

TP distanciel 1 : Dosage acide-base

Dans cette séance, nous allons nous intéresser aux dosages d'espèces acido-basiques. L'idée va être d'utiliser un logiciel de simulation de dosage, Dozzaqueux, qui va nous permettre de tracer les courbes d'évolution du pH en fonction du volume de base ajouté et de la conductivité en fonction du volume de base ajouté. On pourra alors déduire de ces simulations quelques propriétés sur les dosages acido-basiques.

Objectifs :

- Utiliser un logiciel de simulation de dosage.
- Déterminer les propriétés d'un dosage acide fort/base forte et pour un dosage acide faible/base forte.
- Réussir à tracer les courbes de dosage à l'aide d'un logiciel de simulation numérique.
- Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.

Matériel : Logiciel Dozzaqueux, Python

Document 1 : Dosage par titrage direct

Le dosage par titrage direct est une méthode **destructive** qui consiste à utiliser une **réaction chimique support** du titrage.

L'espèce chimique à doser, aussi appelée **espèce titrée**, réagit avec une autre espèce chimique, appelée **espèce titrante**.

Remarques :

- La réaction support du titrage doit être spécifique de l'espèce titrée, **rapide** et **quantitative** ($K > 10^4$)
- Une réaction support de titrage peut être une réaction acido-basique, d'oxydo-réduction ou de précipitation.

La quantité inconnue est déterminée à l'**équivalence du titrage**, qui se produit lorsque les réactifs ont été introduits **dans les proportions stoechiométriques**.

Document 2 : Loi de Kohlrausch

La conductivité pour des solutions **diluées** se calcule en suivant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i \in \text{ions}} \lambda_i^0 [A_i]$$

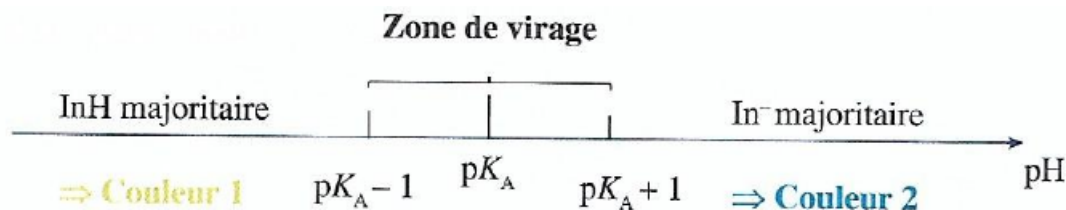
où :

- σ est la conductivité en $S.m^{-1}$
- λ_i^0 la conductivité ionique molaire de l'ion A_i en $S.m^2.mol^{-1}$
- $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i en $mol.m^{-3}$

Document 3 : Indicateur coloré

noindent Dans le cas des titrages acido-basiques, un indicateur coloré de fin de titrage correspond à un couple acide/base, dont les formes acide (notée InH) et base (notée In^-) ont des couleurs différentes.

Le diagramme de prédominance associée au couple InH/In^- est :



L'indicateur coloré est choisi de manière qu'à l'équivalence du titrage la solution change de couleur. Il est donc adapté si sa zone de virage est incluse dans le saut de pH :

$$pH_{\text{équivalence}} \approx pK_A(InH/In^-)$$

I. Dosage acide fort / base forte

Introduction

On considère dans cette section le dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.

1. Donner l'équation support du dosage. On n'inclura pas dans cette équation les ions spectateurs.
2. Déterminer la constante thermodynamique K^0 de cette réaction. Est-elle bien totale ? Justifier.

On considère un volume $V = 20$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ placé dans un bécher. On ajoute alors, à l'aide d'une burette, de la soude de concentration $c_2 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Prévoir, avant la simulation, la valeur du volume à l'équivalence et la valeur du pH à l'équivalence. Justifier proprement.

Nous allons maintenant procéder à la simulation de ce dosage à l'aide du logiciel Dozzaqueux, que vous pouvez télécharger librement à l'adresse suivante : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>. Pour réaliser la simulation du dosage, procéder aux étapes suivantes :

- Introduire dans le bécher 20 mL d'acide chlorhydrique à $c_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$. Passer alors à la burette.
- Introduire dans la burette de la soude $NaOH$ de concentration $c_2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. On portera le volume maximal à verser à 25 mL.
- Valider successivement et lancer les calculs.
- Dans les courbes à tracer, placer le volume V en abscisse et tracer les deux courbes de $pH = f(V)$ et de la conductivité $\gamma = f(V)$. On fera bien attention à séparer les échelles (une à droite et une à gauche).

Exploitation de la simulation

4. Reproduire l'allure sur votre compte-rendu des courbes $pH = f(V)$ et $\gamma = f(V)$.
5. Comment repère-t-on l'équivalence à l'aide de la courbe du pH en fonction du volume ? Justifier.
6. Comment repère-t-on l'équivalence à l'aide de la courbe de la conductivité en fonction du volume ? En déduire le volume à l'équivalence. Conclure.
7. Discuter qualitativement de l'évolution de la conductivité au cours de l'ajout de soude en s'aidant des valeurs de conductivité présentes dans le logiciel Dozzaqueux. Conclure.
8. Que vaut le pH avant l'ajout de soude (pour $V = 0$) ? Retrouver cette valeur à l'aide d'une des relations de cours.
9. Vers quelle valeur tend le pH lorsque V devient très grand ? Comment peut-on estimer rapidement cette valeur à l'aide des formules du cours ?
10. Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour ce dosage ? Justifier. (*on s'aidera des indicateurs proposés dans le logiciel.*)

Tracé de la courbe de dosage

11. Faire un tableau d'avancement de la réaction **en quantité de matière**. On distinguera les cas avant équivalence, à l'équivalence et après équivalence.
12. Déduire du tableau d'avancement :
 - l'expression du pH avant équivalence en fonction de V_{aj} où V_{aj} est le volume de soude ajouté.
 - la valeur du pH à l'équivalence.
 - l'expression du pH après équivalence en fonction de V_{aj} .
13. Tracer alors sur Python la courbe $pH = f(V_{aj})$ et comparer à la simulation. Conclure. (*Aide : on pourra créer une subdivision de V_{aj} en numpy à l'aide de `np.arange` ou `np.linspace`*)

II. Dosage base forte / acide fort

Dans cette section, on considère cette fois le dosage d'une base forte par un acide fort. On a cette fois-ci un volume $V = 20$ mL de soude de concentration $c_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ dosé par de l'acide chlorhydrique, ajouté à la burette, de concentration $c_2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$.

14. Prévoir sans calculs, à l'aide de la partie précédente l'allure de la courbe $pH = f(V)$ pour ce dosage. On précisera le pH de départ, le pH à l'équivalence et le pH en fin de dosage.
15. Vérifier à l'aide du logiciel Dozzaqueux.

III. Dosage acide faible / base forte

Introduction

Dans cette section, on considère le dosage de l'acide éthanoïque CH_3COOH par de la soude. On partira avec un volume $V = 20$ mL de CH_3COOH de concentration $c_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on dosera avec de la soude de concentration $c_2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.8$.

16. Donner l'équation support du dosage. On n'inclura pas dans cette équation les ions spectateurs.
17. Déterminer la constante thermodynamique K^0 de cette réaction. Est-elle bien totale ? Justifier.
18. Prévoir, avant la simulation, la valeur du volume à l'équivalence et la valeur du pH à l'équivalence. Justifier proprement.

Exploitation de la simulation

19. Comme dans la première partie, procéder à la simulation de ce dosage et faire apparaître les courbes $pH = f(V)$ et $\gamma = f(V)$. Reproduire l'allure de ces courbes sur votre compte-rendu.
20. Que vaut le volume à l'équivalence ? Justifier à l'aide de la méthode des tangentes.
21. Discuter qualitativement de l'évolution de la conductivité au cours de l'ajout de soude en s'aidant des valeurs de conductivité présentes dans le logiciel Dozzaqueux.
22. Que vaut le pH à l'équivalence ? Comment peut-on estimer rapidement cette valeur ?
23. Que vaut le pH avant l'ajout de soude (pour $V = 0$) ? Retrouver cette valeur à l'aide d'une des relations de cours.
24. Vers quelle valeur tend le pH lorsque V devient très grand ? Comment peut-on estimer rapidement cette valeur à l'aide des formules du cours ?
25. Que vaut le pH à la demi-équivalence (en $V = \frac{V_{eq}}{2}$) ? A quelle valeur pourrait correspondre ce pH ?
26. Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour ce dosage ? Justifier. *on s'aidera des indicateurs proposés dans le logiciel.*

Tracé de la courbe de dosage

28. Rappeler la relation reliant le pH , le pK_A ainsi que les concentrations en base et en acide pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- .
29. Faire un tableau d'avancement de la réaction, **en quantité de matière**. On distinguera les cas avant équivalence, à l'équivalence et après équivalence.
30. Dédurre du tableau d'avancement et de la relation de la question 28 :
 - l'expression du pH avant équivalence en fonction de V_{aj} où V_{aj} est le volume de soude ajouté.
 - la valeur du pH à l'équivalence.
 - l'expression du pH après équivalence en fonction de V_{aj} .
31. Tracer alors sur Python la courbe $pH = f(V_{aj})$ et comparer à la simulation. Conclure. (*Aide : on pourra créer une subdivision de V_{aj} en numpy à l'aide de `np.arange` ou `np.linspace`*)