



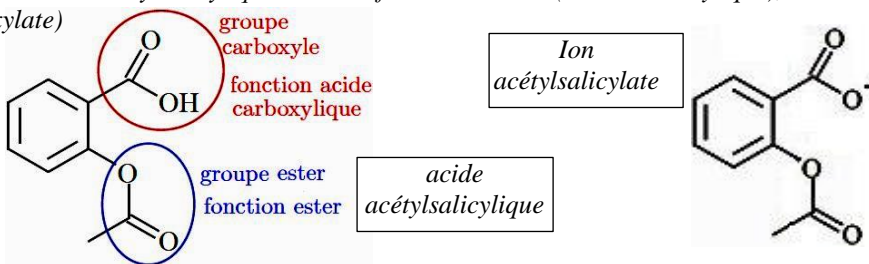
# T.P.10. Correction. DOSAGES PAR TITRAGE DIRECTS

## I. DOSAGE PH-METRIQUE DE L'ASPIRINE

### 1) L'aspirine :

Question 1 : Entourer et nommer, sur la formule topologique de l'acide acétylsalicylique ci-dessous les groupes fonctionnels. Donner la formule topologique de l'ion acétylsalicylate :

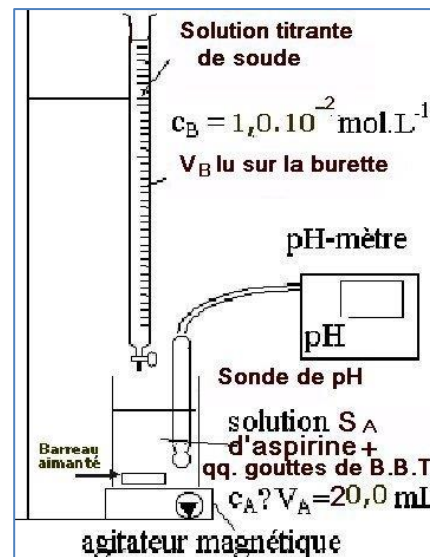
Comme l'acide acétylsalicylique est de la forme R-COOH (acide carboxylique), l'ion acétylsalicylate est de la forme RCOO<sup>-</sup> (ion carboxylate)



L'aspirine est l'acide du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate de  $pK_A = 3,7$ . Couple du type AH / A<sup>-</sup> (RCOOH / RCOO<sup>-</sup>) soit C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> / C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>

### 2) TITRAGE DE LA SOLUTION D'ASPIRINE

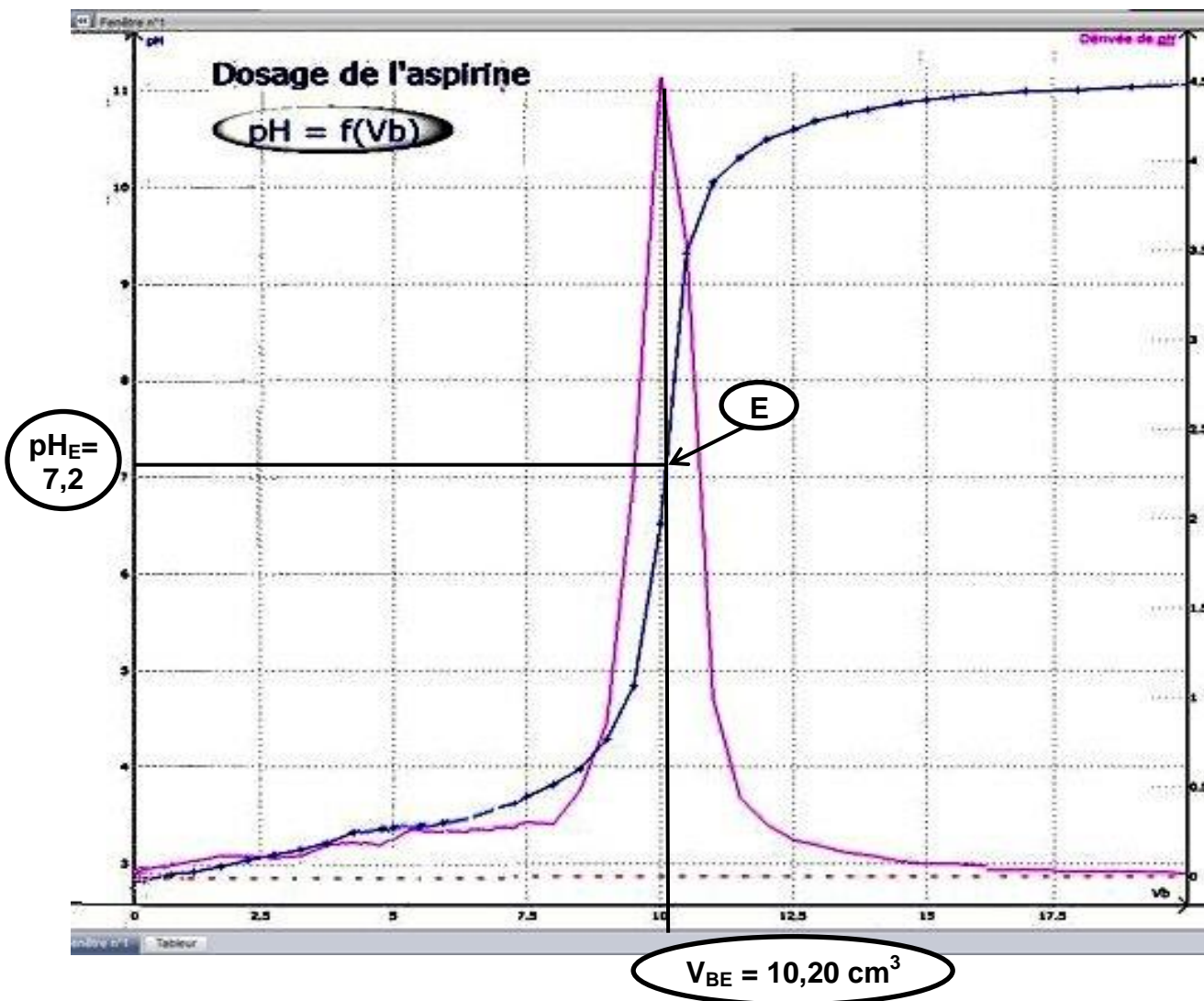
Question 2 : Faire un schéma annoté du dosage : voir ci-contre.



V <sub>b</sub> (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	5,0
pH	2.9	3,02	3.14	3.20	3.29	3.4	3.62	3,70	3.82	4.20	3.40

V <sub>b</sub> (mL)	6,0	7,0	8,0	9,0	9,2	9,4	9,60	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6	10,7	10,8	11,0	11,2
pH	3.62	3.70	3.80	4.20	4.52	5,02	5,60	6,03	6,57	7.34	7,80	8,60	9.42	9,80	10,00	10,32

V <sub>b</sub> (mL)	11,4	11,5	11,8	12,2	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
pH	10,42	10,52	10,51	10,65	10,94	11,05	11,05	11,22	11,32	11,35	11,42	11,47



$V_{BE} = 10,20 \text{ cm}^3$

**TP10. Correction. Dosage pH-métrique de l'aspirine (suite).**

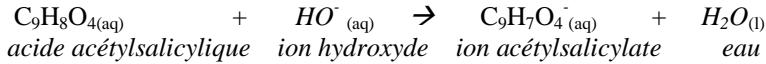
**Questions 3 :** Parmi les indicateurs colorés donnés dans le tableau, indiquez, en justifiant, lequel aurait pu contenir si vous aviez effectué un titrage colorimétrique.

Pour choisir un indicateur coloré acido-basique, il connaît le  $pH_E$ . C'est l'ordonnée du point équivalent E (qui appartient à la courbe  $pH=f(V_b)$ ). **L'ordonnée du point équivalent E est  $pH_E = 7,2$ . La zone de virage du B.B.T. (6,0-7,6) contient  $pH_E = 7,2$ . Cet indicateur coloré convient donc : il vire à la goutte près du jaune au bleu.**

Indicateur	Couleur		Zone de virage
	Couleur 1	Couleur 2	
Hélianthine	rouge	jaune	3,2 – 4,4
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
Rouge de méthyle	jaune	rouge	4,8 – 6,0
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Rouge de phénol	jaune	rouge	6,8 – 8,4
Phénolphthaleine	incolore	rose	8,2 – 10,0

**Questions 4 :**

• Écrire l'équation de la réaction support du titrage.



• Exploiter l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé.

**A l'équivalence :** réactifs titrant et titré sont totalement consommés et ont réagi dans les proportions stœchiométriques donnés par l'équation du titrage.

$$\frac{n(C_9H_8O_4) \text{ dans les } 20,0 \text{ mL}}{1} = \frac{n(HO^-) \text{ versés}}{1} \text{ soit } n(C_9H_8O_4) \text{ dans les } 20,0 \text{ mL} = C_B \cdot V_{BE}$$

$$n(C_9H_8O_4) \text{ dans les } 20,0 \text{ mL} = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 10,20 \cdot 10^{-3} = \underline{1,020 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Comme le comprimé avait été dissous dans une fiole de 500,0 mL, la quantité de matière d'acide acétylsalicylique est  $500/20=25$  fois plus grande.

Donc  $n_A(\text{acide acétylsalicylique})$  contenu dans un comprimé =  $\underline{1,020 \cdot 10^{-4} \times 25 = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol } C_9H_8O_4}$

• Calculer la masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé. Justifier le nom donné à ce médicament : « aspirine 500 ».

La masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé est donc :  $M_A(C_9H_8O_4) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

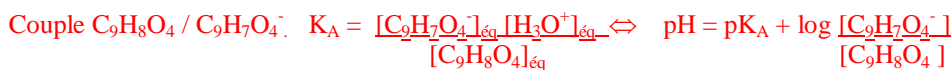
$$m_{exp} = n_A \cdot M_A \quad \text{A.N. : } m_{exp} = 2,55 \cdot 10^{-3} \times 180 = \underline{0,459 \text{ g} = 459 \text{ mg}} \quad m_{exp} = \underline{459 \text{ mg}}$$

• Calculer l'écart relatif.

L'étiquette indique : aspirine 500 soit 500 mg d'acide acétylsalicylique dans un comprimé.

Ecart relatif :  $\frac{|m_{étiquette} - m_{exp}|}{m_{étiquette}} \times 100 = \frac{500 - 459}{500} \times 100 = 8 \%$ . La différence vient certainement de la dissolution difficile de l'aspirine dans l'eau

• Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate puis l'expression du pH en fonction du  $pK_A$  du couple. Comment retrouver expérimentalement le  $pK_A$  du couple ? Justifier.



A la demi-équivalence c'est-à-dire pour  $V_B = \frac{V_{BE}}{2} = \frac{10,20}{2} = 5,10 \text{ mL}$ , on lit sur la courbe  $pH = f(V_b)$  un pH de  $= 3,5$ .

Cela correspond au  $pK_A$  expérimental du couple  $C_9H_8O_4 / C_9H_7O_4^-$ .

A la demi-équivalence : acide et base conjuguée sont en égale concentration soit  $[C_9H_8O_4]_{\text{restant}} = [C_9H_7O_4^-]_{\text{formé}}$ .

En effet, à la demi-équivalence :  $[C_9H_8O_4]_{\text{restant}} = [C_9H_7O_4^-]_{\text{formé}}$ , donc  $pH = pK_A + \log \frac{[C_9H_7O_4^-]}{[C_9H_8O_4]} = pK_A + \log 1 = pK_A$ .

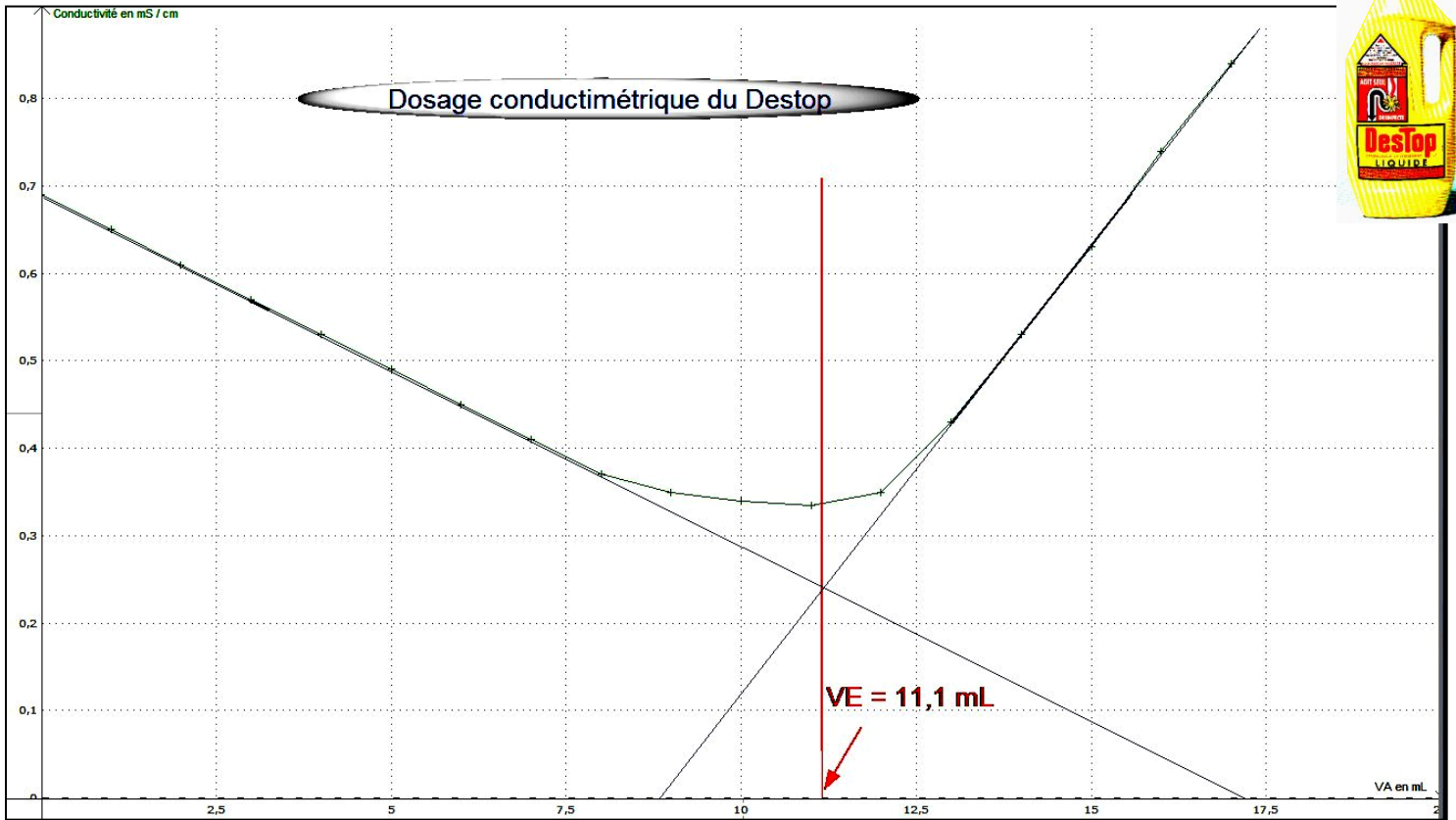
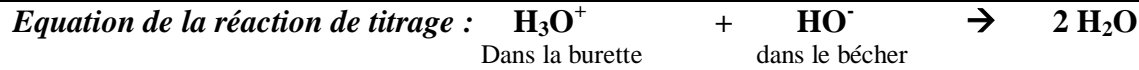
**Le pH à la demi-équivalence est égal au  $pK_A$  du couple  $C_9H_8O_4 / C_9H_7O_4^-$ .**

**II. TITRAGE CONDUCTIMÉTRIQUE D'UN DEBOUCHEUR POUR CANALISATION : LE DESTOP**

Des ions interviennent donc le dosage peut être suivi par conductimétrie.

Tracer le graphe  $\sigma = f(V_A)$ . Décrire l'allure du graphe. Tableau de mesures :

V (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\sigma$ (mS/cm)	0.69	0.65	0.61	0.57	0.53	0.49	0.45	0.41	0.37	0.35	0.34	0.335	0.35	0.43	0.53	0.63	0.74	0.84	0.94	1.04	1.15



La rupture de pente s'explique par les variations de concentrations des espèces ioniques.

**Au départ :** la conductivité est élevée, car, dans le bécher il y présence d'ions  $\text{HO}^-$  de conductivité molaire ionique particulièrement élevée et d'ions  $\text{Na}^+$  (le Destop contient de l'hydroxyde de sodium  $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ).

**Avant l'équivalence :**

Les ions  $\text{HO}^-$  disparaissent (en même temps que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  versés) pour former de l'eau (de conductivité nulle). Ils sont remplacés par des ions  $\text{Cl}^-$  (provenant de l'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  versé) de plus faible conductivité molaire ionique (la conductivité diminue avant l'équivalence).

**A l'équivalence :** la conductivité est la plus faible dans le bécher : présence uniquement d'ions  $\text{Na}^+$  et d'ions  $\text{Cl}^-$  de conductivité molaire ionique faibles et d'eau (de conductivité pratiquement nulle).

**Après l'équivalence :**

Tous les ions  $\text{HO}^-$  ayant totalement disparus, on ajoute en excès des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (de forte conductivité molaire ionique) et des ions  $\text{Cl}^-$ . (la conductivité augmente fortement après l'équivalence).

- Pourquoi a-t-on rajouté une « grande » quantité d'eau ?

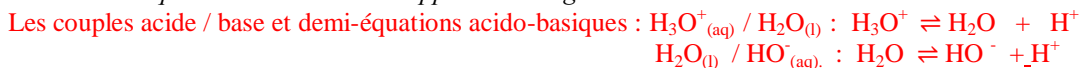
On a rajouté une grande quantité d'eau pour que la dilution due à l'ajout d'acide chlorhydrique soit négligée. Ainsi la concentration en ions  $\text{Na}^+$  reste constante.

• Cela va-t-il modifier le volume à l'équivalence ? Le volume équivalent n'est pas modifié par l'ajout d'eau. A l'équivalence intervient une relation entre quantités de matière. L'ajout d'eau ne change pas les quantités de matière.

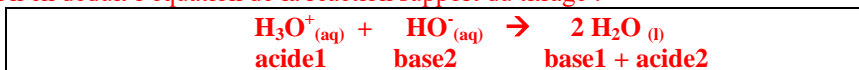
**4) EXPLOITATION DES RESULTATS**

Question 2 :

- Établir l'équation de la réaction support du titrage.



On en déduit l'équation de la réaction support du titrage :



- Exploiter l'équivalence pour déterminer la concentration des ions hydroxyde dans le destop commercial (solution  $S_0$ ).

– Réactif titrant : acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  dans la burette : à l'équivalence :  $n_{\text{E}}(\text{H}_3\text{O}^+) = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{E}}$

On a :  $C_{\text{A}} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Lecture graphique : On lit l'abscisse du point d'intersection des deux demi-droites On trouve expérimentalement t :  $V_{\text{E}} = 11,1 \text{ mL}$ .

– Réactif titré : solution de soude  $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  dans le bécher :  $V_{\text{B}} = 10,0 \text{ mL}$  :  $n_0(\text{HO}^-) = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}}$  avec  $C_{\text{B}}$  à déterminer.

A l'équivalence, réactifs titrant et titré ont été totalement consommés, il y a proportionnalité entre les quantités de matière de réactifs titré et titrant et les coefficients stœchiométriques.

$$\frac{n_{\text{E}}(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} = \frac{n_0(\text{HO}^-)}{1} \quad \text{soit} \quad C_{\text{A}} \cdot V_{\text{E}} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} \quad \text{soit} \quad C_{\text{B}} = \frac{C_{\text{A}} \cdot V_{\text{E}}}{V_{\text{B}}} \quad \text{A.N. : } C_{\text{B}} = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 11,1}{10,0} = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme la solution dosée avait été préalablement diluée 100 fois, on a  $C_0 = 100 \cdot C_{\text{B}} = 2,78 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $C_0 = 2,78 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
 $C_0$  est la concentration en NaOH du Destop commercial.

- En déduire le pourcentage massique en hydroxyde de sodium (masse de NaOH dans 100 g de solution commerciale de Destop).  
 Donnée : la masse molaire de NaOH est  $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On détermine la concentration massique c'est-à-dire la masse de soude présente dans 1 L de Destop commercial :

$$C_m = C_0 \cdot M_{\text{NaOH}} = 2,78 \times 40 = 111,2 \text{ g NaOH dans 1 L de Destop}$$

**Or l'étiquette du flacon indique une masse volumique de 1099 g.L<sup>-1</sup> : 1099 g est la masse d'un litre de Destop.**

Le pourcentage massique en hydroxyde de sodium (=masse d'hydroxyde de sodium dans 100 g de Destop est donc :

$$\% \text{ massique} = \frac{c_m}{\rho} \cdot 100 = \frac{111,2}{1099} \cdot 100 = 10,12 \%$$

- Calculer l'écart relatif par rapport à l'indication donnée par le fabricant.

Sur l'étiquette du fabricant, on lit 10 % en masse d'hydroxyde de sodium. Ecart relatif :

$$\frac{|\% \text{ du fabricant} - \% \text{ expérimental}|}{\% \text{ du fabricant}} \times 100 = \frac{|10,12 - 10|}{10} \times 100 = 1,2 \%$$

**Bonne correspondance entre la valeur expérimentale et l'indication de l'étiquette.**

Remarque : le destop commercial ne contient pas que de la soude, mais également de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (odeur caractéristique) et d'autres composés. Cela explique le fait qu'au voisinage de l'équivalence, le graphique présente un « arrondi » et non uniquement deux segments de droite.



