elle nécessite, pour une bonne précision, d'avoir un grand nombre de mesures au voisinage du point équivalent.

- A l'aide du logiciel LATIS PRO (voir ANNEXE), déterminer V_{eq} et noter pH_{eq} .

IMPRIMER votre courbe $pH = f(v)$. La (ou les) méthode(s) de détermination du point équivalent doivent figurer sur la courbe. Les points expérimentaux seront symbolisés par des croix sur la courbe.

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

A l'aide du logiciel LATIS PRO (voir ANNEXE) :

- Tracer la courbe $\sigma' = \sigma \cdot (v + v_a) = f(v)$ où v_a correspond au volume de solution contenue dans le bécher à l'instant initial (avant de verser la soude : $v=0$ mL).
- Tracer les tangentes et déterminer V_{eq} .
- Justifier **qualitativement** l'allure de la courbe obtenue à l'aide des données du doc. 1 de la fiche « Conductimétrie ».

IMPRIMER votre courbe $\sigma' = f(v)$. La méthode de détermination du point équivalent doit figurer sur la courbe. Les points expérimentaux seront symbolisés par des croix non reliées sur la courbe.

2) Détermination de la concentration de la solution d'acide

- Déterminer la concentration molaire volumique de l'acide contenu dans le flacon (3 mesures : colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie).
- Déterminer l'incertitude sur ces mesures (Burette 25 mL : $\Delta V = 0,05$ mL ; pipette jaugée 10 mL : $\Delta V = 0,05$ mL).

III. Prévision théorique des courbes de dosage

On utilisera les données suivantes : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_A = 4,8$; produit ionique de l'eau $pK_e = 14$.

Questions sur le protocole expérimental

- a) Quel est l'intérêt de l'agitation ?
- b) Expliquer le choix de l'indicateur coloré pour le dosage colorimétrique des deux acides à l'aide des données de la fiche « Indicateurs colorés ».
- c) Pourquoi étalonner un pH-mètre ?
- d) Faut-il comme en pH-métrie étalonner systématiquement un conductimètre (justifier) ?
- e) Expliquer la conductivité particulièrement élevée des ions H_3O^+ et OH^-

1) Dosage d'un acide fort par une base forte

A $v=0$ mL, il y a un volume v_a d'acide dans le bécher à la concentration c_a (concentration après dilution). Dans la burette, la base est à la concentration c_b .

a) En effectuant un bilan réactionnel (méthode de la réaction prépondérante), déterminer en fonction de v , c_a , c_b et v_a les quantités de matière, puis les concentrations c_i des différentes espèces majoritaires, à l'équilibre, dans la solution pour un volume v de base versé.

On examinera les 4 cas suivants : $v = 0$ mL, $0 < v < v_e$, $v = v_e$ et $v > v_e$ où v_e est le volume de base versé à l'équivalence.

b) L'avancement de la réaction de dosage est caractérisé par $x = \frac{c_b \cdot v}{c_a \cdot v_a} = \frac{v}{v_e}$ et on note $c = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v}$.

Exprimer les concentrations c_i en fonction de c et x dans les 4 cas considérés.

DOSAGE pH-METRIQUE

On suit l'évolution du pH de la solution en fonction de v (ou de x).

- c) Donner l'expression du pH en fonction de x et c pour $x = 0$, $0 < x < 1$, $x = 1$ et $x > 1$.
- d) Connaissant la concentration de l'acide (tenir compte de l'eau ajoutée) et de la base comparer les valeurs du pH calculées (à l'aide des expressions trouvées à la question précédente) et mesurées en TP pour : $v = 0$ mL; $v = v_e$; $v = 2v_e$.
- e) Montrer que pour $0 < v < v_e$ on a la relation : $c_b \cdot (v_e - v) = (v_a + v) \cdot 10^{-pH}$.
En déduire une méthode pour déterminer v_e (Méthode de Gran). Quel est l'intérêt de cette méthode et quelle est sa limite ?
- f) A l'aide des courbes simulées de dosage à différentes concentrations, commenter l'influence de la dilution (on expliquera les valeurs du pH avant et après l'équivalence). Parmi les quatre concentrations proposées, laquelle préférera-t-on utiliser pour effectuer un dosage (expliquer) ?

Réponses c) : $pH(x = 0) = -\log(c) = -\log(c_a) = pc_a$;

$pH(0 < x < 1) = pc - \log(1 - x)$;

$pH(x = 1) = \frac{pK_e}{2} = 7$;

$pH(x > 1) = 14 - pc + \log(x - 1)$.

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

On suit l'évolution de la conductivité σ de la solution en fonction de v .

a) Donner l'expression littérale de σ en fonction de v , des données (c_a , c_b , v_a) et des conductivités molaires $\lambda(B_i)$ des ions présents dans la solution.

* pour $0 \leq v \leq v_e$ * pour $v \geq v_e$

b) Montrer que $\sigma' = \sigma \cdot (v + v_a)$ est une fonction affine de v dans chacun des deux domaines définis précédemment pour $v < v_e$ $y = m_1 \cdot v + b_1$ et pour $v > v_e$ $y = m_2 \cdot v + b_2$.

On assimilera les conductivités molaires $\lambda(B_i)$ à leurs valeurs limites $\lambda^0(B_i)$ données et on déterminera les valeurs théoriques (m et b). **Attention aux unités.**

c) En déduire une méthode expérimentale de détermination du point équivalent.

2) Dosage d'un acide faible par une base forte

a) En effectuant un bilan réactionnel (méthode de la réaction prépondérante), déterminer en fonction de v , c_a , c_b et v_a les quantités de matière, puis les concentrations c_i des différentes espèces majoritaires, à l'équilibre, dans la solution pour un volume v de base versé.

On examinera les 2 cas suivants : $0 < v < v_e$ et $v > v_e$

b) L'avancement de la réaction de dosage est caractérisé par $x = \frac{c_b \cdot v}{c_a \cdot v_a} = \frac{v}{v_e}$ et on note $c = \frac{c_a \cdot v_a}{v_a + v}$.

Exprimer les concentrations c_i en fonction de c et x dans les 2 cas considérés.

DOSAGE pH-METRIQUE

On suit l'évolution du pH de la solution en fonction de v (ou de x).

c) Donner l'expression de pH en fonction de x et c pour $0 < x < 1$ et $x > 1$. Montrer qu'à la demi-équivalence ($x = \frac{1}{2}$) $pH = pK_A$. Il s'agit d'une méthode simple et rapide de détermination du pK_A de l'acide faible.

d) Quelle réaction impose le pH pour $x = 0$. Justifier son expression $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A - \log(c_a))$

e) Justifier, pour $x = 1$, l'expression $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_A + \log(c))$

f) Connaissant la concentration de l'acide (tenir compte de l'eau ajoutée) et de la base comparer les valeurs du pH calculées (à l'aide des expressions trouvées aux questions précédentes) et mesurées en TP pour : $v = 0$ mL; $v = v_e/2$; $v = v_e$; $v = 2v_e$. En déduire la valeur du pK_A .

g) Commenter le diagramme de distribution superposé à la courbe simulée de dosage.

Réponses c) : $pH(0 < x < 1) = pK_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

On suit l'évolution de la conductivité σ de la solution en fonction de v .

Reprendre les questions du 1)

d) En fait, au voisinage de $x = 0$ ($0 \leq x \leq 0,1$) la courbe expérimentale ne passe pas par 0, décroît puis croît et rejoint la partie de segment linéaire déterminé précédemment. Justifier qualitativement ce comportement.

ANNEXE : Utilisation du logiciel LATIS PRO

Tracer la courbe $\text{pH}=f(V)$ ou $\sigma=f(V)$:

Une fois le pH-mètre ou le conductimètre réglé, aller dans *Acquisition pas à pas* et choisir la variable V en précisant l'unité en mL.

Dans l'onglet *Exécuter*, choisir *Acquisition des entrées* (F10), une fenêtre apparaît indiquant :

- La valeur du pH ou de la conductivité de la solution dans laquelle trempe la sonde ou la cellule.
- La valeur du volume que vous devez rentrer après chaque ajout de réactif titrant en prenant soin de vérifier que la valeur affichée s'est stabilisée. Attention à ne pas oublier la valeur $V=0$ mL et à ne pas rentrer deux fois le même volume (si c'est le cas allez dans l'outil *tableur* pour modifier des points). Une fois la saisie des points terminée, fermer la fenêtre, la courbe $\text{pH}=f(V)$ ou $\sigma=f(V)$ apparaît sur l'écran. Vous pouvez changer l'échelle des axes en double cliquant sur ces derniers. L'outil *Réticule* (clic droit sur la courbe) permet d'obtenir l'abscisse et l'ordonnée de tout point.

Tracer la courbe $\sigma'=f(V)$:

Allez dans l'onglet *traitements* puis *feuille de calcul*. Dans cette fenêtre, taper la formule souhaitée par exemple $s=\text{conductivité} \cdot (V + v_a)$ - attention à utiliser les mêmes notations et unités que le logiciel pour les grandeurs apparaissant dans le calcul - . Exécuter le calcul en appuyant sur F2. Cette nouvelle variable s'ajoute à la liste des variables que l'on peut tracer en faisant glisser cette dernière dans une nouvelle fenêtre depuis l'icône courbe 

Détermination de V_{eq} :

- Méthode des tangentes ou tracé d'une tangente : clic droit sur la courbe.
- Méthode de la courbe dérivée : Dans l'onglet *Traitement*, cliquer sur *Calculs spécifiques* puis sur *Dérivée*, une fenêtre apparaît : faire glisser *pH* depuis l'icône courbe dans la case courbe et cliquer sur *Calcul*. La courbe dérivée du pH se superpose à la courbe $\text{pH}=f(V)$.