

DOSAGE ACIDO-BASIQUE AVEC PRÉCIPITATION - TP

☞ remarque : j'avais réalisé ce TP lors d'un remplacement en 1986 ; je ne l'ai pas réutilisé depuis car il y a nettement plus de TP intéressants que de semaines de TP dans l'année ; les mesures étaient satisfaisantes, mais c'était aux débuts de l'informatique et les résultats n'ont pas été enregistrés (les notes manuscrites ont été perdues) ; les détails du protocole nécessiteraient d'ailleurs une vérification...

A. Dosage pH-métrique

1. Principe

- L'acide phosphorique est un acide triple. Dans le but de comparer l'efficacité de plusieurs techniques de dosage, on suit la neutralisation d'un volume V_a d'une solution d'acide phosphorique de concentration C_a par une solution de soude de concentration C_b . Dans cette première partie, on suit les variations du pH en fonction du volume V_b de solution de soude versé.

◊ remarque : il faut bien sûr commencer par étalonner le pH-mètre...

2. Neutralisation simple

- Avec une fiole jaugée, préparer 100 mL de solution d'acide à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et les verser dans un bêcher de 250 mL. Mesurer le pH au fur et à mesure de la neutralisation par une solution de soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ◊ remarque : il faut verser au total deux burettes de 25 mL de solution de soude.
- D'après la courbe obtenue, combien de fonctions acides peut-on attribuer à l'acide phosphorique ?
- Repérer les sauts de pH et commenter leurs caractéristiques ; en déduire la concentration expérimentale de l'acide.
- Déterminer les pK_a lorsque c'est possible, et préciser la pente des paliers de Henderson correspondants.

3. Influence de la dilution

- Effectuer le même dosage avec des solutions plus diluées : avec une pipette jaugée, préparer 10 mL de solution d'acide, puis les verser dans un bêcher de 100 mL ; compléter à 50 mL en ajoutant 40 mL d'eau distillée (pour pouvoir tremper les électrodes). Neutraliser par une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Interpréter de même, et comparer les résultats pour interpréter l'effet de la dilution.

4. Dosage en présence de Ag^+

- Le phosphate d'argent Ag_3PO_4 est très peu soluble (précipité jaune). Les réactions entre les différentes formes acido-basiques de l'acide phosphorique ne sont plus équilibrées de la même façon car "déplacées" dans le sens de la reformation de PO_4^{3-} qui tend à disparaître.
- Tout se passe alors comme si le mélange { $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ag}^+$ } était un triacide fort, selon les réactions :
 - ◊ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ag}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_3\text{O}^+$ (préparation de la solution) ;
 - ◊ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ (neutralisation acido-basique).

- Effectuer le dosage dans des conditions analogues à la partie (3), c'est-à-dire avec dilution, mais en ajoutant dans le bécher un excès de nitrate d'argent solide (légèrement plus que 0,51 g).
 - Tracer la courbe de variation du pH, mais rapidement jusqu'à $V_b = 25 \text{ mL}$ (première burette) car cette partie de la courbe est très simple dans ce cas.
 - D'après la courbe obtenue, combien de fonctions acides peut-on mettre en évidence ?
 - Repérer le saut de pH et commenter ses caractéristiques ; en déduire la concentration expérimentale de l'acide.
- ◊ remarque : la présence du précipité implique un saut de pH beaucoup plus net !

B. Dosage conductimétrique

1. Principe

- La conductivité de la solution dépend de la mobilité des ions et de leur concentration ; les concentrations dépendent des réactions et de la dilution. Pour mieux suivre l'évolution des réactions, on compense l'effet de la dilution en étudiant la conductivité corrigée : $\gamma' = \gamma \frac{V_0 + V_b}{V_0}$.

◊ remarque : il faut bien sûr commencer par étalonner le conductimètre, c'est-à-dire calculer la constante de cellule k telle que $\gamma = kG\ldots$

2. Manipulation

- Avec une pipette jaugée, préparer 10 mL de solution d'acide à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et les verser dans un bâche de 100 mL ; compléter à 50 mL en ajoutant 40 mL d'eau distillée (pour pouvoir tremper les électrodes). Mesurer la conductivité γ (ou la conductance G) au fur et à mesure de la neutralisation par une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- ◊ remarque : il faut verser au total deux burettes de 25 mL de solution de soude.
- D'après la courbe obtenue, combien de fonctions acides peut-on attribuer à l'acide phosphorique ?
 - Repérer les ruptures de pente et commenter leurs caractéristiques ; en déduire la concentration expérimentale de l'acide.
 - L'étude de la courbe permet-elle de déterminer d'autres grandeurs caractéristiques des espèces chimiques en présence (pK_a , pK_s , conductivités molaires...) ?
 - Comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes.

DOSAGE ACIDO-BASIQUE AVEC PRÉCIPITATION - TP

Matériel

Pour tous les groupes

1 support (ou plusieurs) pour les électrodes
 2 burettes graduées 25 mL sur support
 1 pipette jaugée 10 mL
 1 fiole jaugée 100 mL
 1 propipette
 1 agitateur magnétique (+ barreau)
 1 pissette à eau distillée
 1 bêcher 250 mL
 2 bêchers 100 mL
 1 éprouvette graduée (\approx 50 ou 100 mL)

Pour les groupes "pH-métrie" (4 groupes)

1 pH-mètre
 1 électrode de verre
 1 électrode de référence

Pour les groupes "conductimétrie" (4 groupes)

1 conductimètre
 1 cellule de conductimétrie

Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	2 L
AgNO ₃ (cristaux)	\approx 10 g
balance électronique et spatule	(pour peser \approx 0,5 à 0,55 g)
solution H ₃ PO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	3 L
solution NaOH 1 mol.L ⁻¹	1 L
solution NaOH 0,1 mol.L ⁻¹	3 L
éponges et chiffons	<u>plusieurs.</u>