

## TP6 - Dosages

### Objectifs :

- Déterminer une constante de réaction
- Utiliser un outil de simulation de différentes méthodes de dosage (pH-métrie, conductimétrie)

La manipulation des acides et bases présentes dans ce TP nécessite le port d'une blouse et de chaussures fermées. Les cheveux longs doivent être attachés. Les concentrations en jeu ne justifient ni le port de gant, ni de lunettes de protection.

### I Étude d'un acide faible : le vinaigre

**Contexte** Le vinaigre est constitué d'un acide, l'acide éthanóique, résultant d'une réaction d'oxydoréduction de molécules variées (alcool comme l'éthanol, glucides, aldéhydes...). L'acide éthanóique (représenté ci-contre), de formule brute  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , est un acide de Brønsted et possède pour base conjuguée l'ion éthanóate de formule brute  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

L'objectif de ce travail est de déterminer la constante d'équilibre associée à ce couple acide-base. Pour cela, nous disposons du matériel suivant :

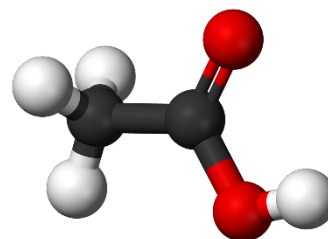


FIGURE 1 – Molécule d'acide éthanóique (Image Wikipedia Commons)

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• une solution <math>A</math> d'acide éthanóique dont la concentration <math>C_A</math> est connue sans grande précision : <math>C_A \simeq 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math></li> <li>• trois solutions d'hydroxyde de sodium, de concentration :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>C_{B,1} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}</math> ;</li> <li>- <math>C_{B,2} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math> ;</li> <li>- <math>C_{B,3} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></li> </ul> </li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• un pH-mètre ;</li> <li>• une burette graduée de 25.0 mL ;</li> <li>• un support à burette ;</li> <li>• de la verrerie usuelle (pipettes jaugées, béchers...)</li> </ul> |
|---|--|

#### I.1 Protocole

- Q1. Proposer un protocole de dosage par titrage pour déterminer la concentration exacte en acide éthanóique de la solution  $A$  à l'aide du matériel proposé.
- Q2. Mettre en oeuvre ce protocole. **Vous détaillerez soigneusement, sur votre compte-rendu, les étapes du protocole ainsi que les résultats obtenus.**
- Q3. En déduire la valeur de la concentration  $C_A$  en acide éthanóique, et l'incertitude-type associée.

#### I.2 Détermination du $pK_A$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

- Q4. Donner l'équation de la réaction acidobasique à l'origine du dosage par titrage.
- Q5. Donner l'expression du  $K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Montrer qu'à la demi-équivalence,  $\text{pH} = \text{p}K_A$ . Discuter de la précision de cette mesure.
- Q6. Montrer que pour tout volume  $V$  versé avant l'équivalence :  $K_A = \frac{C_B V \cdot 10^{-\text{pH}}}{C_A V_A - C_B V}$
- Q7. En déduire une valeur de  $K_A$  et l'incertitude-type associée. On pourra pour cela utiliser un algorithme Monte-Carlo, en justifiant les valeurs d'incertitude-type des grandeurs intervenant dans le calcul.

## II Dosages : étude en simulation

Les courbes seront tracées à partir du logiciel *Dozzaqueux*.

### II.1 Dosage de l'acide éthanoïque par la soude (pH-métrie)

*Objectif* : étudier le dosage de 20 mL d'acide éthanoïque de concentration  $C_1 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  par la soude de concentration  $C_b = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### II.1.1 Étude et tracé des courbes avec le logiciel

Une fois dans le logiciel *Dozzaqueux* :

- C1. Entrer le volume dans le bécher c'est à dire 20 mL.
- C2. Cliquer sur l'onglet *rechercher une espèce*, rechercher par la formule brute, taper la formule de l'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), cliquer sur le nom acide et entrer sa concentration molaire ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Cliquer sur valider et passer aux réactifs dans la burette.
- C3. Sélectionner dans l'onglet *acides bases* les ions hydroxydes, entrer leur concentration ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ); sélectionner dans l'onglet cations les ions  $\text{Na}^+$  et introduire leur concentration ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Valider et passer à l'étape suivante.
- C4. Dans l'onglet *espèces présentes* ne garder que les espèces présentes en solution.
- C5. Valider et cliquer sur choisir les courbes à tracer.
- C6. Définir la grandeur portée en abscisse, soit ici le volume de soude versé  $v$ .
- C7. Cliquer sur *ajouter une grandeur en ordonnée*, sélectionner successivement le pH (joindre les points échelle à gauche), et les concentrations en acide éthanoïque et en ions éthanoate en solution (joindre les points échelle à droite). *Vous avez possibilité d'imprimer les courbes obtenues pour les conserver avec votre compte-rendu.*
- C8. Cliquer sur *nouveau choix de courbes*, enlever les concentrations dans la liste des grandeurs à représenter. Cliquer sur options, calcul des dérivées, activer le calcul des dérivées par rapport à  $v$ . Représenter sur la même courbe pH (échelle à gauche) et  $\text{dpH} / \text{dv}$  (échelle à droite) en fonction de  $v$ .

#### II.1.2 Exploitation des courbes

- Q1. Quelles sont les électrodes utilisées pour suivre un dosage pH-métrique ?
- Q2. Analyser les courbes obtenues pour déterminer la réaction ayant lieu au cours du dosage et calculer sa constante d'équilibre.
- Q3. Déterminer théoriquement l'évolution du  $\text{pH}$  en fonction de  $v$  pour  $0 < v < V_e$  et  $v > V_e$ , calculer le volume  $V_e$  à l'équivalence.
- Q4. Déterminer le  $\text{p}K_A$  du couple.
- Q5. Déterminer par le calcul le  $\text{pH}$  initial de la solution ainsi que le  $\text{pH}$  à l'équivalence.

*Donnée* :  $\text{p}K_{A1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$

### II.2 Dosage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique

*Objectif* : étudier le dosage de 50 mL d'ammoniac de concentration  $C_2 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  par l'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### II.2.1 Étude et tracé des courbes avec le logiciel

Une fois dans le logiciel *Dozzaqueux* :

- C1. Entrer le volume dans le bécher c'est à dire 50 mL.
- C2. Cliquer sur l'onglet *rechercher une espèce*, rechercher par la formule brute, taper la formule de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), entrer sa concentration molaire ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Cliquer sur valider et passer aux réactifs dans la burette.
- C3. Sélectionner dans l'onglet *acides bases* l'ion hydronium, entrer sa concentration ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ); sélectionner dans l'onglet anions les ions  $\text{Cl}^-$  et introduire leur concentration ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Valider et passer à l'étape suivante.
- C4. Dans l'onglet *espèces présentes* ne garder que les espèces présentes en solution. Valider et cliquer sur choisir les courbes à tracer.

- C5.** Définir la grandeur portée en abscisse, soit ici le volume d'acide versé  $v$ .
- C6.** Cliquer sur *ajouter une grandeur en ordonnée*, sélectionner le  $pH$ . Représenter également la dérivée du  $pH$  en fonction de  $v$ . Penser à imprimer la courbe pour la garder dans le compte-rendu.

### II.2.2 Exploitation des courbes

- Q7.** Au vu des courbes, déterminer la réaction ayant lieu au cours du dosage et calculer sa constante d'équilibre.
- Q8.** Déterminer théoriquement l'évolution du  $pH$  en fonction de  $v$  pour  $0 < v < V_e$  et  $v > V_e$ , calculer le volume  $V_e$  à l'équivalence.
- Q9.** Déterminer le  $pK_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .
- Q10.** Déterminer par le calcul le  $pH$  initial de la solution, ainsi que le  $pH$  à l'équivalence.

$$\text{Données : } pK_{A2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$$

### II.3 Dosage d'un mélange d'acides par la soude

Étudier le dosage d'un volume  $V_0 = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $c_1 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  et de chlorure d'ammonium de concentration  $c_2 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  à l'aide du logiciel et vérifier vos résultats par une approche théorique. On prendra  $C_b = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Les  $pK_A$  des couples sont  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .

#### Liste du matériel (2\*8 binômes)

- pissette d'eau distillée;
- burette graduée;
- béchers de 50 mL (x3);
- agitateur magnétique;
- pH-mètre avec électrodes combinées;
- verre à pied (poubelle);
- Ordinateurs avec Dozzaqueux.

#### Solutions :

- solution d'acide éthanoïque à doser, de concentration proche de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- solution de soude de concentration égale à  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (1L, avec incertitude sur la concentration)