

16 EQUILIBRES ACIDE-BASE

1 Partie théorique

Cette expérience illustre la notion de l'équilibre chimique lors de réactions acide base. Principalement, les méthodes potentiométriques seront utilisées pour étudier ces réactions. Dans cette expérience l'électrode de pH, sélective aux ions H^+ ou H_3O^+ , sera présentée. Elle sera utilisée pour déterminer des constantes d'acidité et pour analyser des solutions d'une manière quantitative. L'équilibre acide-base d'un indicateur sera aussi étudié par une méthode spectroscopique.

1.1 Les équilibres acide-base monoprotiques

Les équilibres acido-basiques sont des exemples d'équilibres chimiques bien connus. Comme le pH est facilement mesuré par une électrode de verre, ces équilibres peuvent être étudiés en détails.

Un équilibre acido-basique omniprésent est l'autodissociation de l'eau. Une molécule d'eau se dissocie en ions hydronium et ions hydroxydes selon la réaction :



Comme l'eau est en excès, la loi d'action de masse est :

$$K_e = [OH^-][H_3O^+]$$

Cette relation est aussi appelée le produit ionique de l'eau. Avec les définitions :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{et} \quad pOH = -\log[OH^-]$$

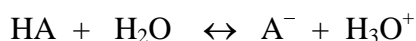
Le produit ionique de l'eau s'écrit :

$$pK_e = pH + pOH$$

où

$$pK_e = -\log K_e ; 14$$

En général, un équilibre acide-base s'écrit de la manière suivante :



16 Equilibres acide-base

Dans cette réaction HA est la forme acide et A^- la forme basique conjuguée. La constante d'acidité est donnée par la loi d'action de masse :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

où

$$pK_A = -\log K_A$$

En prenant le logarithme de la loi d'action de masse on obtient la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Cette équation est souvent appelée la relation de Henderson-Hasselbalch, mais elle n'est rien d'autre qu'une forme logarithmique de la loi d'action de masse.

Dans une solution donnée, la quantité de la forme acide et de sa base conjuguée est constante. La relation suivante est alors satisfaite :

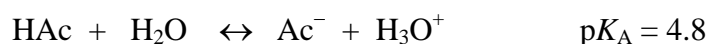
$$c_0 = [A^-] + [HA]$$

ou c_0 est la concentration totale de l'acide et de la base. Les fractions molaires x_{HA} et x_{A^-} des formes acide HA et basique A^- peuvent alors être exprimées comme suit :

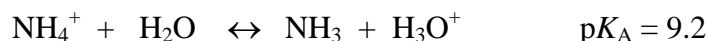
$$[HA] = c_0 x_{HA} \quad [A^-] = c_0 x_{A^-} = c_0 (1 - x_{HA})$$

Le pH peut être représenté en fonction de ces fractions ou, d'une manière équivalente, les deux fractions en fonction du pH. De tels graphiques pour l'acide acétique et pour l'ammoniac sont montrés ci-dessous.

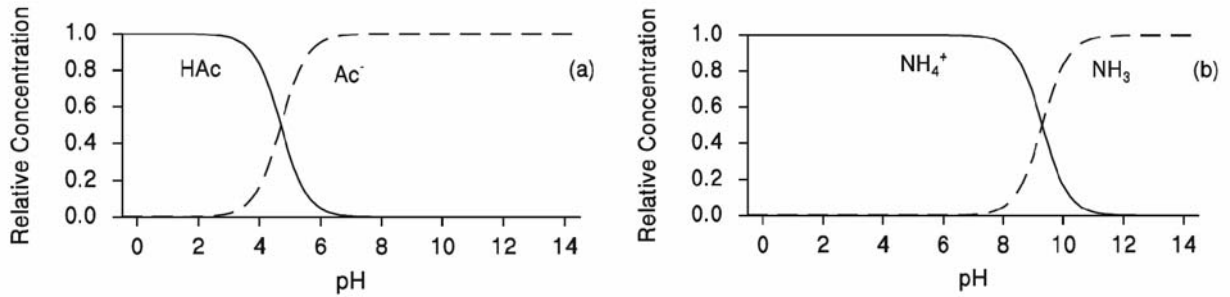
Cette représentation aide à déterminer les espèces principales dans une solution de pH connu. Dans les graphiques, les situations pour l'acide acétique (a) :



et l'ammoniac (b) sont représentées :

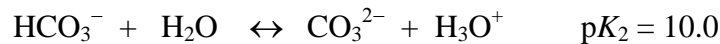


Dans une solution très acide, par exemple, à pH 3, les deux espèces présentes sont sous la forme acide HAc et NH_4^+ . Dans une solution neutre, à pH 7, l'acide acétique est présent principalement sous sa forme basique Ac^- , tandis que l'ammoniac se trouve encore sous sa forme acide NH_4^+ . Dans une solution basique, à pH 11, tous les deux sont sous la forme basique Ac^- et NH_3 .



1.2 Les équilibres acide-base polyprotiques

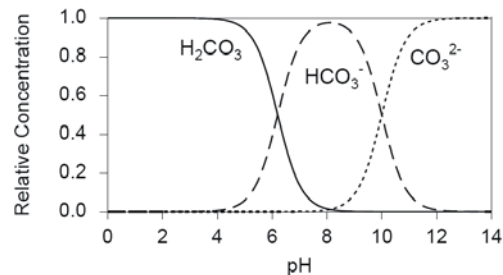
Souvent, un acide peut se dissocier en libérant plusieurs protons. Prenons l'exemple de l'acide carbonique H_2CO_3 , qui se dissocie en libérant deux protons selon les réactions :



Les constantes d'équilibre sont données par :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

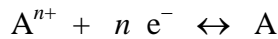


D'une manière similaire au cas d'un acide monoprotique, la distribution des espèces peut être discutée. Les fractions molaires sont données dans le graphique ci-dessus. A pH 2, l'espèce principale est H_2CO_3 , à pH 8 c'est HCO_3^- , et finalement à pH 12 c'est CO_3^{2-} . Notons que la molécule H_2CO_3 est présente en concentrations faibles, et qu'elle coexiste avec la molécule de gaz carbonique solvaté $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Néanmoins, nous utilisons H_2CO_3 pour désigner ces deux espèces en solution.

Dans les conditions acides, à $\text{pH} < 8$, les espèces majoritaires sont H_2CO_3 et HCO_3^- , et la présence de CO_3^{2-} peut être négligée. Dans ces conditions, l'acide carbonique H_2CO_3 peut être considéré comme un acide monoprotique avec $\text{p}K_A = 6.2$. Par contre, dans les conditions basiques, à $\text{pH} > 8$, les espèces majoritaires sont HCO_3^- et CO_3^{2-} et la présence de H_2CO_3 peut être négligée. Dans ces conditions, l'ion hydrogénocarbonate peut être considéré comme un acide monoprotique avec $\text{p}K_A = 10.0$. Ceci est une bonne approximation si les valeurs de $\text{p}K_1$ et $\text{p}K_2$ sont bien séparées, disons au moins par 3 unités. Si ces valeurs sont trop similaires, cette approximation n'est plus vraiment valable. Notons que l'ion hydrogénocarbonate est aussi appelé l'ion bicarbonate.

1.3 Les électrodes de pH

Cette expérience présente les électrodes comme senseurs des ions en solution, des ions hydronium en particulier. Les mesures de concentration par des électrodes sont normalement basées sur un équilibre redox :



ou A^{n+} est l'oxydant et A le réducteur. Le potentiel électrochimique est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{\Delta E}{n} \log \frac{[A]}{[A^{n+}]}$$

La constante ΔE prend la valeur de :

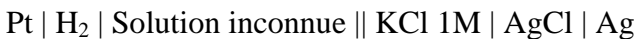
$$\Delta E = \frac{RT \log 10}{F} = 0.059 \text{ V}$$



Walther Nernst
(1864 –1941)

où R est la constante des gaz, T la température absolue, et F la constante de Faraday. Cette équation sera illustrée en détails dans l'expérience 16. Walther Nernst, un chimiste et physicien allemand, a fait des contributions importantes en électrochimie. Il a aussi formulé la troisième loi de la thermodynamique, et reçu le prix Nobel en chimie en 1920.

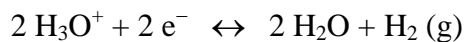
L'électrode classique pour la mesure de la concentration des ions hydronium H_3O^+ est l'électrode d'hydrogène. Le schéma est le suivant :



Le potentiel de la cellule est donné par la différence des demi-potentiels :

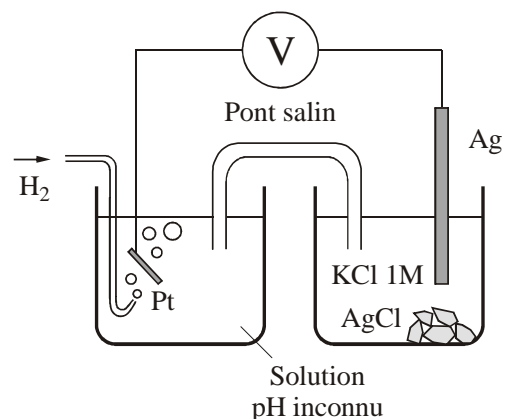
$$E = E_{H_2} - E_{AgCl}$$

La demi-réaction de l'électrode de platine est :

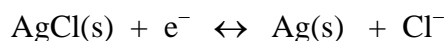


L'équation de Nernst donne :

$$E_{H_2} = E_{H_2}^0 - \frac{\Delta E}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H_3O^+]^2}$$



où $E_{H_2}^0 = 0 \text{ V}$ par définition. Considérer les conditions standards et une pression partielle d'hydrogène de $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$. La deuxième demi-réaction est :



Aux conditions standards le demi-potentiel est :

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 = 0.228 \text{ V}$$

Le potentiel de la cellule peut être exprimé par :

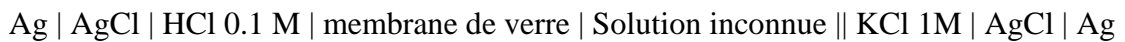
$$E = -\Delta E \text{ pH} - E_{\text{AgCl}}$$

On a introduit :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

L'électrode d'hydrogène peut alors être utilisée pour mesurer la concentration des ions hydronium H_3O^+ . Formulé autrement, elle mesure la valeur du pH. Cette quantité a été introduite par le biochimiste Danois Søren Sørensen pour la « puissance d'hydrogène ». Si on a bien compris la représentation exponentielle d'un chiffre, la notion du pH n'est pas vraiment nécessaire. Mais elle est devenue tellement répandue dans toutes les branches de la chimie, qu'il est très important de bien se familiariser avec elle.

En raison des difficultés d'utilisation de l'électrode d'hydrogène, elle n'est que rarement employée pour la mesure de pH. L'électrode la plus fréquemment utilisée pour mesurer le pH est l'électrode de verre représentée par le schéma :

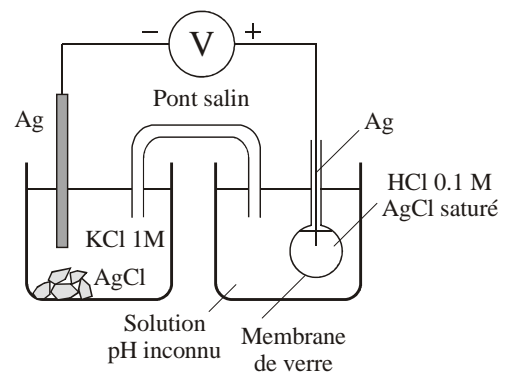


Une électrode de ce type est appelée une électrode à membrane. Cette membrane est semi-perméable pour les ions hydronium, et il s'établit un équilibre chimique. Comme ces espèces sont chargées, cet équilibre est accompagné par une différence de potentiel. Cette différence est appelée un potentiel de membrane. Il est donné par l'expression :

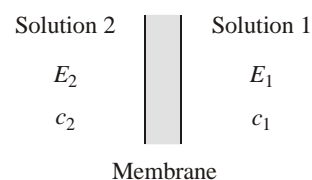
$$E_m = E_2 - E_1 = \Delta E \log \frac{c_2}{c_1}$$

Dans cette équation, c_1 et c_2 sont les concentrations des ions en question et E_1 et E_2 sont les potentiels sur les deux côtés de la membrane. Voir aussi le schéma ci-contre.

La mesure d'une différence de potentiel sur les deux côtés d'une membrane de verre constitue le principe de fonctionnement d'une électrode de verre. L'idée provient d'un chimiste allemand très polyvalent : Fritz Haber. Par ailleurs, Haber n'a pas reçu le prix Nobel en 1918 pour l'électrode de verre, mais pour le développement de la méthode de synthèse de l'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote, qui est encore utilisée à ce jour. Dans les électrodes modernes, la membrane de verre, le pont



Potentiel de membrane



salin, et l'électrode de référence sont intégrées dans une seule « électrode combinée de pH ». Un schéma est donné sur la page ci-dessous. Essayer de distinguer les composants dans l'électrode mise à disposition. Cette électrode est très facilement utilisée pour les mesures de pH, mais il est nécessaire de l'étalonner avant l'usage. Ceci est fait soit par utilisation des tampons d'étalon, soit par un titrage standard.



Fritz Haber
(1868 – 1934)

Références

P. W. Atkins et L. Jones, Chimie : Molécules, matière, métamorphoses, Traduction de la 3^{ème} édition américaine, De Boeck Université, 1998, Chap. 14 et 15.

D. A. Skoog, D. M. West et F. J. Holler, Chimie analytique, Traduction de la 7^{ème} édition américaine, De Boeck, 1997, Chap. 11, 12 et 18.

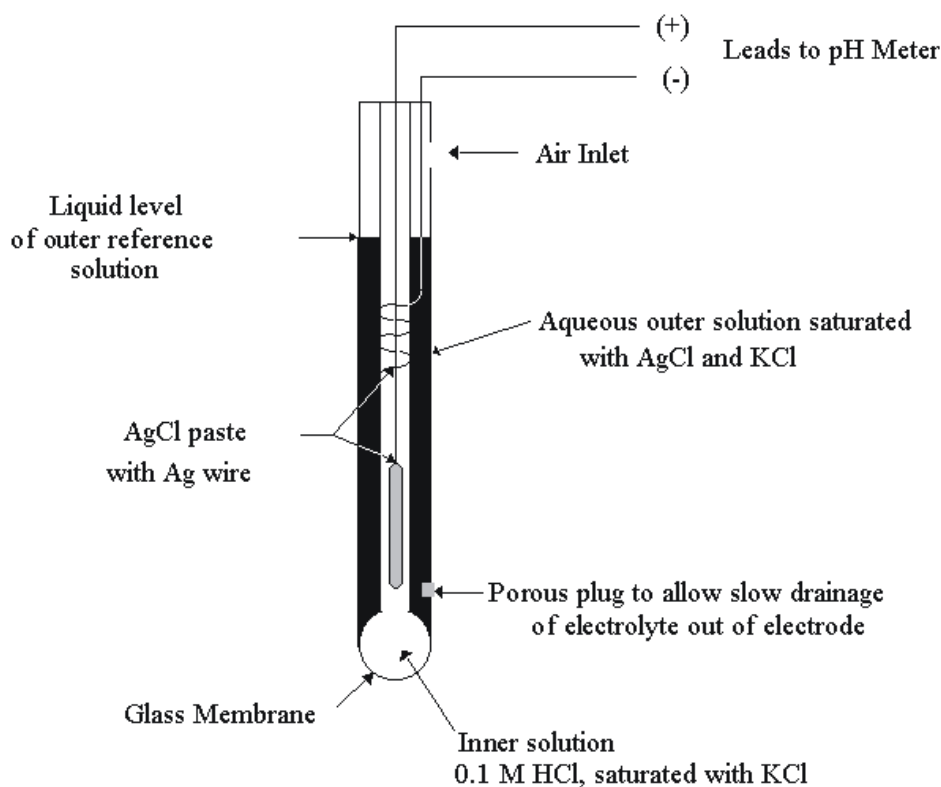


Schéma d'une électrode de verre combinée.

2 Partie pratique

Cette expérience présente l'utilisation d'un pH-mètre et propose l'analyse quantitative des équilibres acido-basiques.

Quelques rappels de sécurité

- *Les acides et bases 4 M sont très corrosif. Ne pas verser de l'eau dans un acide concentré, mais verser l'acide concentré dans l'eau. Faites bien attention de ne pas renverser ces solutions. Se protéger avec des gants. Eviter le contact avec la peau et les vêtements, car il y aura vite des trous dans les pantalons. En cas d'incident, laver ou nettoyer immédiatement avec beaucoup d'eau et tester ensuite avec du papier indicateur. Une simple éclaboussure dans les yeux est extrêmement dangereuse !*
- *Si le robinet d'une burette est bloqué, faites très attention à ne pas l'ouvrir avec force. Le risque d'une coupure grave est sérieux. Utiliser un chiffon plié plusieurs fois ! Taper faiblement le robinet d'un côté ou demander de l'aide.*

2.1 Étalonnage d'un pH-mètre

Un pH-mètre n'est rien d'autre qu'un voltmètre de très bonne qualité. Chaque voltmètre a besoin d'un petit courant électrique pour fonctionner et ce courant devrait être le plus petit possible. Le courant est déterminé par la résistance interne, et un bon voltmètre a une résistance interne très élevée. Un voltmètre simple a une résistance interne de $10^6 - 10^9 \Omega$. Une telle résistance est trop basse pour mesurer des potentiels d'électrodes, pour lesquels une résistance de $>10^{12} \Omega$ est nécessaire. Pour cette raison, les pH-mètres sont assez chers. Merci d'en prendre soin.

Étalonner l'électrode de verre avec des tampons standards. Prendre deux solutions tampons standards de pH 4 et 9. Suivre la procédure d'étalonnage du pH-mètre avec deux points présentée par les assistants.

Étalonnage de l'électrode de verre par HCl. Remplir une burette avec l'acide chlorhydrique HCl 0.1 M standardisé. Préparer 250 mL de NaCl 0.1 M et pipeter 50 mL de cette solution dans un bécher de titrage. Immerger l'électrode pH dans le bécher et agiter à l'aide de l'agitateur magnétique. Mesurer la tension de l'électrode en mV et le pH de cette solution en changeant l'affichage. La mesure du pH devrait être faite après étalonnage par des solutions tampons. Faire des ajouts d'environ 1 mL et attendre jusqu'à ce que la tension soit stabilisée. Noter chaque fois trois valeurs : le volume de HCl ajouté, la tension E et le pH selon le calibrage par des tampon. Cette valeur du pH sera désignée par $\text{pH}_{\text{tampon}}$. Mesurer au minimum 8 points. Garder la solution de NaCl pour les expériences suivantes.

Entrer les trois mesures dans un tableau Excel. Pour tous les points, calculer la concentration des protons en utilisant la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}}^{(0)} \frac{V}{V_0 + V}$$

Les abréviations sont :

$c_{\text{HCl}}^{(0)}$	Concentration exacte de HCl dans la burette
V_0	Volume initial de la solution (50 mL)
V	Volume ajouté

Calculer le pH pour tous les points en utilisant :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Noter que log signifie le logarithme décimal (base 10). La tension est une fonction linéaire du pH :

$$E = \Delta E \cdot \text{pH} + E_0$$

Utiliser la régression linéaire pour trouver la pente ΔE et l'ordonnée à l'origine E_0 . Comparer la valeur de ΔE calculée avec sa valeur théorique. Une fois que ces valeurs sont déterminées, recalculer le valeur pH pour chaque point selon la relation :

$$\text{pH}_{\text{étalon}} = \frac{E - E_0}{\Delta E}$$

Utiliser les valeurs de ΔE et E_0 trouvés auparavant.

Comparer ces valeurs avec les valeurs mesurées à l'aide de l'étalonnage $\text{pH}_{\text{étalon}}$ avec les valeurs $\text{pH}_{\text{tampon}}$ mesurés par étalonnage par une solution tampon. Calculer les différences entre les deux valeurs, et faire un graphique de cette différence en fonction du pH de la solution. Évidemment, les deux procédures d'étalonnage devraient donner des valeurs similaires.

Pour la suite des expériences, mesurer le pH en utilisant l'étalonnage par les solutions tampons. Vérifier quotidiennement cet étalonnage.

2.2 Standardisation de NaOH

Préparer 1 L de NaOH 0.2 M par dilution de NaOH 4 M mis à disposition, ou utiliser la solution préparée la semaine précédente. Remplir une burette avec cette solution. Pipeter exactement 50 mL de HCl 0.1 M dans un bécher de titrage et ajouter quelques gouttes d'indicateur bleu de bromothymol. Immerger l'électrode de pH et démarrer l'agitateur magnétique. Titrer la solution en ajoutant chaque fois environ 2 mL, et après chaque ajout attendre jusqu'à ce que la valeur se stabilise, mais au maximum une minute. Noter chaque fois le volume précis ajouté et le pH de la solution. Observer la couleur de la solution en même temps. Faire des ajouts d'environ 0.2 mL proche du point d'équivalence. En plus, localiser ce point par le virage de l'indicateur. Continuer à titrer la solution, au minimum avec 30 mL de NaOH au total.

Faire un tableau avec les valeurs du volume et du pH pour tous les points mesurés. Dans un graphique, représenter le pH en fonction du volume de NaOH ajouté. Localiser le point d'équivalence précisément selon la procédure suivante. D'abord calculer la dérivée de la courbe d'une manière approximative, en prenant les différences entre les points successifs. La dérivée d'une fonction $f(x)$ est :

$$g(x) = \frac{df(x)}{dx} ; \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}$$

si les valeurs de x_1 et x_2 sont suffisamment proche, c'est à dire $x_2 - x_1$. Sélectionner par la suite entre 4 et 6 points autour du maximum, et faire une régression par une parabole :

$$g(x) = ax^2 + bx + c$$

Le maximum de cette fonction est donné par :

$$\frac{dg(x)}{dx} = 0 \quad \text{ou} \quad x_{\max} = -\frac{b}{2a}$$

Cette valeur donne le point d'équivalence avec une bonne précision. Comparer avec la valeur obtenue par observation du virage de l'indicateur. Quelle procédure est la plus précise ?

A partir de cette mesure, calculer la concentration de NaOH. Effectuer le titrage trois fois, et calculer la valeur moyenne de la concentration et l'écart-type. Comparer avec la valeur obtenue par conductimétrie.

2.3 Détermination du produit ionique de l'eau

Remplir la burette avec l'hydroxyde de sodium, NaOH, environ 0.2 M standardisé précédemment. Pipeter 50 mL de la solution NaCl 0.1 M dans un bécher de titrage de 250 mL. Immerger l'électrode de pH dans le bécher et agiter à l'aide de l'agitateur magnétique. Mesurer le pH à l'aide de l'électrode de pH. Faire des ajouts d'environ 0.5-1 mL au début, et attendre jusqu'à ce que le pH soit stabilisée après chaque ajout. Après ajout de 10 mL, augmenter le volume de NaOH à 2-3 mL. Continuer à titrer la solution au minimum avec 30 mL de NaOH au total. Préparer un tableau Excel avec le volume de NaOH ajouté et le pH. Puis calculer la concentration des ions hydroxyde :

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}}^{(0)} \frac{V}{V_0 + V}$$

16 Equilibres acide-base

Les abréviations sont :

$c_{\text{NaOH}}^{(0)}$ Concentration exacte de NaOH dans la burette (en M)

V_0 Volume initial de la solution (50 mL)

V Volume ajouté de NaOH

Puis, pour chaque point calculer la valeur :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

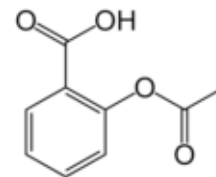
Finalement, effectuer une régression linéaire ;

$$\text{pOH} = a \text{pH} + b$$

Le coefficient $b = \text{p}K_e$ donne le logarithme négatif du produit ionique de l'eau. Le coefficient devrait se situer autour la valeur théorique $a = -1$.

2.4 Constante d'acidité de l'aspirine

Comme déjà discuté dans l'expérience 14, l'aspirine ou acide acétylsalicylique HAsp est un acide faible. Dans cette expérience sa constante d'acidité sera déterminée par un titrage potentiométrique. Le résultat sera comparé avec le résultat obtenu par la conductimétrie.



Aspirine, HAsp

Prendre environ 0.45 g d'aspirine, pesé précisément, dans un bécher de titrage de 250 mL et le dissoudre dans exactement 100 mL d'eau déminéralisée. Chauffer pour aider la dissolution. Titrer cette solution lentement avec NaOH 0.2 M en ajoutant chaque fois environ 1 mL. Faire de très petits ajouts proche du point d'équivalence et titrer jusqu'à un volume total de 30 mL.

Localiser d'abord le point d'équivalence par la procédure des dérivées décrite plus haut. De cette valeur, déterminer la concentration initiale précise. Une fois que cette concentration est connue, déterminer la constante d'acidité en utilisant l'équation de Henderson-Hasselbalch. La concentration de la forme basique est donnée par :

$$[\text{A}^-] = c_{\text{NaOH}}^{(0)} \frac{V}{V_0 + V}$$

Les abréviations sont :

$c_{\text{NaOH}}^{(0)}$ Concentration exacte de NaOH dans la burette

V_0 Volume initial de la solution (50 mL)

V Volume ajouté

Par contre, la concentration de la forme acide est donnée par :

$$[\text{HA}] = c_{\text{Asp}}^{(0)} \frac{V_0}{V_0 + V} - [\text{A}^-]$$

Dans cette équation $c_{\text{Asp}}^{(0)}$ est la concentration d'aspirine dans la solution initiale.

La constante d'acidité est maintenant déterminée à l'aide de la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

En calculant la quantité :

$$x = \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \log \frac{c_{\text{NaOH}}^{(0)} V}{c_{\text{Asp}}^{(0)} V_0 - c_{\text{NaOH}}^{(0)} V}$$

la relation de Henderson-Hasselbalch est représentée par une relation linéaire :

$$\text{pH} = a + bx$$

Une régression linéaire donne $\text{p}K = a$ et une estimation de la précision de la méthode. En effet, théoriquement $b = 1$ et la valeur déterminée par la régression ne devrait pas trop en dévier. Pour appliquer cette procédure, seuls les points mesurés avant le point d'équivalence devraient être utilisés. Pour augmenter la précision de la régression, il est peut-être avantageux d'exclure quelques points au début du titrage et juste avant le point d'équivalence. Comparer la valeur du $\text{p}K_{\text{A}}$ obtenu avec le résultat obtenu par la conductimétrie.

2.3 Titrage de l'acide phosphorique et analyse du Coca-Cola

Cette expérience illustre le titrage potentiométrique d'un acide polyprotique et une application analytique de cette méthode.

Titration de l'acide phosphorique. Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 environ 1 M est mise à disposition. Préparer 250 mL d'une solution de H_3PO_4 0.1 M par dilution. Pipeter 25 mL de H_3PO_4 0.1 M dans un bécher de titrage, et ajouter 25 mL d'eau déminéralisée. Immerger une électrode de pH et titrer lentement avec 0.2 M NaOH en ajoutant chaque fois environ 1 mL. Faire des ajouts plus petits proche de chaque point d'équivalence jusqu'à un volume minimal de 45 mL ajouté. Garder le reste de la solution de H_3PO_4 0.1 M pour la dernière partie de l'expérience.

Utiliser la même procédure qu'auparavant pour localiser les points d'équivalence, et calculer la concentration précise. Peut-on les localiser tous les trois ? Une fois que la concentration est déterminée, estimer les constantes d'acidité en utilisant la relation de Henderson-Hasselbalch. Avant le premier point d'équivalence, les concentrations des formes acide et basique sont :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c_{\text{NaOH}}^{(0)} \frac{V}{V_0 + V} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(0)} V_0 - c_{\text{NaOH}}^{(0)} V}{V_0 + V}$$

Après le premier et avant le deuxième point d'équivalence, les concentrations des formes acide et basique sont :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{c_{\text{NaOH}}^{(0)} V - c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(0)} V_0}{V_0 + V} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{2c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(0)} V_0 - c_{\text{NaOH}}^{(0)} V}{V_0 + V}$$

Après le deuxième point d'équivalence :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{c_{\text{NaOH}}^{(0)} V - 2c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(0)} V_0}{V_0 + V} \quad \text{et} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{3c_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(0)} V_0 - c_{\text{NaOH}}^{(0)} V}{V_0 + V}$$

Titration du Coca-Cola. Cette boisson populaire contient de l'acide phosphorique en concentration proche de 500 mg/L, et en conséquence, il est assez acide. La concentration précise de l'acide phosphorique sera déterminée par un titrage potentiométrique.

D'abord dégazer un échantillon de Coca-Cola pour enlever le gaz carbonique. Mettre un échantillon de Coca-Cola de 100 mL dans un Erlenmeyer à vide. Le fermer et évacuer pendant 5 min.

Préparer NaOH 0.01 M par dilution précise de NaOH 0.2 M standardisé en utilisant un ballon jaugé de 500 mL et une pipette jaugée de 25 mL. Cette solution devrait encore être disponible de la dernière expérience. Titrer exactement 25 mL de Coca-Cola décarbonaté en ajoutant chaque fois environ 1 mL NaOH 0.01 M. Localiser tous les points d'équivalence précisément, et calculer la concentration de phosphate dans l'échantillon de Coca-Cola en mol/L et mg/L. Si la concentration n'est pas appropriée, réduire ou augmenter la quantité de Coca-Cola. Donner les concentrations des espèces principales de phosphate dans le Coca-Cola.

2.5 Constante d'acidité du bleu de bromothymol

Préparer 100 mL d'une solution de bleu de bromothymol de concentration 0.25 mg/L par dilution avec l'eau déminéralisée à partir d'une solution mise à disposition de concentration 2.5 g/L dans l'éthanol 35%.

Prendre des ballons jaugés de 50 mL et pipeter exactement, sauf indication contraire, les solutions selon le tableau de la page suivante. Compléter les ballons avec de l'eau déminéralisée. Prendre un échantillon de chaque solution, et mesurer précisément le pH avec l'électrode de verre. Le pH des solutions 1-5 devrait se situer entre 6 et 7.5. Prendre un autre échantillon de chaque solution, et mesurer l'absorbance avec le spectrophotomètre par rapport à la solution de référence. Faire les mesures à deux longueurs d'onde : 435 nm et 615 nm.

	Acide phosphorique 0.1 M	Bleu de bromothymol 0.25 g/L	NaOH 0.2 M
Référence	10 mL	-	-
Solution acide	10 mL	5 mL	-
Solution basique	10 mL	5 mL	25 mL
Solution 1	10 mL	5 mL	environ 6.0 mL
Solution 2	10 mL	5 mL	environ 6.5 mL
Solution 3	10 mL	5 mL	environ 7.0 mL
Solution 4	10 mL	5 mL	environ 8.0 mL
Solution 5	10 mL	5 mL	environ 8.5 mL
Solution 6	10 mL	5 mL	environ 9.0 mL
Solution 7	10 mL	5 mL	environ 9.5 mL

Faire un tableau Excel avec les valeurs de pH et les deux absorbances à 440 nm et 615 nm des solutions 1 à 5. Pour chaque longueur d'onde, évaluer la constante d'acidité selon le schéma suivant. La loi de Beer indique que l'absorbance A d'une solution d'une espèce est donnée par :

$$A = \varepsilon Lc$$

ou ε est le coefficient d'absorption molaire, L est l'épaisseur de l'échantillon, et c est la concentration de cette espèce. Dans le cas de deux espèces HA et A^- en présence, l'absorbance est donnée par la somme des deux contributions :

$$A = \varepsilon_{\text{HA}} L[\text{HA}] + \varepsilon_{\text{A}^-} L[\text{A}^-] = \varepsilon_{\text{HA}} Lc_0 + (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}}) L[\text{A}^-]$$

car la somme des concentrations est constante $c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$. Dans une solution fortement acide ou basique, les absorbances sont :

$$A_{\text{acide}} = \varepsilon_{\text{HA}} L[\text{HA}] = \varepsilon_{\text{HA}} Lc_0 \quad \text{et} \quad A_{\text{base}} = \varepsilon_{\text{A}^-} L[\text{A}^-] = \varepsilon_{\text{A}^-} Lc_0$$

Le rapport dans l'équation de Henderson-Hasselbalch peut alors être calculé :

$$x = \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \log \frac{A - A_{\text{acide}}}{A_{\text{base}} - A}$$

Utilisant la méthode de régression linéaire, déterminer la valeur de pK . Faire cette analyse pour les deux longueurs d'onde.

3 Questions

1. Démontrer mathématiquement les équations nécessaires pour l'analyse des résultats.
2. Discuter les espèces principales de l'acide phosphorique pendant un titrage par NaOH.
3. A partir des données de l'expérience 6, évaluer le coefficient d'absorption molaire pour le bleu de bromothymol aux longueurs d'onde de 440 nm et 615 nm.