

I) Objectifs

Montrer que l'équivalence du titrage acido-basique correspond à un point singulier de la courbe $\text{pH} = f(V)$, V étant le volume de réactif titrant versé. Application au choix d'un indicateur coloré dans le cas d'un dosage colorimétrique.

II) Matériel et produits

- Une pipette jaugée de 20 mL.
- Une burette de 25 ou 50 mL.
- Un becher de 100 mL.
- Une éprouvette graduée de 50 mL.
- Une propipette.
- Du papier absorbant.
- Un pH-mètre et ses électrodes.
- Un ordinateur avec le logiciel *Hermès*.
- Solutions tampons.
- Solution d'acide acétique de concentration molaire $c_A = 8,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, préalablement étalonnée.
- Indicateurs colorés.

III) Manipulation

- 1) Régler le pH-mètre.
- 2) Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium (soude). Ajuster le zéro.
- 3) a) Prélever $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'acide acétique et les verser dans le becher.
 b) Ajouter un aimant et placer l'ensemble sur l'agitateur magnétique.
 c) Plonger l'électrode du pH-mètre dans la solution en veillant à ce qu'elle ne touche pas l'aimant; si nécessaire, ajouter de l'eau distillée dans le becher à l'aide de l'éprouvette graduée jusqu'à ce que l'électrode soit correctement immergée. Noter la valeur du volume V_{eau} d'eau distillée ajoutée.
 d) Agiter doucement.
- 4) Verser la soude progressivement dans le becher et noter à chaque fois le volume total de soude versé V et le pH dans le tableau suivant.

$V(\text{mL})$	0	2	4	6	8	10	12	14	15	15,5	16	16,5
pH												
$V(\text{mL})$	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20	22	24	26	28	30
pH												

IV) Questions

- 1) Écrire l'équation chimique associée à la transformation du système étudié.
- 2) Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
 Données à 25°C : $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,8$; $\text{p}K_e = 14$.
- 3) Déterminer le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence à l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système.
- 4) a) Dans le logiciel *Hermès*, ouvrir un nouveau texte (Fichier → Nouveau). Taper les données de V et de pH sur deux colonnes. Ouvrir la fenêtre de contrôle des calculs (Hermès → Contrôle des calculs). Dans le sous-volet Valeurs du volet Gestion, cliquer sur Lire les valeurs, lire la colonne 1 de 2 et l'ajouter dans la variable V et faire de même pour la colonne 2 et la variable pH. Retour.
 b) Tracer $\text{pH} = f(V)$: sélectionner l'abscisse et l'ordonnée dans le volet Tracé et cliquer sur Tracer.

- c) Calculer la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$: dans le sous-volet **Opération** du volet **Gestion**, choisir **V** en abscisse et **pH** en ordonnée, **Dériver** dans la liste des opérations et nommer la nouvelle grandeur **pH'** ; cliquer sur **Ajouter l'opération**.
Tracer $\text{pH} = f(V)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$ sur le même graphe avec 2 axes (volet **Graphe**). Ajouter les unités convenables sur les axes et une grille. Choisir des graduations assez fines.
- d) Imprimer les courbes obtenues. Noter soigneusement l'abscisse du maximum de la dérivée : à l'écran, placez le curseur de la souris au-dessus du point tout en maintenant la touche **Ctrl** du clavier enfoncée.
- 5) Sur papier, placer sur la courbe $\text{pH} = f(V)$ le point équivalent E, point d'abscisse $V = V_E$. Observer et commenter l'évolution du pH autour de ce point.
- 6) Donner une définition mathématique du point équivalent.
- 7) Expliquer comment, à l'aide de la courbe $\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$, on peut déterminer la valeur du volume équivalent V_E .
- 8) Si l'on veut déterminer le volume équivalent avec un indicateur coloré, dans quel intervalle de pH doit se trouver la zone de virage de cet indicateur ? Parmi les indicateurs suivants, lesquels peuvent être utilisés ? Justifier.
Proposer une méthode de titrage de la solution d'acide acétique utilisant cet indicateur coloré, les conditions expérimentales précédemment proposées étant conservées.
- Zones de virage :* Rouge de méthyle ($\text{p}K_A = 5,0$) : $4,2 \cdots 6,3$
Bleu de bromothymol ($\text{p}K_A = 7,1$) : $6,0 \cdots 7,6$
Phénolphtaléine ($\text{p}K_A = 9,6$) : $8,3 \cdots 10,0$
- 9) Pour la valeur de $V = V_1 = 10 \text{ mL}$, construire le tableau d'avancement de la réaction de dosage.
- a) Calculer l'avancement final grâce aux valeurs de $V_1, V_A, V_{\text{eau}}, c_A, c_B$ et du pH.
- b) Montrer que le taux d'avancement final τ de la réaction vaut :

$$\tau = 1 - \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_e}}{c_B} \left(1 + \frac{V_A + V_{\text{eau}}}{V_1} \right)$$

Calculer sa valeur. La réaction est-elle totale ?