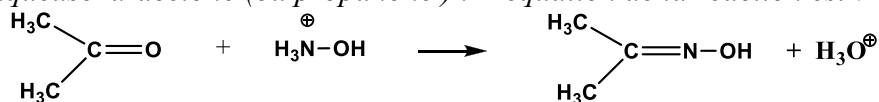


Q11

La réaction de l'hydroxylamine NH_2OH ou du chlorure d'hydroxylammonium NH_3OHCl (choisi pour des raisons de stabilité) sur les dérivés carbonyles conduit à une oxime. Cette réaction est mise à profit pour doser une solution aqueuse d'acétone (ou propanone). L'équation de la réaction est :



Le but étant de doser l'acétone, il faut que celle-ci soit introduite en défaut par rapport à l'hydroxylammonium.

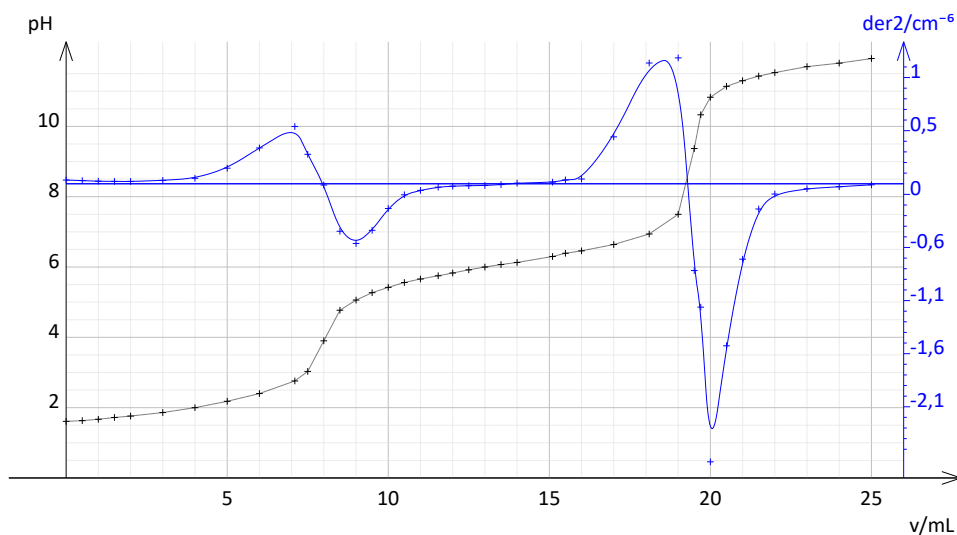
⇒ Le mélange final contient alors H_3O^+ et l'excès de NH_3OH^+ .

Allure de la courbe :

courbe croissante (par addition de base forte HO^- , le pH augmente !!)
2 sauts de pH



Exemple de courbe obtenue :



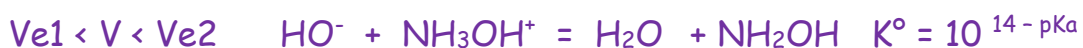
Démarche permettant de déterminer la concentration de la solution aqueuse d'acétone

① Détermination des deux volumes équivalents : on utilise la dérivée seconde pour une précision optimale .

Pour l'échantillon dosé , on a $V_{e1} = 8,0 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 19,3 \text{ mL}$

② Interprétation : réactions se produisant lors de l'introduction de la solution de soude

Soit V le volume de solution de soude ajouté ,



(au vu de la courbe on a bien une réaction totale $\text{pKa} < 10$)

A partir de ces réactions , on écrit **les relations à l'équivalence** .

On note n_a le nombre d'acétone dans les 20 mL de la solution initiale

n le nombre de moles de NH_3OHCl correspondant à m

C la concentration de la solution aqueuse de soude

On fait l'hypothèse que la réaction est terminée au bout des 15 minutes d'agitation

$$n(\text{OH})_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{H}_3\text{O}^+) = n_a \quad C V_{e1} = n_a$$

$$n(\text{OH})_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{NH}_3\text{OH}^+ \text{ excès}) = n - n_a \quad C(V_{e2} - V_{e1}) = n - n_a$$

On en déduit $\underline{C V_{e2} = n}$

Connaissant n avec précision cette dernière relation permet de déterminer la concentration de la solution de soude

On peut alors déterminer n_a et finalement la concentration de la solution d'acétone

$$m = 0,3645 \text{ g} \text{ et pureté } > 99 \% \quad n = 0,3645 \cdot 0,99 / 69,49 = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$V_{e2} = 19,3 \text{ mL} \quad \underline{C = 0,27 \text{ molL}^{-1}}$$

$$n_a = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ et } C(\text{acétone}) = 2,15 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-3} = 0,108 \text{ molL}^{-1}$$

$$\underline{C = 0,108 \text{ molL}^{-1}}$$

Pour la valeur du pKa , on se place à la demi équivalence du deuxième dosage ,

$$V = (V_{e1} + V_{e2}) / 2 = 13,7 \text{ mL}$$

On lit sur la courbe : $\underline{\text{pH} = 6,0}$

Valeur tabulée : $\text{pKa} = 6,0$