

Suivi pH-métrique d'une réaction de dosage acide – base

Introduction : « doser »

« **Doser** », c'est déterminer la quantité de matière, la masse, la concentration (massique ou molaire), etc. d'une espèce chimique présente au sein d'un milieu donné.

Au lycée, la plupart du temps, on dose des ions ou des molécules dissous dans des solutions aqueuses.

Il y a principalement deux façons de procéder.

Voie 1 : **On compare** notre solution à des solutions dans lesquelles la concentration de l'espèce qui nous intéresse est connue et quand ça coïncide, on a trouvé notre concentration inconnue.

La méthode s'appelle alors « étalonnage » et a été proposée en classe de 1^{ère} S.

Voie 2 : On fait **réagir** l'espèce à doser : on la confronte à une autre espèce chimique, (un réactif), il se produit une transformation chimique sur laquelle on peut travailler avec précision si :

- on sait écrire une équation de la réaction qu'on associe à la transformation observée ;
- on connaît le volume de notre solution d'espèce apporté ;
- on arrive à détecter avec précision la quantité de réactif qui permet d'en finir avec la transformation. (on appelle cela atteindre l'équivalence de la réaction de dosage)

Avec tous ces « si » réalisés on peut faire des calculs simples et déterminer la concentration de notre espèce en solution.

La méthode s'appelle alors titrage.

Présentation de la voie 2 :

Considérer, mettre en œuvre et exploiter une réaction de dosage

L'espèce que nous voulons doser, dont nous cherchons à déterminer la concentration, peut réagir avec une autre espèce chimique. Si nous arrivons à suivre la transformation, à détecter quand nous avons fini de consommer notre espèce à doser (le réactif titré), il y aura moyen de dresser des bilans de quantités de matière, de procéder à des calculs simples et de remonter à la concentration cherchée.

*La réaction chimique considérée est alors logiquement appelée
« réaction de dosage ».*

L'espèce à doser est donc appelée réactif titré, l'espèce que l'on va apporter progressivement est appelée ici réactif titrant.

La réaction de dosage... Il faut en trouver une bien :

- « rapide » ;
 - « totale » ;
 - « unique ».
 - pour laquelle on détecte facilement quand : « ça y est, on a fini », « ça y est, on a versé pile-poil la quantité de réactif pour consommer toute l'espèce initialement apportée », « on a apporté les réactifs dans les proportions stœchiométriques », ...
- ... « **Nous avons atteint l'équivalence de la réaction de dosage** »

Si les trois premières conditions sont réalisées, il y a toujours moyen de s'arranger pour la détection de l'équivalence. On peut :

- suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est à dire que l'on verse petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, on saura interpréter cette évolution et en déduire pour quelle quantité de réactif apporté on s'est trouvé à l'équivalence.
- utiliser un indicateur de fin de réaction ; (s'il est coloré c'est sympa)
- etc...

Doser à l'aide d'une réaction acide-base, 1^{ère} Partie : Présentation

Nous allons travailler dans le cadre de réactions acide-base et nous envisageons de doser une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à l'aide d'une solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

Notre problème pratique : comment détecter l'équivalence ?

Schéma du dispositif ...

Le chlorure d'hydrogène HCl étant l'acide d'un couple de $\text{pK}_A = -5$, on peut considérer que cet acide est fort, c'est-à-dire totalement dissocié dans l'eau. Une solution d'acide chlorhydrique de concentration c n'est donc pas une solution de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, mais plutôt une solution de ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) qui contient $c \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions oxonium H_3O^+ . On les dose par les ions HO^- de la solution de soude.

Ecrivons la réaction de dissociation de HCl :

Ecrivons la réaction de dosage :

Cette réaction est rapide et totale (comme toutes les réactions de dosage)
Son caractère total peut être démontré en calculant sa constante d'équilibre.

Considérons donc que l'on veuille doser une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude. Nous allons aujourd'hui suivre le pH du mélange au fur et à mesure de l'addition de soude, peut être que ce pH va évoluer de façon particulière et nous permettre de détecter l'équivalence (on aura donc réalisé un dosage par suivi pH-métrique).

Rajoutons un pH mètre sur le schéma précédent...

Nous allons ici réaliser le protocole « pour de faux », c'est à dire procéder avec des solutions connues. Ainsi, que nous allons pouvoir réaliser des calculs prévisionnels et prévoir pour quel volume de soude versé nous devrions atteindre l'équivalence. Puis nous procéderons à l'addition de solution de soude et nous noterons l'évolution du pH. Enfin nous observerons sur la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ s'il existe une singularité au niveau de l'équivalence.

TP

Proposer et mettre en œuvre un mode opératoire pour la réalisation des protocoles de suivi pH-métrique pour les réactions correspondant au dosage suivant :

- acide chlorhydrique par soude (voir présentation) ;

Les solutions sont de concentrations connues, les prises d'essai (prise d'essai = volume prélevé de la solution à doser) sont connues, la valeur du V_E peut être prévue par le calcul.

Observer la courbe obtenue et proposer une conclusion à propos de l'évolution du pH avant l'équivalence, aux alentours de l'équivalence et après l'équivalence. Cette conclusion sera généralisée pendant la séance (avec quelques ajustement selon la nature de la réaction de dosage)

Deuxième partie, application : dosage de l'acide éthanoïque contenu dans un vinaigre

On dose l'acide éthanoïque contenu dans un vinaigre (ici aussi, la question de la dilution du vinaigre va se poser, la solution titrante étant une solution de soude à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Conclusions générales

On présente les différentes façons de détecter l'équivalence :

- saut de pH ;
- Point d'inflexion de la courbe $\text{pH} = f(V)$ (méthode des tangentes)
- maximum de la dérivée (courbe $\text{dpH/dV} = f(V)$)
- Virage d'un indicateur coloré acido-basique bien choisi.

On note bien des résultats analogues mais "inversés" si on réalise des dosages acide-par-base au lieu de base-par-acide.

On présente les différences qui apparaissent lorsqu'on réalise le dosage d'un acide partiellement dissocié ou d'un acide totalement dissocié :

- réaction de dosage à considérer ;
- forme de la courbe $\text{pH} = f(V)$;
- pH à l'équivalence ;

On commence à développer une explication sur le fonctionnement et la nature d'un indicateur coloré acido-basique...