

TP C 1

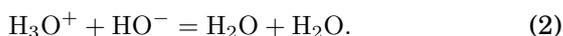
DOSAGES ACIDO-BASIQUES

Hugo SALOU
Noémie COMBEY *MPI**

L'objectif de ce TP est de réaliser des titrages acido-basique, par colorimétrie et suivi pH-métrique. Ces dosages permettent de déterminer la concentration d'acide acétique dans un vinaigre, et déterminer s'il a été frelaté.

I. Étude théorique

Lors de l'ajout de soude dans un vinaigre frelaté avec de l'acide chlorhydrique, deux réactions peuvent se produire :



Mais, la réaction (2) se réalisera avant la réaction (1) : le couple acido-basique $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ possède un $\text{p}K_a$ plus important que celui du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, comme le montre la figure ci-dessous.

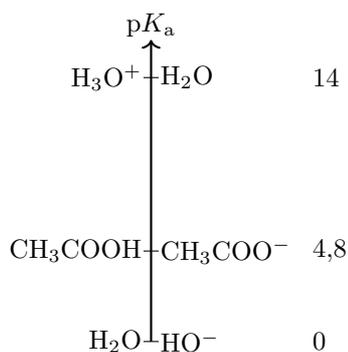


FIGURE 1 – $\text{p}K_a$ des différents couples acido-basiques $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

On dosera donc en premier l'acide chlorhydrique. Le suivi pH-métrique est donc bien adapté : l'acide chlorhydrique réagissant avec l'eau fait diminuer le pH. Mais, un titrage calorimétrique est également possible en choisissant un indicateur coloré adapté, afin de voir le changement du pH lors de l'ajout de soude. Dans cette situation, on cherche à détecter le moment où les réactions (1) et (2) ne se produisent plus. Autrement dit, on cherche l'instant où la solution titrée devient basique. Par exemple, la *phénolphtaléine* a pour zone de virage 8,2–10, ce qui en fait un bon indicateur pour cette réaction. Le *jaune d'alizarine* peut également fonctionner, mais il faudra changer davantage le pH avant qu'il s'active. Le titrage du vinaigre se réalisera selon le protocole suivant.

- On dilue d'un facteur 10 la solution de vinaigre. À l'aide d'une pipette jaugée, on me-

sure 5 mL de vinaigre, que l'on place dans une fiole jaugée de 50 mL. On ajoute, jusqu'au trait de jauge, de l'eau distillée en secouant régulièrement.

- On réalise un titrage rapide, avec suivi colorimétrique. On place dans un bêcher 10 mL de la solution diluée, à laquelle on ajoute la phénolphthaléine. On remplit une burette graduée de 50 mL de solution de soude. Tout en agitant le contenu du bêcher, on verse progressivement la solution de soude dans le bêcher. Lors du changement de couleur, on note le volume versé.
- On réalise un titrage, avec suivi pH-métrique. On prélève 10 mL de la solution diluée, que l'on place dans un bêcher. On ajoute 90 mL d'eau distillée afin que la sonde pH-métrique soit bien immergée. On rereplit la burette avec la solution de soude. On place la sonde pH-métrique (on étalonne préalablement le pH-mètre). On verse progressivement la solution de soude, et on note le pH de la solution dans *Regressi*. On augmente le nombre de mesures près du volume trouvé par titrage rapide.
- On trace la courbe dérivée, et on détermine l'abscisse du "pic" de la dérivée : le volume à l'équivalence $V_{\text{éq}}$.

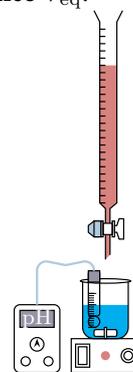


FIGURE 2 – Protocole de titrage pH-métrique du vinaigre

II. Étude expérimentale

II.A. Titrage colorimétrique

On réalise le titrage rapide du vinaigre A, comme décrit dans le protocole ci-avant, et on trouve un volume à l'équivalence

$$V'_{\text{éq}} \simeq 20 \text{ mL.}$$

À l'équivalence, l'égalité suivante est vérifiée :

$$\underbrace{[\text{HO}^-]}_{c_s} \cdot V'_{\text{éq}} = [\text{acides}] \cdot V_0.$$

On en déduit le nombre de moles d'acide n pour 100 g de vinaigre :

$$n = \frac{100 \text{ g}}{m_0} \cdot V_0 \cdot [\text{acides}] \cdot 10$$

où m_0 est la masse de la solution. Le facteur 10 apparaît due à la dilution au 1/10^{ème} du vinaigre. Or, $m_0/V_0 = \rho_0$ la masse volumique de la solution. Et, la densité du vinaigre A est connu, d'où $\rho_0 = d_A \cdot \rho_{\text{eau}}$. Ainsi, on a

$$n = \frac{100 \text{ g}}{\rho_{\text{eau}} \cdot d_A} \cdot \frac{c_s \cdot V'_{\text{éq}}}{V_0} \cdot 10.$$

La masse de n moles d'acides acétique est donnée par

$$m = n \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n \cdot (2M_C + 4M_H + 2M_O).$$

On réalise l'application numérique, et on trouve $m = 12 \text{ g}$. Le vinaigre A est donc à 12 %.

II.B. Titrage par suivi pH-métrique

On réalise le titrage pH-métrique, comme décrit dans le protocole ci-avant. On représente sur la figure ci-dessous la courbe pH en fonction du volume $V_{\text{versé}}$ versé.

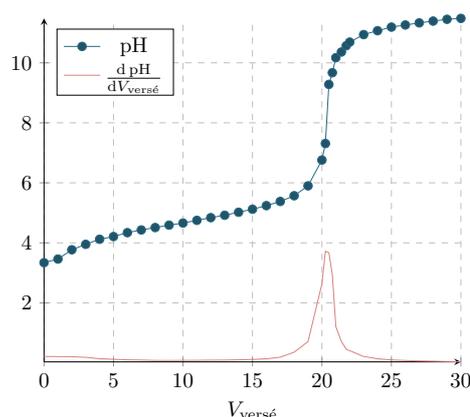


FIGURE 3 – Courbe de titrage du vinaigre A

Un autre groupe réalise un titrage sur le vinaigre B, la courbe obtenue est représentée sur la figure ci-dessous.

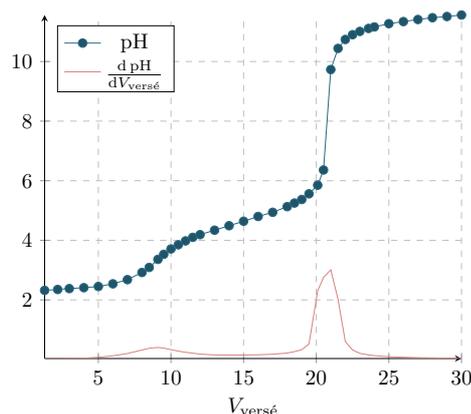


FIGURE 4 – Courbe de titrage du vinaigre B

Comparons ces deux courbes. Pour le vinaigre A, on ne remarque qu'une seule équivalence. Cependant, pour le vinaigre B, il semble y en avoir deux : une pour l'acide acétique, vers 20,8 mL, et une pour l'acide chlorhydrique, vers 9 mL. On en conclut que le vinaigre B est frelaté.

À l'équivalence 1 (équivalence de l'acide acétique), l'égalité suivante est vérifiée :

$$c_s \cdot (V_{\text{éq},1} - V_{\text{éq},2}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V_0 \cdot 10,$$

avec la dilution de facteur 10. Après application numérique, on détermine la concentration en acide acétique

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 10 \cdot c_s \cdot \frac{V_{\text{éq},1} - V_{\text{éq},2}}{V_0} \\ &= 1,18 \text{ mol/L.} \end{aligned}$$

Et, à l'équivalence 2 (équivalence de l'acide chlorhydrique), l'égalité suivante est vérifiée

$$c_s \cdot V_{\text{éq},2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_0 \cdot 10.$$

On en déduit la concentration en acide chlorhydrique du vinaigre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10c_s \cdot \frac{V_{\text{éq},2}}{V_0} = 0,90 \text{ mol/L.}$$

De la figure 3, on peut en déduire la valeur du pK_a de l'acide acétique : c'est la valeur du pH pour $V_{\text{versé}} = V_{\text{éq},1}/2$. Ainsi, on trouve

$$pK_a = 4,7.$$

II.C. Incertitudes de mesure

On résume les grandeurs, et leurs sources d'erreurs et incertitudes associées, dans la table ci-après. On a

$$c_a = \frac{V_{\text{éq}}}{V_0} \cdot c_s \cdot 10.$$

D'après la formule des incertitudes composées, on a

$$\frac{u(c_a)}{c_a} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2}.$$

Ainsi, pour le titrage colorimétrique, on trouve $u(c_a)/c_a = 0,03$. Et, pour le titrage pH-métrique, on trouve $u(c_a)/c_a = 0,01$. On en déduit les résultats des mesurages :

- pour le titrage colorimétrique

$$c_a = 2,00 \pm 0,06 \text{ mol/L},$$

- pour le titrage pH-métrique :

$$c_a = 2,08 \pm 0,03 \text{ mol/L}.$$

Pour la suite, on utilise la mesure du titrage pH-métrique pour déterminer le degré d'acidité. On a

$$\begin{aligned} m &= n \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ &= c_a \cdot \underbrace{\frac{100 \text{ g}}{\rho_{\text{eau}} \cdot d_A}}_{V_{100 \text{ g}}} \cdot 60 \end{aligned}$$

Les incertitude relative associée à m est $u(m)/m = u(c_a)/c_a$. Ainsi, on en déduit le degré d'acidité du vinaigre A :

$$m = 12,2 \pm 0,1 \text{ g}.$$

GRANDEUR	VALEUR MESURÉE	TYPE	SOURCE D'ERREUR	INCERTITUDE $u(x)$
Volume équivalent colorimétrique	$V'_{\text{éq}}$	B	<ul style="list-style-type: none"> • Jugement de l'expérimentateur • Fréquence des mesures (1 mL) 	$u(V'_{\text{éq}}) = 0,6 \text{ mL}$
Volume équivalent avec suivi pH-métrique	$V_{\text{éq},2}$	A	<ul style="list-style-type: none"> • Précision du pH-mètre • Précision de la verrerie 	$u(V_{\text{éq},2}) = 0,2 \text{ mL}$
Volume prélevé	V_0	B	<ul style="list-style-type: none"> • Précision de la verrerie 	$u(V_0) = 0,01 \text{ mL}$

TABLE 1 – Sources d'incertitudes sur les différents grandeurs