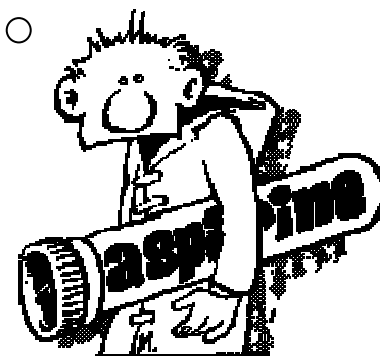
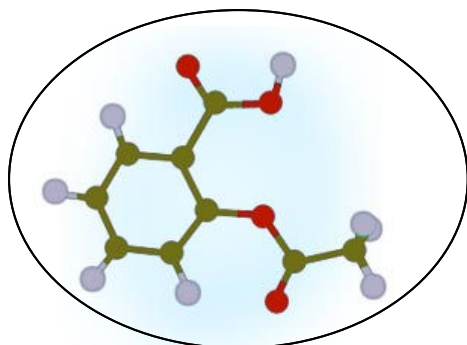


TP n°7



Titrages acido-basiques

Cette séance comporte deux parties.

Tout d'abord, on réalise le dosage de l'aspirine contenue dans un comprimé. Cette expérience a un double objectif :

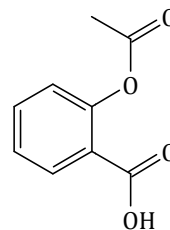
- mettre en œuvre les méthodes d'exploitation étudiées dans le TP-cours précédent pour obtenir la quantité d'aspirine dans le comprimé avec une **grande précision** ;
- interpréter les courbes conductimétriques et pH-métriques obtenues lors du dosage d'un acide faible « moyen » par une base forte ;

Ensuite, on utilise un simulateur de titrages acido-basiques (logiciel Simultit), ce qui permet d'obtenir les courbes théoriques d'un très grand nombre de titrages sans avoir à réaliser l'expérience à chaque fois... gain de temps précieux ! Le simulateur permet en outre de nous aider à mieux comprendre les phénomènes, car il peut calculer les courbes de répartition des couples acide/base mis en jeu.

I - Dosage de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine

Il vous est fourni une boîte de comprimés d'aspirine « 500 » non tamponnée : le but de l'expérience est de **vérifier par titrage acido-basique que chaque comprimé contient bien 500 mg d'aspirine**. On déterminera également le pK_a du couple acide acétylsalicylique / acétylsalicylate dans le solvant utilisé.

L'aspirine est le nom courant de l'acide acétylsalicylique, de formule :



Au vu de la structure de la molécule, repérer la fonction responsable de l'acidité de la molécule, écrire la base conjuguée et donner un ordre de grandeur du pK_a du couple.

I.1 Expérience

a) Préparation de la solution

N.B. Une solution suffit pour deux binômes.

- ❑ Écraser un comprimé d'aspirine « 500 » dans un mortier.
- ❑ Introduire la poudre avec un entonnoir dans une fiole jaugée de 200 mL. Ajouter environ 100 mL d'eau distillée et agiter pour dissoudre le maximum de poudre.
- ❑ Ajouter un peu d'éthanol, en l'utilisant pour rincer le mortier, le pilon et l'entonnoir afin de récupérer toute la poudre. Ajouter de l'éthanol en s'arrêtant un peu avant le trait de jauge puis agiter. *Remarque : il reste un peu d'excipient en suspension (aspect trouble) mais cela n'aura pas de conséquence pour le dosage.*
- ❑ Compléter au trait de jauge et agiter à nouveau.

b) Titrage

- ❑ Prélever avec grande précision $V_0 = 50,0$ mL de la solution précédemment préparée.
- ❑ Titrer avec une solution de soude de concentration $C = 0,0500$ mol·L⁻¹.

Le titrage sera suivi simultanément :

- par pH-métrie (*ne pas oublier d'étalonner le pH-mètre !*) ;
- par conductimétrie.

Indication : un dosage « rapide » effectué en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré a permis d'observer un virage de l'indicateur entre $V = 13$ et $V = 14$ mL de titrant ajouté.

I.2 Exploitation, compte-rendu

Q1) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage. Estimer la valeur de sa constante d'équilibre et conclure.

Q2) Établir la relation de titrage, c'est-à-dire le lien entre la concentration C_0 recherchée et le volume équivalent V_E que l'on va obtenir par l'exploitation des données.

a) Conductimétrie

Q3) Tracer à l'ordinateur la courbe de la conductivité corrigée des effets de la dilution : $\sigma \times (V_0 + V) = f(V)$. Effectuer les régressions linéaires dans les portions adéquates et commenter la qualité des corrélations.

Q4) Déterminer V_E par l'intersection des deux portions. Estimer l'incertitude δV_E .

Q5) En déduire la concentration C_0 de la solution d'aspirine et estimer l'incertitude.

b) pH-métrie, exploitation classique

Q6) Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ et déterminer V_E par la méthode de la dérivée. Estimer l'incertitude δV_E .

Q7) En déduire la concentration C_0 de la solution d'aspirine et estimer l'incertitude.

Q8) On rappelle qu'avec un tel titrage on obtient $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi-équivalence avec une précision convenable. Quelle valeur de $\text{p}K_a$ obtenez-vous pour l'acide acétylsalicylique ?

Q9) D'après le pH approximatif au milieu du saut, diriez-vous que la solution est acide, neutre ou basique à l'équivalence ?

c) pH-métrie, exploitation de Gran

Dans la partie interprétation, on établira que la droite de Gran pour l'acide faible a pour expression $hV = K_a V_E - K_a V$. Cette expression n'est valable que dans le cadre de l'approximation d'Henderson. Celle-ci est moins bonne au voisinage de $V = 0$ ou de $V = V_E$: en tenir compte pour les points limites utilisés pour la régression linéaire.

Q10) Tracer la courbe de Gran $10^{-\text{pH}} \times V = f(V)$; commenter la qualité de la régression.

Q11) Tracer la courbe de Gran correspondant à l'accumulation du titrant (ions HO^-), c'est-à-dire la courbe $10^{\text{pH}-14} \times (V_0 + V) = f(V)$; commenter la qualité de la régression.

Q12) Déterminer V_E par l'intersection des droites de Gran avec l'axe des abscisses. Estimer l'incertitude δV_E .

Q13) En déduire la concentration C_0 de la solution d'aspirine et estimer l'incertitude.

Q14) En utilisant le coefficient directeur de la droite de Gran de l'acide faible, proposer une valeur expérimentale de $\text{p}K_a$ et la comparer avec celle obtenue à la question Q8).

d) Indicateur coloré

Q15) Placer la zone de virage de la phénolphtaléine (rappel : entre $\text{pH} = 8,0$ et $9,9$) sur la courbe $\text{pH} = f(V)$ tracée en Q6), en rappelant les couleurs de cet indicateur dans les différents domaines. Justifier le choix de cet indicateur pour ce titrage, en relation avec la question Q9).

e) Conclusion

Q16) Rassembler toutes les valeurs de C_0 obtenues et leurs incertitudes. Commenter, conclure. *Une confrontation de vos résultats avec ceux du binôme ayant travaillé avec la même solution serait bienvenue.*

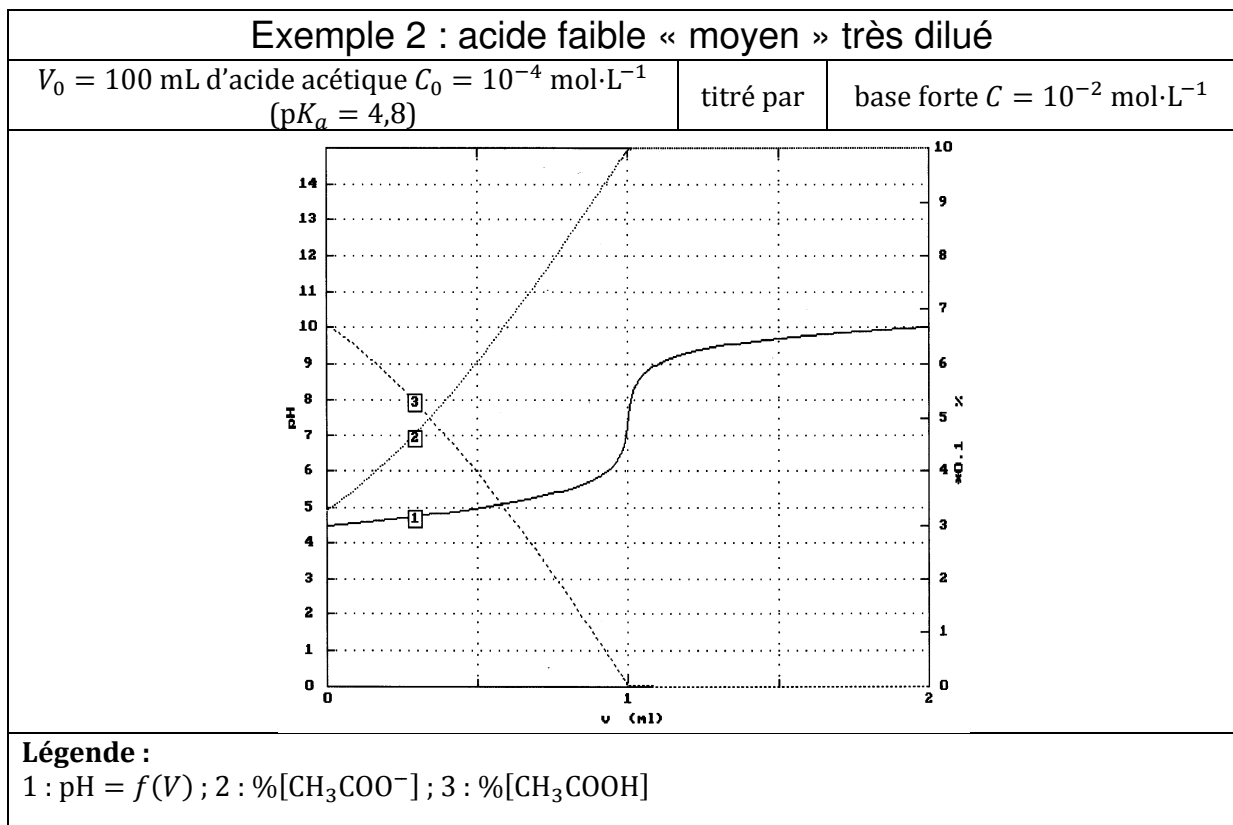
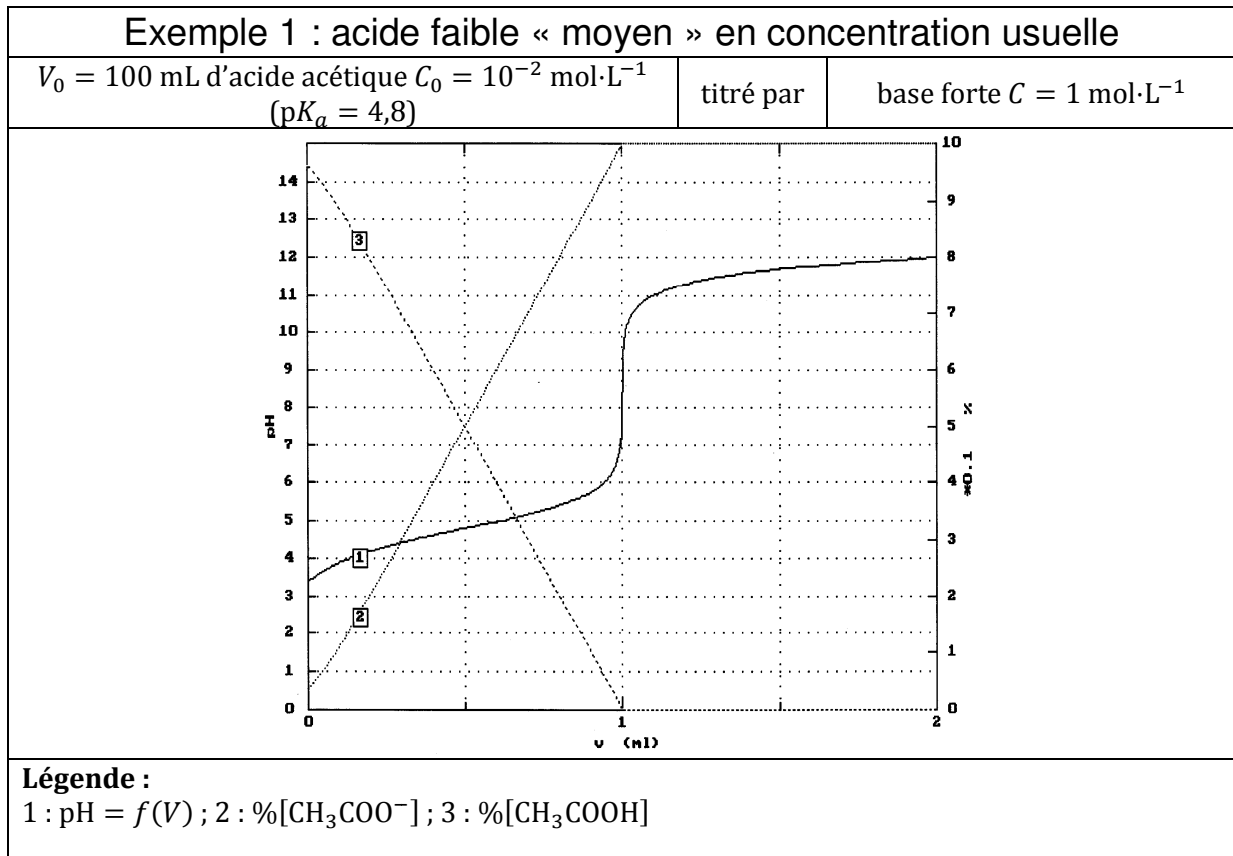
Q17) En déduire la masse d'acétylsalicylique contenue dans le comprimé d'aspirine étudié. Confirmez-vous l'indication « 500 mg » figurant sur la boîte ?..

1.3 Interprétation

Dans cette partie, on utilisera la valeur trouvée expérimentalement pour C_0 et $\text{p}K_a$ pour réaliser la simulation informatique du titrage suivi par pH-métrie. On la comparera à la courbe expérimentale, puis on réalisera une interprétation théorique complète.

II - Titrages d'acides faibles, de bases faibles, de mélanges d'acides ou de bases... étude par simulations informatiques

II.1 Influence de la force et de la concentration de l'acide faible (ou de la base faible)

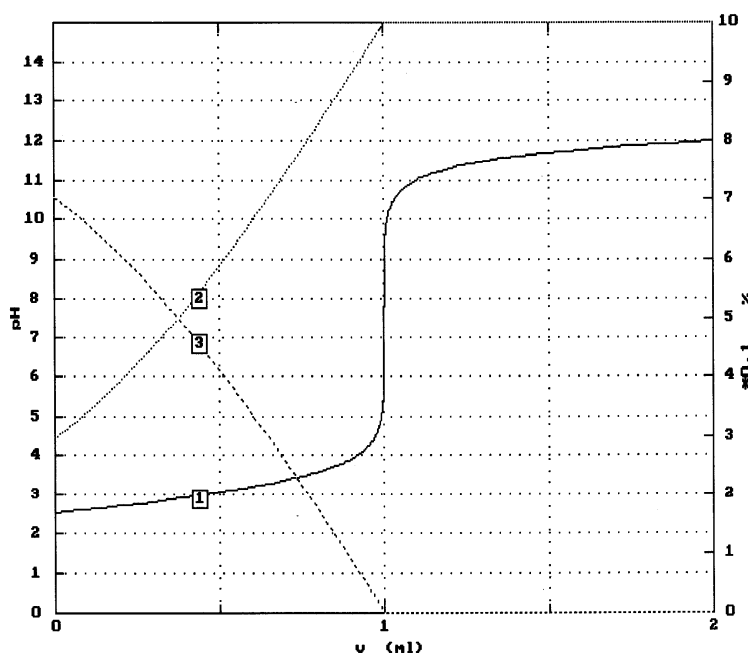


Exemple 3 : acide faible « assez fort » en concentration usuelle

$V_0 = 100 \text{ mL}$ d'acide chloroacétique
 $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($pK_a = 2,9$)

titré par

base forte $C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Légende :

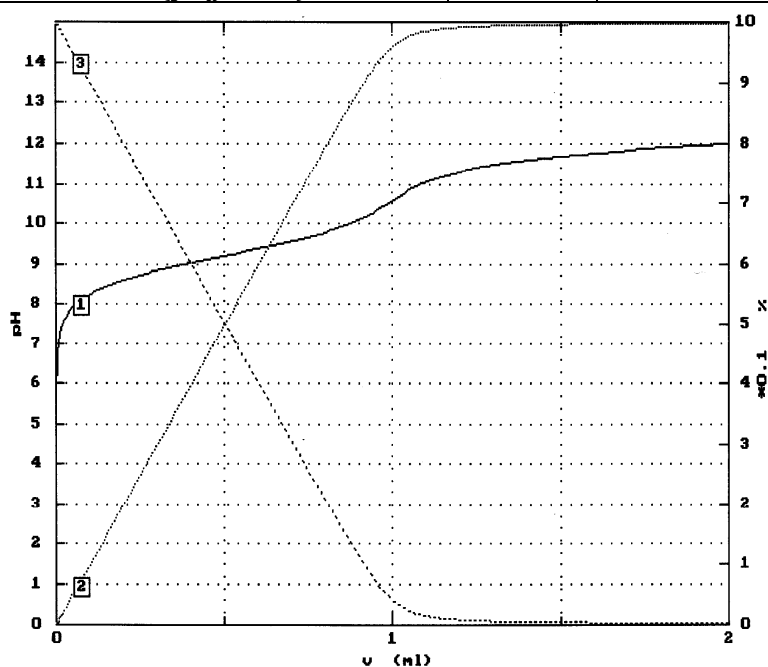
1 : $\text{pH} = f(V)$; 2 : $\%[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]$; 3 : $\%[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]$

Exemple 4 : acide faible « très faible » en concentration usuelle

$V_0 = 100 \text{ mL}$ de chlorure d'ammonium (NH_4^+)
 $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($pK_a = 9,2$)

titré par

base forte $C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Légende :

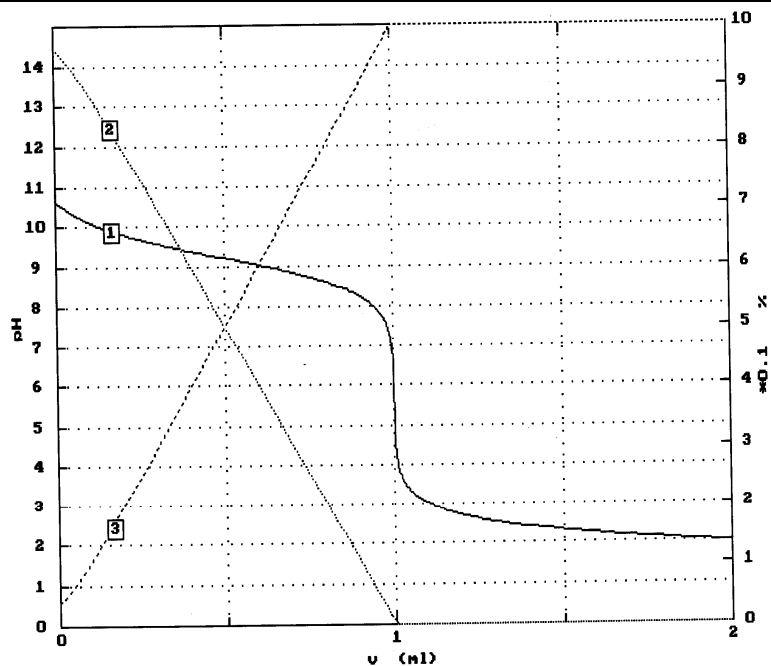
1 : $\text{pH} = f(V)$; 2 : $\%[\text{NH}_3]$; 3 : $\%[\text{NH}_4^+]$

Exemple 5 : base faible « moyenne » en concentration usuelle

$V_0 = 100 \text{ mL}$ d'ammoniac $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
($pK_a = 9,2$)

titré par

acide fort $C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Légende :

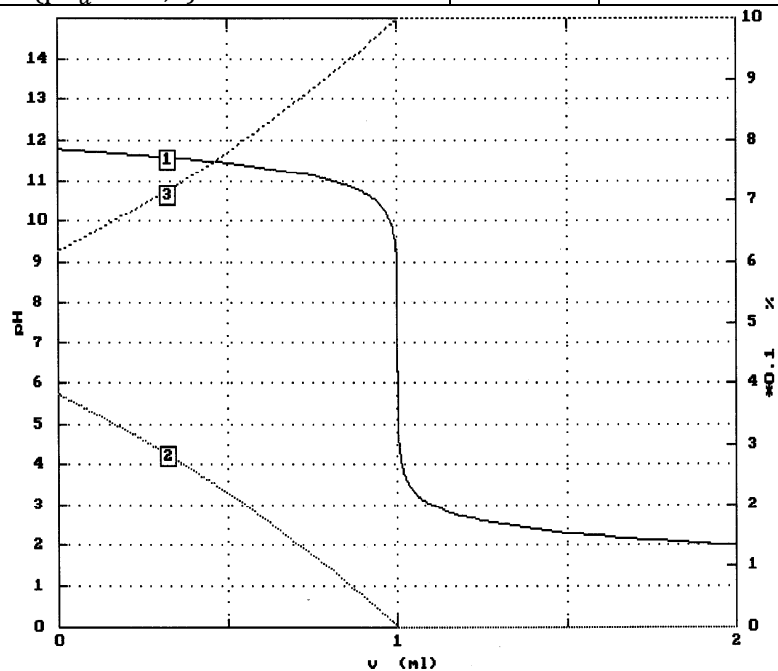
1 : $\text{pH} = f(V)$; 2 : $\%[\text{NH}_3]$; 3 : $\%[\text{NH}_4^+]$

Exemple 6 : base faible « assez forte » en concentration usuelle

$V_0 = 100 \text{ mL}$ de base faible $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
($pK_a = 12,0$)

titré par

acide fort $C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Légende :

1 : $\text{pH} = f(V)$; 2 : $\%[\text{B}]$; 3 : $\%[\text{A}]$

II.2 Titrages de mélanges d'acides (ou de bases) : dosages simultanés ou successifs

