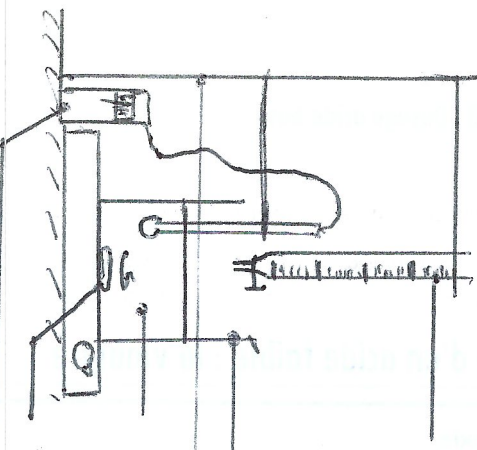


TP : Dosages

* Protocole du dosage par titrage: (1^{ère} partie)



Burette graduée contenant la solution titrante de $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}))$, de concentration $C_B = (4,0 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

à l'aide d'une pipette - ajout de la solution A.
 $V_A = 80 \text{ ml}$ de solution A.
 $C_A \approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

mesurer à l'aide d'une pipette

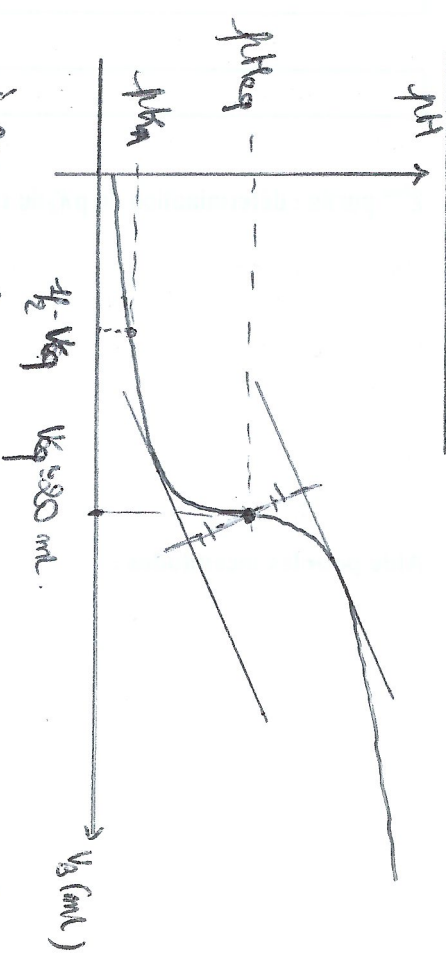
Prélever 80,0 ml de solution A à l'aide d'une pipette jaugée. La transférer dans un bécher.

Remplir la burette graduée de 85,0 ml avec la solution d'hydroxyde de sodium B.

Observer au volume V_B de solution B. Effectuer une mesure continue du pH :

- tous les 1 ml versés.
- puis tous les 0,5 ml autour du volume équivalent.
- Reprendre la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

* Résultats attendus :



à l'équivalence : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

E.I. $C_A V_A = C_B V_B$

E.g. $1,0 \times 10^{-2} \times 80 = 4,0 \times 10^{-2} \times V_B$

Donc : $C_A V_A = C_B V_B$

$$C_A = C_B \frac{V_B}{V_A}$$

$$A.N.: \int C_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta G = C_A \left(\frac{\Delta G_B}{C_B} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_B}{V_A} \right)^2$$

avec :

$$\Delta G = 0,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta V_B = \sqrt{\frac{(\Delta V_{\text{eq}})^2 + (\Delta V_{\text{act}})^2 + (\Delta V_{\text{spat}})^2}{(0,95 \times \frac{0,2}{100})^2 + (0,05)^2 + (0,05)^2}} \approx 0,09 \text{ mL}$$

erreur A : 0,2% du volume total
 donc $\Delta V_A = 20 \times \frac{0,2}{100} = 0,04 \text{ mL}$ car pipette de 80 ml, classe A

Donc :

$$\Delta C_A \approx 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

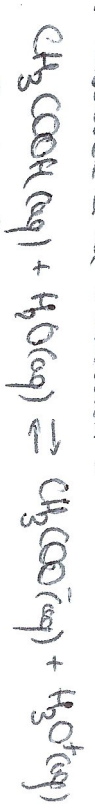
$$\Rightarrow C_A = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2ème spectre :



q5: $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$

car K associée à la réaction :



Or, à la demi-équivalence :

$\frac{n_1(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} = \frac{C_A V_A}{V}$

et $\frac{n_1(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V_1} = \frac{n_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V_2} = \frac{C_A V_A}{V}$

$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

$\sqrt{K_A} = [\text{H}^+]_{\text{eq}}$

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
E.I.	$n_A = C_A V_A$	$n_B = 0$
E.F.	$n_A - x = \frac{C_A V_A}{2}$	$x = \frac{C_A V_A}{2}$

→ lecture sur la courbe ⇒ précision sur le volume équivalent ET sur la lecture.

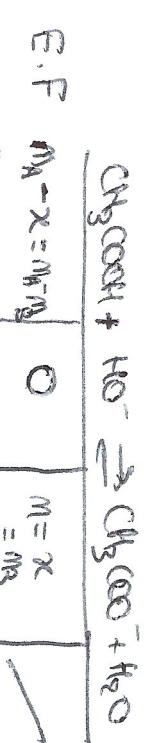
⇒ précision sur le pH (approximation ?).

On a, en théorie : $\text{pH} \approx 4,7$

On peut s'attendre à : $\text{pH} \approx 4,7 \pm 0,1$ car

mieux, car les pH-mètres sont généralement plus précis qui à 0,1 point.

q6: Avant l'équivalence :



avec $n_B = C_B \times V$

le volume total de la solution est : $V_{\text{tot}} = V_A + V$

Alors : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{n_A - n_B}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_A V_A - C_B V}{V_{\text{tot}}}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{n_B}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_B V}{V_{\text{tot}}}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = \frac{C_B V}{V_{\text{tot}}}$

Donc :

$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$

$K_A = \frac{C_B \times V \times 10^{-\text{pH}}}{C_A V_A - C_B V}$ (I)

q7: On a : (I) ⇒ $(C_A V_A - C_B V) K_A = C_B V 10^{-\text{pH}}$

⇒ $10^{-\text{pH}} = \left(\frac{C_A V_A}{C_B V} - 1 \right) K_A$

⇒ $10^{-\text{pH}} = \frac{C_B}{C_A V_A K_A} \times \frac{1}{V} - K_A$

On représente donc la courbe donnant $10^{-\text{pH}}$ en fonction du volume versé : $10^{-\text{pH}} = f\left(\frac{1}{V}\right)$.

$10^{-\text{pH}} = a \times \frac{1}{V} + b$
 $a = \frac{C_B}{C_A V_A K_A} \times K_A$
 $b = -K_A$



Donneries : Étude en amphotérisation (Dissociation)



a - Étude et traces :



- Espèces présentes : H_2O , H^+ , Na^+ , HO^- , acide éthanoïque, ion éthanoate.

b - Répartition des espèces

q1 - pH - mètre : électrode de mesure sensible aux ions H^+

(Électrode de verre) ⊕ Electrode de référence (carbonate) en KCl ou électrode d'argent dans une solution $\{ \text{Ag}^+, \text{Cl}^- \}$ connue

q2 - $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ diminue : c'est donc l'espèce consommée au cours du dosage.

• $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ augmente : _____ produite.



et $K^a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_a}{K_a}$

avec : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ K_a

Donc $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{liq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{liq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{liq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{liq}}}$

Donc $K_a = K^a \cdot K_e$. A.N. : $K^a = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4.75}}{10^{-14}} = 10^{9.25}$

$K^a \gg 1$: la réaction est bien totale.



E.I.	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$		
	$n_{\text{A}} = C_{\text{A}} V_{\text{A}}$	0	0
$0 < N < V_{\text{eq}}$	$n_{\text{A}} - \sum = n_{\text{A}} - C_{\text{B}} V$	0	$\sum = C_{\text{B}} V$
Équivalence $V = V_{\text{eq}}$	$n_{\text{A}} - \sum = 0$	0	$\sum_{\text{eq}} = C_{\text{B}} V_{\text{eq}}$
$N > V_{\text{eq}}$	0	$x = C_{\text{B}} (V - V_{\text{eq}}) = C_{\text{B}} (V - V_{\text{eq}})$	$C_{\text{B}} V_{\text{eq}} + x$

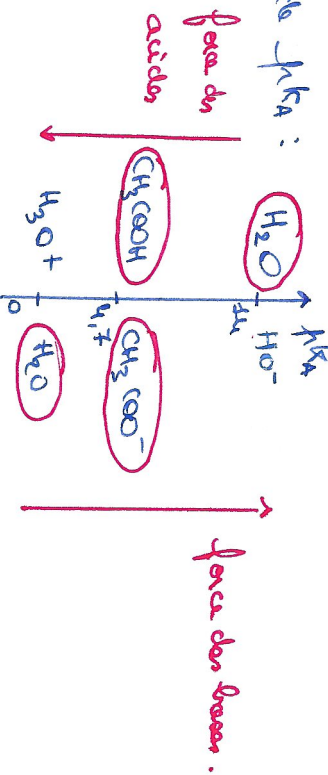
avec C_{B} la concentration de la solution de soude, et

$n_{\text{A}} = C_{\text{A}} V_{\text{A}}$. ($V_{\text{A}} = 20,0 \text{ ml}$, $C_{\text{A}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{B}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

* Pour déterminer l'évolution du pH pour $0 < N < V_{\text{eq}}$,

dans un des cas les acides faibles présents dans la solution

pour en déduire $\text{pH} = \text{p}K_a$:



Le pH est fixe par la réaction prépondérante, c'est à dire celle abattant en jeu l'acide et la base les plus forts. Dans le cas $0 < V < V_e$, l'acide le plus fort est CH_3COOH et la base la plus forte CH_3COO^- . La réaction prépondérante est donc :



Les concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$ sont donc fixés. On peut écrire :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V}$$

De plus :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{C_B V}{V_A + V}$$

Or, par définition :

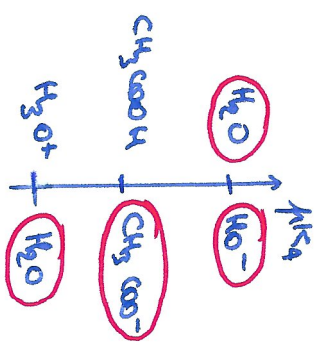
$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

$$\Rightarrow K_A = \frac{C_B V}{C_A V_A - C_B V} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{C_B V}{C_A V_A - C_B V}\right) + \text{p}K_A$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A - \log\left(\frac{C_A V_A}{C_B V} - 1\right)$$

* Pour $V > V_e$:



l'équilibre de concentration (équation prépondérante) est donc celui de HO^- sur l'eau. Or :

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{C_B (V - V_{\text{eq}})}{V_A + V}$$

⚠ La solution totale de solution d'hydroxyde de sodium versé est V , mais avec le volume $(V - V_{\text{eq}})$ qui reste à la présence de HO^- dans la solution ! La seule réaction avec CH_3COOH .

Or : $\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \text{p}K_A - \text{pH}$

Donc : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{C_B (V - V_{\text{eq}})}{V_A + V}\right)$$

Rq: $\text{p}K_A = \text{pH}$

* Pour $V = V_{\text{eq}}$: $C_A V_A = C_B V_{\text{eq}} \Rightarrow V_{\text{eq}} = \frac{C_A V_A}{C_B}$

A.N.: $V_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}$ pour $C_A = C_B$ et $V_A = 20,0 \text{ mL}$.

q4- à la demi-équivalence : $\xi_{1/2} = \frac{1}{2} \xi_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow n \text{CH}_3\text{COOH} = m_2 - \frac{C_B V_{\text{eq}}}{2} = C_B V_{\text{eq}} - \frac{C_B V_{\text{eq}}}{2} = \frac{C_B V_{\text{eq}}}{2}$$

et $n \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{C_B V_{\text{eq}}}{2}$

Donc : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$

Donc $K_A = \frac{[CH_3COO^-(aq)] \cdot [H_3O^+(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = [H_3O^+(aq)]$

et $pK_A = pH$.

À l'aide de la courbe $pH = f(V)$ annexée, on trouve :

$pK_A \approx 4,7$.

Ceci est en accord avec la valeur expérimentale donnée.

95- À l'état initial, la réaction prépondérante est :

$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

E.I.	C_2	—	0	0
Equilibre	$C_2 - R$	—	R	R

La constante d'équilibre s'écrit donc :

$K_A = \frac{R \times R}{C_2 - R} \approx \frac{R^2}{C_2}$

pour un acide faiblement dissocié ($R \ll C_2$).

d'où : $R = \sqrt{K_A C_2} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_2)$

A.N. : $pH \approx 3,35$

Ce pH est en accord avec la graphique.

Rq : Si vous avez réalisé une dilution avant d'immerger les bandes du pH-mètre dans la solution, la valeur du pH initial est mésurée.

Rq2- $pH = 3,35 \Rightarrow [H_3O^+]_{aq} \approx 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1} \ll C_2$
 L'approximation d'un acide faiblement dissocié est vérifiée.

À l'équilibre donc : la réaction prépondérante est celle de

$CH_3COO^-(aq)$ sur l'eau :

$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) = CH_3COOH(aq) + HO^-(aq)$

E.I.	$C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_1 + V_0}$	—	0	0
Equilibre	$C_1 - x$	—	x	x

La constante de réaction est :

$K_3^0 = \frac{[CH_3COOH(aq)] [HO^-(aq)]}{[CH_3COO^-(aq)]}$

$\Rightarrow K_3^0 = \frac{x^2}{C_1 - x}$

Dans l'approximation où $x \ll C_1$ (faux faible) :

$K_3^0 \approx \frac{x^2}{C_1} \Rightarrow x \approx \sqrt{K_3^0 C_1}$

d'où : $pOH = -\frac{1}{2} [\log K_3^0 + \log C_1]$

$\Rightarrow pH = pK_A + \frac{1}{2} [\log K_3^0 + \log C_1]$

Or la réaction étudiée est la réaction inverse à celle de Q1, donc

$K_3^0 = \frac{1}{K_1^0} = 10^{-9,3}$. Avec $pK_A = 4,7$ et $C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_1 + V_0} = \frac{5 \times 10^{-3}}{1,5 + 1} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

il vient :

$pH_{eq} \approx 8,2$

→ valeur cohérente avec la courbe.

2 - Dosage de l'ammoniac par $\{H^+(aq) + OH^-(aq)\}$



car $[NH_3(aq)]$ diminue au cours du dosage, et $[NH_4^+]$ augmente.

97-

	$NH_3(aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$		
E.I.	$C_2 V_2$	0	0
$0 < V < V_{eq}$	$C_2 V_2 - C_1 V$	0	$C_1 V$
Equivalence	$C_2 V_2 - C_1 V_{eq} = 0$	0	$C_1 V_{eq}$
$V > V_{eq}$	0	$C_1 (V - V_{eq})$	$C_1 V$

* Avant l'équivalence : la réaction prépondérante est celle de NH_4^+

Au NH_3 (c'est l'équilibre de contrôle). Ainsi :

$$\begin{cases} [NH_3(aq)]_{eq} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V}{V_2 + V} \\ [NH_4^+(aq)]_{eq} = \frac{C_1 V}{V_2 + V} \end{cases}$$

Donc :

$$K_{A_2} = \frac{[NH_3(aq)]_{eq} \cdot [H_3O^+(aq)]_{eq}}{[NH_4^+(aq)]_{eq}}$$

$$\Rightarrow K_{A_2} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V}{C_1 V} \cdot [H_3O^+(aq)]_{eq}$$

$$\Rightarrow pH = pK_{A_2} + \log \left(\frac{C_2 V_2}{C_1 V} - 1 \right) \quad (\text{soit environ } \approx \text{au milieu de } pK_{A_2} - 1)$$

* Après l'équivalence :

$$[H^+(aq)]_{eq} = \frac{C_1 (V - V_{eq})}{V_2 + V}$$

$$\Rightarrow pH = -\log \left(\frac{C_1 (V - V_{eq})}{V_2 + V} \right)$$

* à l'équivalence : $V_{eq} = \frac{C_2 V_2}{C_1} \Rightarrow V_{eq} \approx 5 \text{ mL}$

98- à la demi-équivalence :

$$pH = pK_{A_2}$$

A.N. : $pK_{A_2} \approx 9,25 \rightarrow$ colorant avec pK_{A_2} voisines.

99- * à l'état initial, la réaction prépondérante est celle de $NH_3(aq)$ au $H_2O(l)$:

	$NH_3(aq) + H_2O(l) = NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$		
E.I.	C_2	—	0
Equilibre	$C_2 - n$	—	n

les constantes de réaction ont K^0 très grand :

$$K^0 = \frac{[NH_4^+(aq)]_{eq} \cdot [OH^-(aq)]_{eq}}{[NH_3(aq)]_{eq}} = \frac{K_e}{K_{A_2}}$$

Donc : $\frac{n^2}{C_2 - n} = \frac{K_e}{K_{A_2}}$. En supposant $n \ll C_2$ (très faible),

donc pour simplifier : $n^2 \approx \frac{K_e}{K_{A_2}} \cdot C_2 \Rightarrow pH \approx$

$$\Rightarrow pH = -\log(n) \approx -\frac{1}{2} [\log K_e - \log K_{A_2} + \log C_2]$$

Donc :

$$p_{\text{NH}} \approx \frac{1}{2} [pK_a + pK_b - \log C_2]$$

$$D'où : \underline{p_{\text{NH}} = pK_a - p_{\text{OH}} = \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C_2}$$

$$A.N. : \underline{p_{\text{NH}} = 7,0 + 4,6 + 0,5 \log(10^{-2}) \approx 10,6}$$

Ce résultat est cohérent avec la courbe expérimentale.

* A l'équivalence : l'équilibre de contrôle est :

	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$		
E.I.	$C_2 = \frac{C_1 V_{\text{eq}}}{V_2 + V_{\text{eq}}}$	0	0
Equilibre	$C_2 - R$	R	R

La constante de cette réaction est K_{a2} . Ainsi :

$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{eq}}} = \frac{R^2}{C_2 - R}$$

$$\Rightarrow R \approx \sqrt{C_2 K_{a2}}$$

$R \ll C_2$

Donc :

$$\underline{p_{\text{NH}} = \frac{1}{2} [pK_{a2} - \log C_2]}$$

$$A.N. : \underline{p_{\text{NH}} = \frac{1}{2} [9,2 - \log(10^{-2})] = 5,6}$$

→ résultat cohérent avec la simulation.

3 - Dosage d'un mélange d'acides pour la soude

$$V_0 = 50,0 \text{ mL} ; \begin{cases} [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{NH}_4^+] = C_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\cdot \text{Solution titrante : } C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• la courbe obtenue présente deux sauts de pH :

• un saut à $V_{\text{eq},1} = 5,0 \text{ mL}$, qui correspond à la consommation

totale d'acide éthanóïque ;

• un saut à $V_{\text{eq},2} = 10,0 \text{ mL}$, qui correspond à la consommation

totale d'ammonium.

Il s'agit donc d'un dosage **successif** des deux acides.

Ce résultat pourrait être anticipé : $\Delta pK_a = pK_b - pK_2 = 4,5 > 4$.

Malgré la différence de pK_a entre deux couples acide-base présents dans

le milieu réactionnel est suffisamment à 4,0, le dosage est **successif**.

Si non, les espèces sont dosées simultanément.

• Pour $V < V_{\text{eq},1}$, il y a consommation de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ et

d'une partie de NH_4^+ (environ 10%). L'évolution du pH est donc

plus complexe à étudier dans ce cas que lors du dosage de CH_3COOH

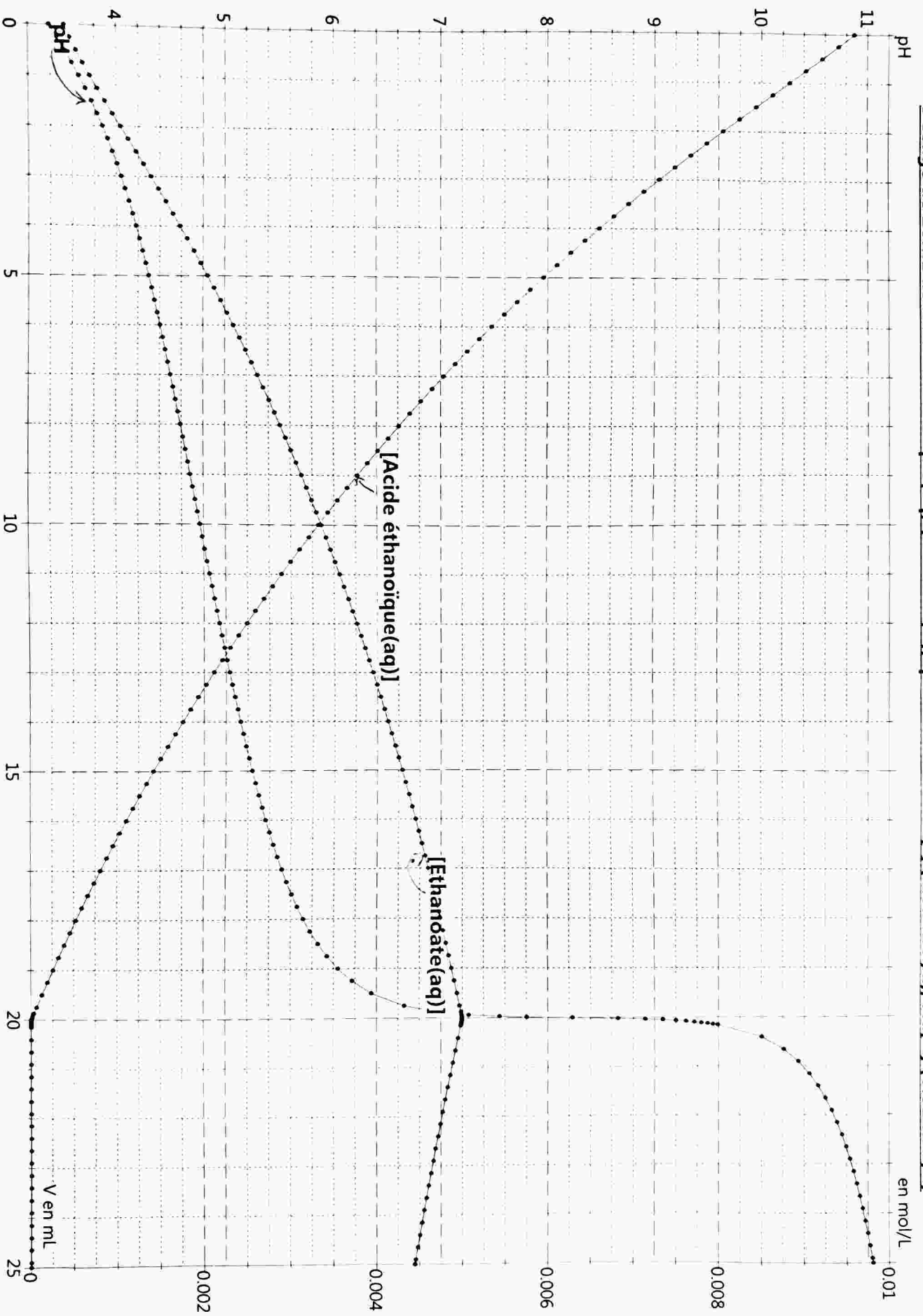
seul ; pour $V = \frac{V_{\text{eq},2}}{2} = 5 \text{ mL}$, on trouve $p_{\text{H}} \approx 4,8 > pK_{a2}$.

• Pour $V > V_{\text{eq},1}$, on constate la **nitration** **inverse** au dosage

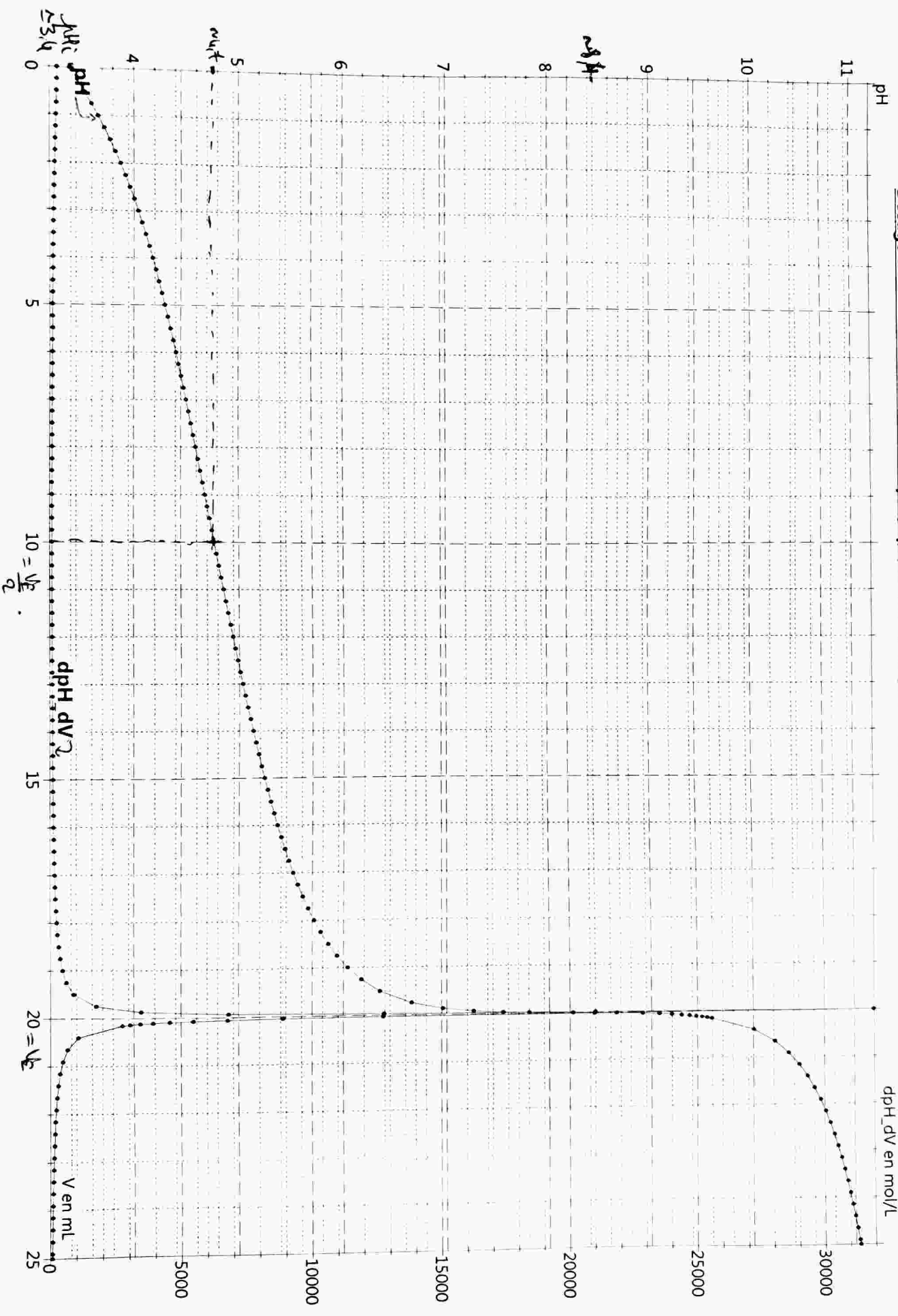
de NH_3 par HCl. À la demi-équivalence obtenue on $\frac{V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1}}{2} + V_{\text{eq},1}$

$$= 7,5 \text{ mL}, \text{ on constate } \underline{p_{\text{H}} = pK_{a2} = 9,2}$$

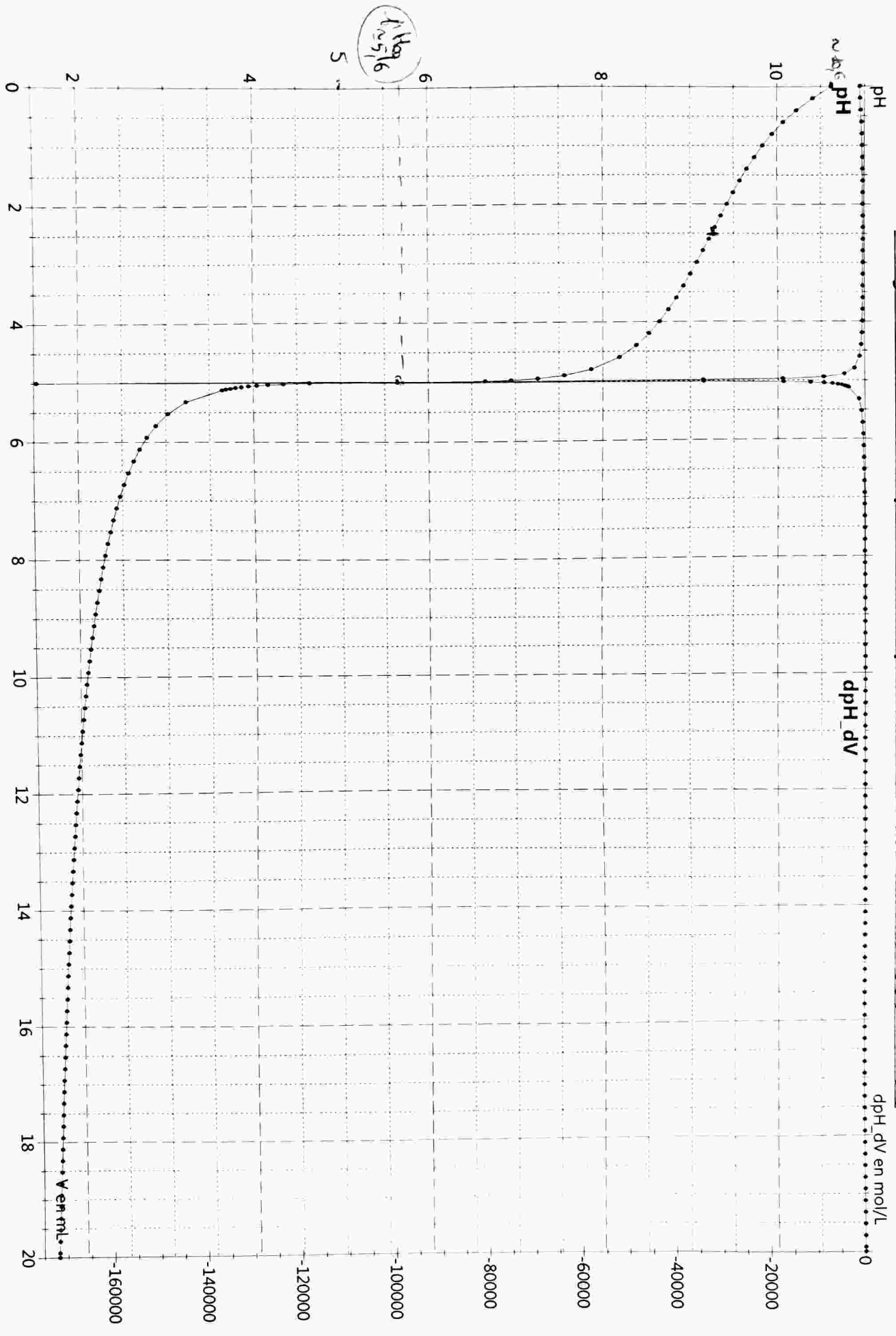
Dosage de 20ml de Acide éthanoïque(aq) (0.01 mol/L), par 25ml de OH⁻] (0.01 mol/L), Na⁺] (0.01 mol/L)



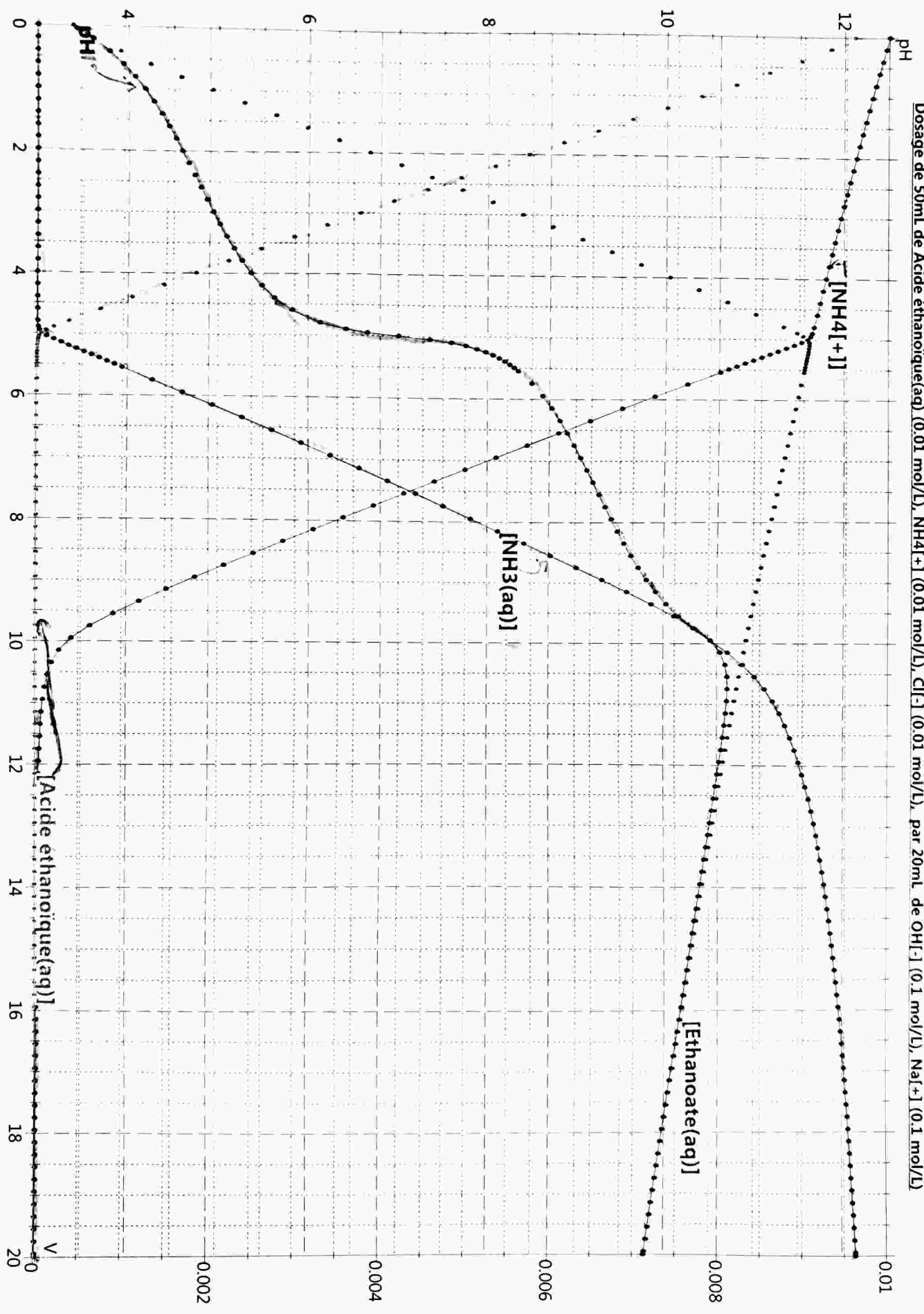
Dosage de 20ml de Acide éthanoïque(aq) (0.01 mol/L), par 25ml de OH⁻] (0.01 mol/L), Na⁺] (0.01 mol/L)



Dosage de 50mL de $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0.01 mol/L), par 20mL de $\text{H}^+(\text{aq})$ (0.1 mol/L), $\text{Cl}^-(\text{aq})$ (0.1 mol/L)



Dosage de 50ml de Acide éthanoïque(aq) (0.01 mol/L, NH4+] (0.01 mol/L, Cl-] (0.01 mol/L, par 20ml de OH-] (0.1 mol/L, Na+] (0.1 mol/L)



Dosage de 50ml de Acide éthanoïque(aq) (0.01 mol/L), NH₄⁺ (0.01 mol/L), Cl⁻ (0.01 mol/L), par 20ml de OH⁻ (0.1 mol/L), Na⁺ (0.1 mol/L)

