

## (2bis) Solution détaillée de l'exercice sur le dosage de l'acide éthanoïque

L'énoncé est rappelé avant chaque réponse

1-Rappeler la définition d'un acide et d'une base selon Brønsted.

- Un acide selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un proton  $H^+$   
Notation conventionnelle:  $AH = A^- + H^+$  ou  $AH^+ = A + H^+$
- Une base selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de recevoir un proton  $H^+$   
notation conventionnelle:  $B^- + H^+ = BH$  ou  $B + H^+ = BH^+$

2-Que signifie « doser une solution » ?

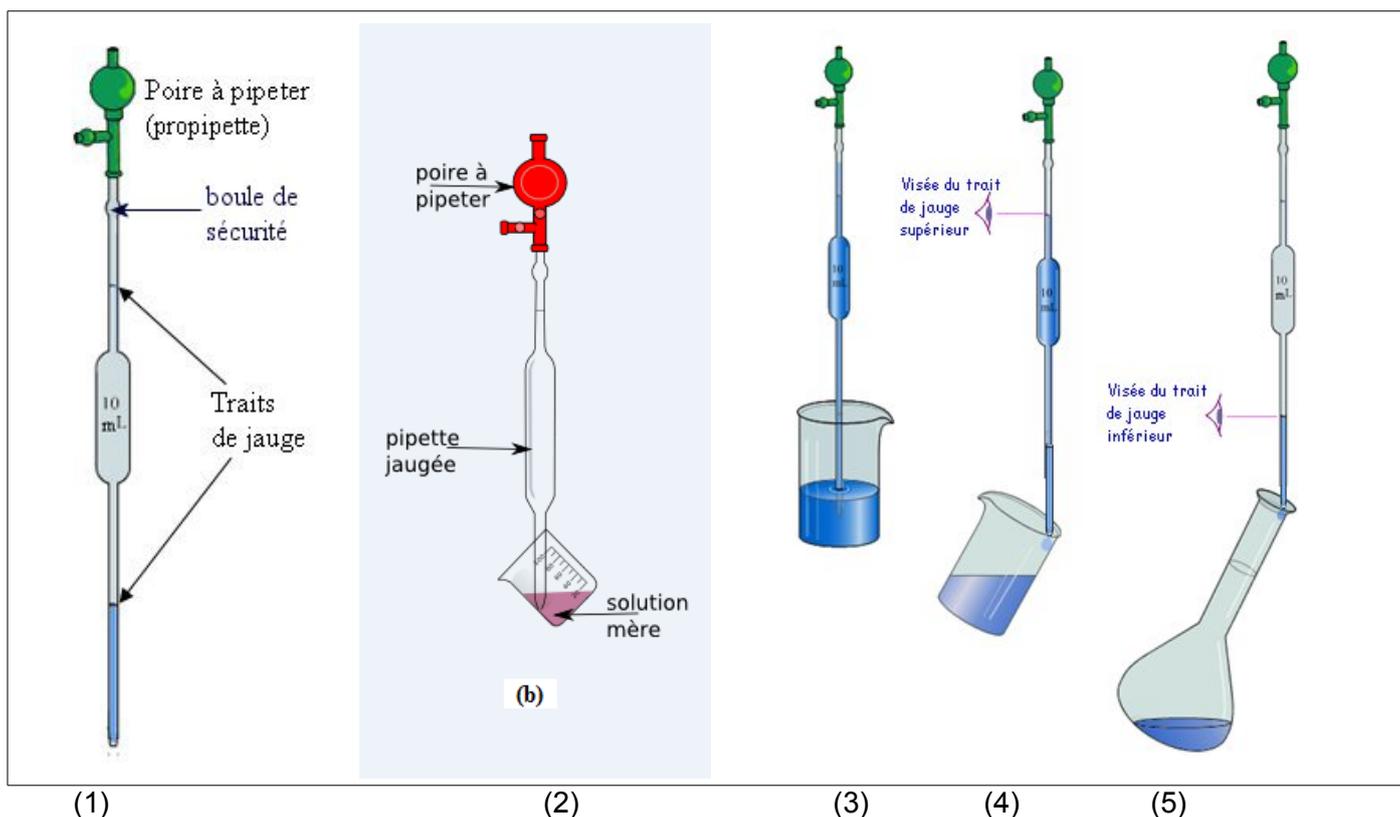
Doser une solution ou titrer une espèce chimique dans une solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans cette solution.

3-Présentation du matériel utilisé pour réaliser le dosage

Questions : quel est le rôle de l'agitateur magnétique, comment préparer les 20,0 mL de solution d'acide éthanoïque dans le bécher

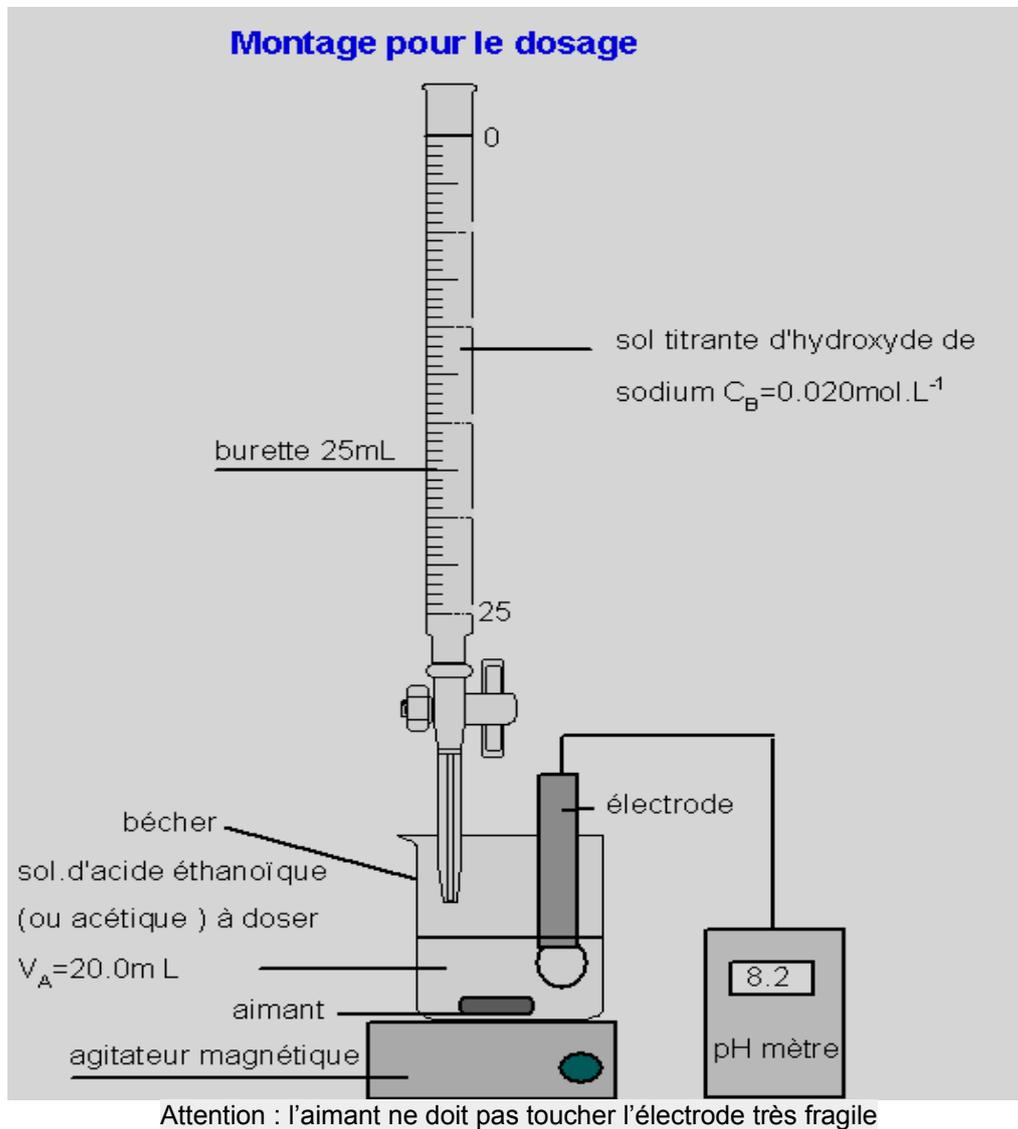
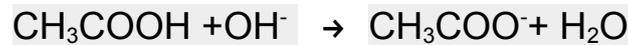
L'agitateur magnétique sert à à rendre toujours la solution homogène après versement de la soude, condition nécessaire pour effectuer une mesure du pH dans de bonnes conditions.

Pour préparer la solution d'acide éthanoïque, prélever un volume de 20,0mL (ou 2 fois 10mL) de la solution à doser avec une pipette jaugée. (1 ou 2). Pour cela, plonger l'extrémité de la pipette dans le liquide à doser, (3) tenir la pipette verticale et aspirer le liquide avec la poire jusqu'au trait de jauge supérieur en le visant horizontalement. Ensuite, placer l'extrémité de la pipette dans le bécher (4) puis refouler la solution jusqu'au trait de jauge inférieur (ou complètement en l'absence de trait). La pipette permet une mesure du volume à 0,1mL près. Le récipient (5) est une fiole permettant de réaliser une dilution.



Placer ensuite le bécher sur l'agitateur magnétique, préparer la burette chargée et immerger la sonde pH métrique dans le bécher en prenant garde de ne pas toucher l'aimant (voir schéma ci-dessous)

4-Le dosage (ou titrage) consiste à réaliser une transformation chimique entre l'acide à doser et une solution titrée de soude de concentration connue :  $C_B=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On notera  $C_A$ , la concentration de l'acide cherchée. Écrire l'équation de la transformation chimique de dosage

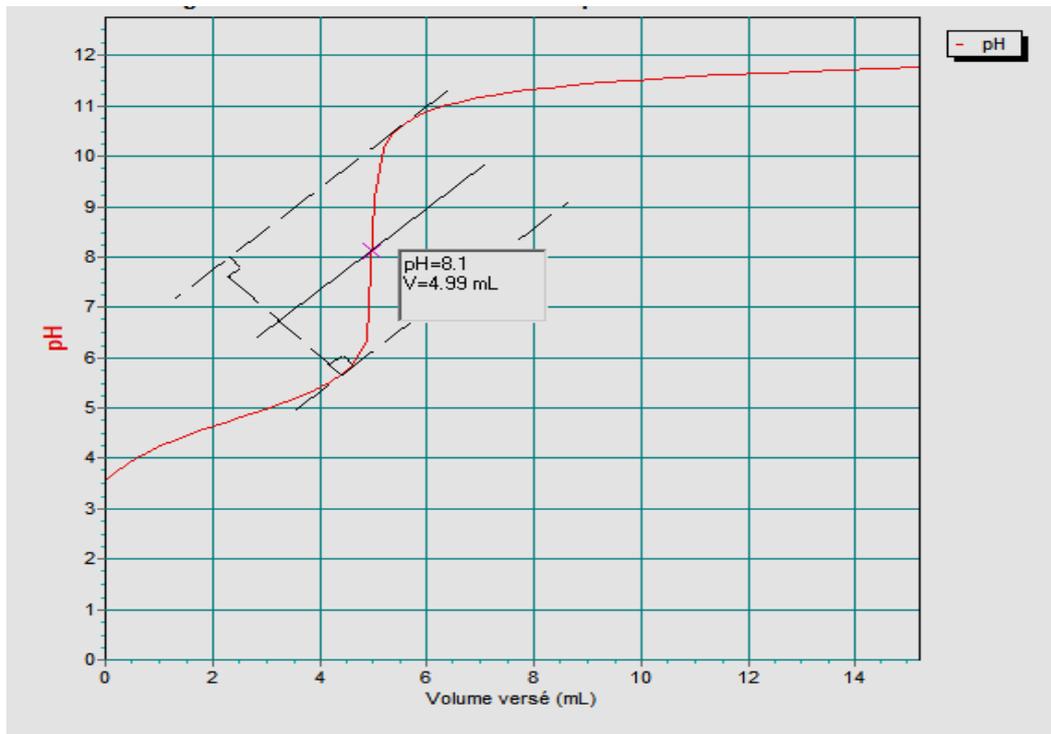


5-Le pH mètre permet de suivre l'évolution du pH au cours de la réaction. Cette évolution est représentée sur le graphe ci-dessous .

a- Après avoir versé un certain volume de soude le pH augmente brutalement, comment nomme-t-on cette phase caractéristique observée lors d'un dosage ? Proposer une méthode pour déterminer les coordonnées du point de la courbe E ( $V_{BE}$ ,  $pH_E$ ) où la pente de la courbe est maximum.

Cette phase se nomme « saut de pH ». Pour déterminer les coordonnées du point de la courbe E appelé point d'équivalence, on peut utiliser la méthode graphique des tangentes ou la méthode la dérivée .

Reprendre le graphe de l'énoncé et tracer 2 tangentes parallèles, l'une avant et l'autre après le saut de pH. Tracer ensuite la médiane intermédiaire parallèle aux tangentes. L'intersection de cette médiane avec le graphe donne le point d'équivalence noté souvent E. Noter les coordonnées de ce point sur le graphe.



b- Écrire la relation entre la quantité d'acide initial et la quantité de soude versée au point E et en déduire la concentration initiale  $C_A$  de l'acide éthanóique.

Au point équivalent,  $n_{\text{acide initial}} = n_{\text{soude versée}}$  donc  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$  d'où la relation :

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A}$$

Application numérique :

$$C_A = \frac{0,02 \times 5}{20} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

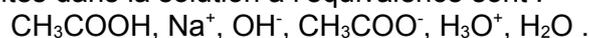
6-L'acide éthanóique est-il fort ou faible? Justifier cette réponse par un calcul et comparer le résultat avec la valeur lue sur le graphique

L'acide éthanóique est un acide faible, En effet, si l'acide était fort on aurait  $\text{pH} = -\log C_A$  avec  $C_A = 0,005 \text{ mol/L}$  et  $\text{pH} = -\log 0,005 = 2,3$ ; la valeur du  $\text{pH} = 3,4$  est supérieure à 2,3

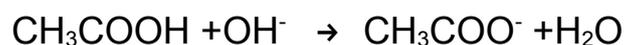
7-Un élève dit : « A l'équivalence acido-basique, tout l'acide a disparu avec la base, et donc la solution est neutre ( $\text{pH}_E=7$ ) ». Cette affirmation est-elle entièrement juste ? Justifier votre point de vue à partir du graphe et en précisant le caractère acide ou basique des espèces chimiques alors présentes.

Cette affirmation est fausse.

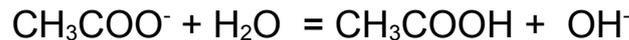
Les espèces chimiques présentes dans la solution à l'équivalence sont :



Équation bilan de la réaction :



La réaction est totale . A l'équivalence on obtient une solution d'éthanoate de sodium (  $\text{Na}^+$  ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ) ,  $\text{Na}^+$  est indifférent vis-à-vis de l'eau mais  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  est une base faible et elle réagit avec l'eau selon la réaction :



(remarque :le signe « = » signifie « **équilibre chimique** » et remplace souvent la double flèche )

D'où excès de  $\text{OH}^-$  par rapport aux  $\text{H}_3\text{O}^+$  . Le milieu est basique :  $\text{pH}_E > 7$

La justification est sur le graphe :  **$\text{pH}_E = 8,1$**

8-Parmi les indicateurs colorés proposés: préciser celui qui est le mieux adapté à ce dosage en justifiant ce choix.

Le virage de la couleur est entre [  $\text{pK}_{\text{Ai}} - 1$  ;  $\text{pK}_{\text{Ai}} + 1$  ] de l'indicateur coloré. Le mieux adapté ici est le bleu de thymol puisque son virage de couleur est entre [ 8 ; 9,6 ] . La phénolphtaléine est souvent adoptée aussi.

9-Donner l'expression de la constante d'acidité du couple ( acide éthanoïque/éthanoate) et l'expression du  $\text{pK}_A$  en fonction du pH de la solution . A partir du graphe, donner la valeur du  $\text{pK}_A$  du couple en justifiant votre réponse.  
Constante d'acidité du couple :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$

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

soit, en prenant le logarithme de cette expression:

$$: \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

or à la demi-équivalence on a dosé la moitié de l'acide et il reste autant de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  que de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  formé ; autrement dit:  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

alors :  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log 1 = \text{pK}_A \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$  on extrapole la valeur du pH sur le graphique.

On y trouve :  $V_B = 5\text{mL}$  et  $\text{pH} = 4,8$  d'où  **$\text{pK}_A = 4,8$**

10- Le pH initial de la solution d'acide éthanoïque est donné par l'expression:  $\text{pH} = 1/2[\text{pK}_A - \log C_A]$  dans la mesure où sa concentration n'est pas trop faible (disons  $C_A > 10^{-3}$ ).  
Cette expression est-elle validée par le graphique?

$$\text{pH} = 1/2[\text{pK}_A - \log C_A] = 1/2( 4,8 - \log 0,005) = 3,5$$

sur le graphique  $\text{pH} = 3,5$  donc on peut dire que cette expression est validée

**Démonstration :**

$$\text{Conservation de matière: } C_A = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{sol}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{sol}}$$

Remarques importantes:

$C_A$  désigne la quantité d'acide **introduite** dans l'eau par litre sans préjugé d'une réaction possible de l'acide avec l'eau .

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{sol}}$  désigne la concentration en acide non dissocié dans l'eau .

**Il ne faut pas confondre les deux grandeurs !**

Mais si l'on considère que la réaction est très limitée :

$$C_A \simeq [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{sol}}$$

(Cela revient à écrire que l'acide n'est pratiquement pas dissocié pour cette concentration  $C_A$ )

L'électroneutralité de la solution acide permet d'écrire :



l'expression du  $\text{pK}_A$  devient :

$$\text{pH} \approx \text{pK}_A + \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_A} \quad \text{soit :} \quad \text{pH} \approx \text{pK}_A + \log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log c_A = \text{pK}_A - \text{pH} - \log c_A$$

$$\text{d'où :} \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log c_A)$$

si l'acide est très peu dissocié

### Annexe : méthode de la dérivée tracée avec le logiciel DosA

**Utilisation du logiciel** , Ouvrir « dosA » et définir le système/acide acétique/ion acétate

Introduire les données : «  $C_A=0,005\text{mol/L}$  ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) ;  $V_A=20\text{mL}$  ;  $C_B=0,02\text{mol/L}$  », et «  $V_{B\text{max}}=15\text{mL}$  , titrage par  $\text{HO}^-$  »OK. Puis « Simulation/calculer » et on obtient la courbe . Ensuite, compléter la courbe en traçant les tangentes parallèles et la fonction dérivée . En cliquant sur le point d'intersection de la médiane avec la courbe de pH , on obtient les coordonnées du point E qui s'affichent :  $\text{pH}_E=8,1$  ;  $V_{BE} = 5\text{mL}$ .

