

Objectifs

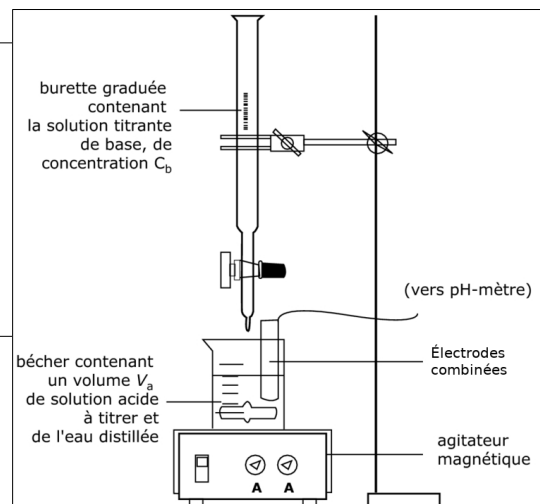
- Réaliser un dosage pH-métrique.
- Déterminer le volume à l'équivalence en exploitant une courbe de dosage pH-métrique.
- Estimer une valeur approchée de pKa par analyse d'une courbe de dosage pH-métrique
- Exploiter les incertitudes-types, obtenues par une évaluation de type A, pour comparer un dosage pH-métrique et un dosage avec indicateur coloré.
- Tracer une courbe de dosage pH-métrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un logiciel.

1. Montage à réaliser

- Le montage qui permet de réaliser un dosage suivi par pH-métrie est celui du titrage colorimétrique (cf. séquence 20)
- Le montage est complété par une électrode combinée de pH placée dans le bécher contenant la solution titrée.

2. Manipulation

- Lors de la manipulation la solution titrante est ajoutée progressivement à la solution titrée, et on relève (dans un tableau préparé à l'avance) la valeur du pH après chaque ajout.



- Les relevés sont resserrés autour de l'équivalence :
 - ↳ avant et après l'équivalence, la solution titrante est ajoutée mL par mL.
 - ↳ autour de l'équivalence, la solution titrante est ajoutée dixième de mL par dixième de mL.
 - ↳ cela impose la réalisation d'un premier dosage colorimétrique pour estimer la valeur du volume équivalent.
- L'électrode combinée doit être convenablement immergée. Pour cela, on peut ajouter dans la solution titrée la quantité juste nécessaire d'eau distillée.
- La manipulation se termine avec le tracé de la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_B)$ (pH en ordonnées ; V_B en abscisses)

3. Acide fort – Acide faible

- Un acide fort (ou une base forte) réagit totalement avec l'eau. La réaction s'arrête lorsque le réactif en défaut a totalement disparu.
- Un acide faible (ou une base faible) ne réagit que partiellement avec l'eau. La réaction s'arrête alors qu'il reste des réactifs dans le milieu réactionnel. On parle d'équilibre chimique.

| | Acide réagissant avec l'eau | Base réagissant avec l'eau |
|---------------------------|--|---|
| Forte | $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | $\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH} + \text{HO}^-$ |
| Faible (Équilibre) | $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | $\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{BH} + \text{HO}^-$ |

Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement son « proton acide » lorsqu'il réagit avec l'eau.

- ↳ un acide fort se dissocie totalement dans l'eau : l'espèce AH libère tous ses protons acides et seuls des ions A^- sont présents après réaction.
- ↳ un acide faible se dissocie partiellement dans l'eau : des ions A^- sont présents en solution, mais l'espèce acide AH est également présente : elle n'a pas libéré tous ses protons, la transformation est équilibrée.

4. Notion de pKa

- Le pKa indique la force d'un acide : plus le pKa est faible, plus l'acide est dissocié dans l'eau.

Un acide est d'autant plus fort que son pKa est faible.

↳ le couple de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ a un $\text{pK}_a = 4,75$. Il est peu dissocié dans l'eau, c'est un acide faible.

↳ le couple phénol/phénolate c1ccc(O)cc1/c1ccc(O-)cc1 a un $\text{pK}_a = 10$. Il est très peu dissocié dans l'eau, c'est un acide très faible.

• L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide plus fort que le phénol c1ccc(O)cc1 car son pKa est plus faible que celui du phénol.

5. Exploitation de la courbe de titrage

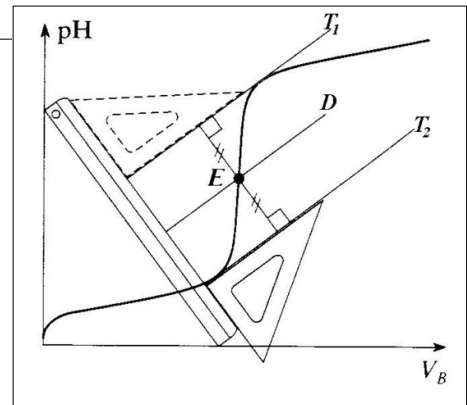
5.1. Volume équivalent

- On peut trouver le volume équivalent par la méthode des tangentes :

↳ Une première tangente à la courbe est tracée.

↳ On trace une seconde tangente à la courbe, parallèle à la précédente.

↳ La droite parallèle aux deux tangentes et équidistante de ces dernières intercepte la courbe en un point E dont l'abscisse est le volume équivalent V_E .

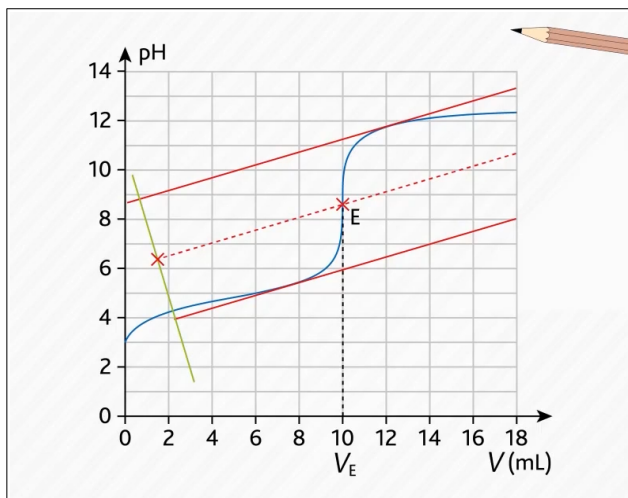


- Ce volume équivalent peut également être trouvé en analysant la courbe dérivée, tracée grâce à une application.

5.2. pKa du couple A/B

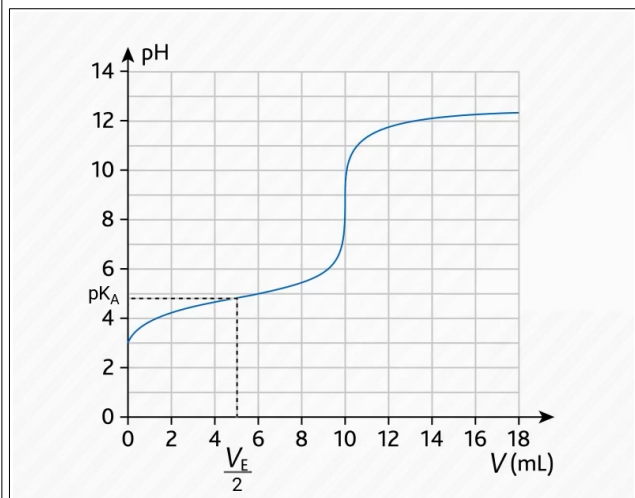
- On peut déterminer le pK_a d'un acide faible à partir de la courbe de dosage pH-métrique de cet acide par une base forte.

On trouve tout d'abord le volume équivalent V_E (cf. paragraphe précédent) puis, on calcule le volume de la « demi-équivalence » $V_E/2$.



Ici, comme $V_E = 10 \text{ mL}$, $V_E/2 = 5 \text{ mL}$.

On intercepte la courbe pour ce volume. Enfin on repère la valeur du pH à la demi-équivalence. Il s'agit du pK_a . Ici, $\text{pK}_a = 4,75$.



Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH à la « demi-équivalence » correspond à la valeur du pK_a .