

Dosage d'un vinaigre par titrage pH-métrique et colorimétrique

- **But du TP :** Déterminer la concentration molaire en acide acétique d'un vinaigre en réalisant un titrage pH-métrique puis un titrage colorimétrique.

I- REFLEXION SUR LA FAÇON DE DOSER LE VINAIGRE

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanóique obtenue par oxydation de l'éthanol contenu dans les boissons alcoolisées. Le mot « vinaigre » vient d'ailleurs de la contraction des mots « vin » et « aigre » ...

Sur les bouteilles de vinaigre qu'on achète dans le commerce, il est mentionné le degré d'acidité du vinaigre. Par définition, le degré d'acidité d'un vinaigre est numériquement égal à la masse d'acide éthanóique présente dans 100 grammes de vinaigre.



- DONNEES :**
- Masses molaires atomiques : $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
 - Masse volumique du vinaigre : $\rho_{\text{vinaigre}} = 1050 \text{ g.L}^{-1}$
 - pK_A (CH₃COOH / CH₃COO⁻) : $pK_A = 4,76$

- 1- A l'aide des données précédentes, montrer que la concentration molaire en acide éthanóique dans le vinaigre dont l'étiquette est reproduite ci-contre vaut $C_{\text{théorique}} = 1,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

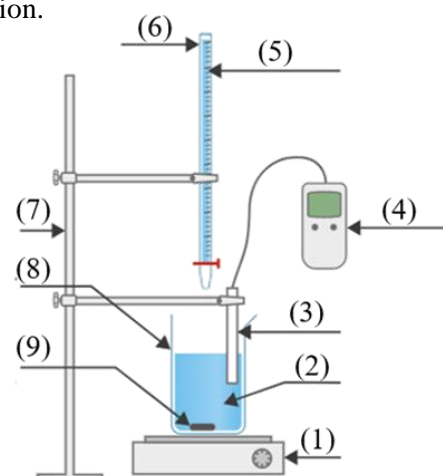
Pour réaliser le titrage de l'acide éthanóique présent dans le vinaigre, on diluera préalablement 10 fois celui-ci. On dosera alors un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 ainsi obtenue par une solution titrante d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{HO}^-_{(aq)}$) à la concentration molaire $C_B = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 2- On dispose de différents béchers, de pipettes de 5,0 mL / 10,0 mL / 20,0 mL et d'une fiole jaugée de 100,0 mL. Rédigez un protocole expérimental précis permettant de procéder à la dilution.

☞ En prenant les précautions d'usage, procéder à la dilution de la solution selon le protocole ci-dessus.

☞ Relever la tolérance de chaque instrument de verrerie utilisé pour réaliser cette dilution :

- 3- Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage et vérifier son caractère total.
- 4- Le schéma du montage expérimental qui permettra de réaliser le titrage est représenté ci-contre. Le légènder en précisant notamment le nom des solutions et des volumes utilisés lorsqu'ils sont connus.



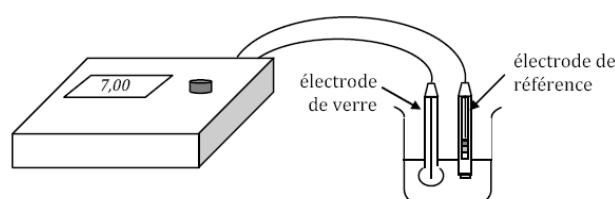
II- TITRAGE PH-METRIQUE

1) Le matériel utilisé

Le montage expérimental est le même que celui utilisé pour un titrage conductimétrique mis à part que le conductimètre est remplacé par un pH-mètre.

Principe du pH-mètre

Un pH-mètre indique le pH d'une solution en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans cette solution (c'est donc un voltmètre !) :



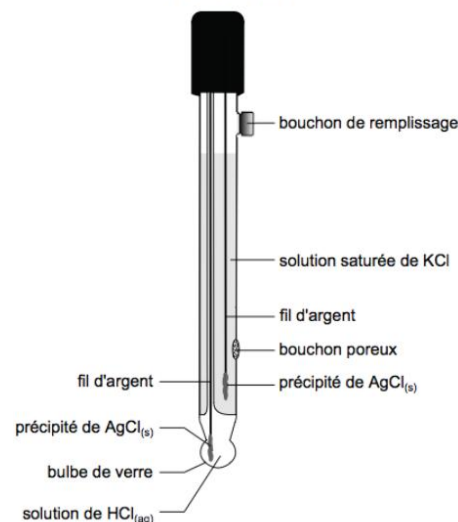
- une **électrode de référence** dont le potentiel E_{ref} est constant : par exemple, l'électrode au calomel saturé notée ECS ;
- une **électrode de verre** dont le potentiel E_{verre} varie en fonction du pH de la solution. Cette électrode est constituée par une sphère en verre de faible épaisseur, environ 10 μm : elle est donc **TRES FRAGILE** !

Dans la pratique, on utilise une seule électrode, dite **combinée**, dans laquelle sont réunies l'électrode de verre et l'électrode de référence (voir photo ci-contre). Ces deux électrodes (ou l'électrode combinée) sont(est) reliées(ée) au pH-mètre par un câble coaxial et mesure(nt) une différence de potentiel e qui est une fonction affine du pH :

$$e = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} = A + B \cdot \text{pH}$$

(A et B sont des coefficients qui dépendent de la température)

électrode de verre combinée



Mesures de pH

a. Etalonnage du pH-mètre

Avant d'utiliser le pH-mètre, on l'étalonne avec 2 solutions tampon de pH connu : cela permet de déterminer les valeurs des 2 constantes **A** et **B** de la relation affine précédente. Le pH-mètre pourra alors directement convertir la différence de potentiel e qu'il mesure en pH.

Le pH des solutions tampons choisies doit être adapté à la gamme de pH étudiée : on choisit en général 7,0 et 4,0 si le pH-mètre doit servir à mesurer des pH plutôt acides, et 7,0 et 10 si le pH-mètre doit servir à mesurer des pH plutôt basiques.

b. Mesure

- ❶ Après rinçage et essuyage précautionneux de l'électrode combinée, la plonger dans la solution dont on désire mesurer le pH (s'il y a un agitateur magnétique, faire attention !!!)
- ❷ Agiter doucement la solution à l'aide d'un agitateur magnétique, et attendre la stabilisation du pH lu.
- ❸ A la fin des mesures, rincer l'électrode et la replacer dans sa solution de stockage.



➔ **Remarque** : L'électrode de verre doit être hydratée pour être sensible aux ions H_3O^+ . **Il faut donc la placer dans une solution aqueuse quand elle n'est pas utilisée** (un bécher d'eau distillée par exemple).

2) Le protocole expérimental

Avant de réaliser le titrage conductimétrique, il fallait rajouter un grand volume d'eau dans la solution titrée afin que le graphique représentant la conductivité en fonction du volume de solution titrante versé soit modélisable par deux droites. Mais pendant le titrage, il n'y avait pas de précautions particulières à prendre quant à la façon de verser la solution titrante, les mesures de conductivité étant relevées tous les mL.

Pour le titrage pH-métrique, il sera **inutile de rajouter un grand volume dans la solution titrée** avant de commencer ; on en rajoutera juste suffisamment pour que la sonde pH-métrique soit correctement immergée. En revanche, pendant le titrage, **il ne faudra pas systématiquement verser la solution titrante mL par mL** : autour de l'équivalence, qui sera marquée par un saut de pH, il faudra veiller à multiplier les points en versant des volumes de solution titrante les plus petits possibles, de l'ordre de 0,1 mL, voire moins (les burettes graduées dont vous disposez ont des graduations tous les 0,05 mL) ! Sans quoi l'équivalence ne sera pas repérable.

C'est pourquoi un dosage pH-métrique nécessite de procéder en deux temps :

- réaliser un **titrage RAPIDE** pour savoir approximativement pour quel volume de solution titrante versé se situe le volume équivalent ;
- réaliser un **titrage PRECIS** en relevant les valeurs de pH du mélange tous les mL de solution titrante versés sauf autour de l'équivalence où les relevés de pH devront être faits tous les 0,1 mL de solution titrante versés, voire moins.



➔ **Remarque** : Avec l'habitude, **on peut aussi directement procéder au titrage PRECIS** en observant attentivement comment évolue le pH du mélange réactionnel à chaque ajout de solution titrante : **il faut qu'à chaque ajout, la variation de pH soit inférieure à 0,30**. On adapte donc le volume solution titrante qu'on verse : on commence généralement par verser la solution titrante mL par mL, puis on réduit ce volume jusqu'à la goutte près ...


Préparation de la burette graduée :

- Placer la solution titrante dans la burette graduée préalablement conditionnée et faire le zéro en éliminant les éventuelles bulles d'air.
- Relever la tolérance de la burette : _____ ; ainsi que sa graduation : _____

Préparation du bécher :

- A l'aide du matériel disponible, prélever $V_1 = 20,0$ mL de la solution à doser puis les verser dans un bécher.
- Rajouter un barreau aimanté et disposer l'ensemble sur un agitateur magnétique.
- Relever la tolérance de la pipette jaugée ayant servi à prélever le volume V_1 : _____

☞ Préparation du pH-mètre :

- Chercher une électrode combinée sur la paillasse centrale (**ATTENTION** à son extrémité très fragile !).
- Fixer l'électrode sur un support porte-électrode puis la relier à la plateforme d'acquisition Latis-Pro.
- Démarrer le logiciel Latis-Pro : celui-ci détecte automatiquement la sonde pH-métrique et une boîte de dialogue « **pH** » s'ouvre.
- Etalonner la sonde pH-métrique en suivant les indications à l'écran (avant de tremper la sonde dans la première solution tampon, la rincer avec de l'eau distillée au-dessus d'un verre à pied et l'éponger délicatement avec du papier Joseph ; répéter ce procédé à chaque fois qu'on change de solution).
- Une fois l'étalonnage terminé, retirer l'électrode de la dernière solution tampon, la rincer à l'eau distillée puis la plonger dans le bécher de titrage.
- Ajuster le dispositif afin que le barreau aimanté ne touche pas l'électrode pH-métrique ; si besoin, surélever l'électrode et rajouter de l'eau distillée pour que la boule de verre soit correctement immergée.
- Dans la partie « **Acquisition** », sélectionner l'onglet « **Pas à Pas** » puis cocher la case « **Titration** » pour obtenir le volume de solution titrante en abscisse sur la Fenêtre 1.
- Cliquer sur l'icône  (en-dessous de « Exécuter ») pour commencer les mesures : une fenêtre « **Pas à pas** » apparaît, indiquant notamment la valeur du pH et celle du volume de solution titrante à verser.

☞ Le titrage PRECIS : Pour gagner du temps, nous allons ici directement réaliser le titrage PRECIS.

- Pour chaque point expérimental (jusqu'à $V_B = 20$ mL) :
 - Verser le volume V_B de solution titrante à l'aide de la burette (sauf pour le premier point où $V_B = 0$ mL) ;
 - Entrer la valeur de V_B au clavier ;
 - Cliquer sur le bouton « Acquérir » pour que le logiciel enregistre la mesure de pH.



➔ Le titrage sera effectué tous les millilitres, sauf autour de l'équivalence (entre 12 et 15 mL) où les versements s'effectueront tous les 0,20 mL, voire moins, afin d'avoir le maximum de points au niveau du saut de pH.

- Une fois le titrage terminé, fermer la fenêtre d'acquisition, rincer soigneusement la sonde pH-métrique, et la ranger sur la paillasse centrale.
- Faire une capture d'écran de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, la copier sur WORD puis l'imprimer après accord du professeur.

3) Exploitation des résultats expérimentaux

a/ Coordonnées du point équivalent

☞5- Sur la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, repérer le point équivalent ainsi que ses coordonnées V_{BE} et pH_E .

☞ Vérification sur Latis-Pro :

- Sur la fenêtre du graphique, faire un click droit puis cliquer sur « **Méthode des tangentes** ».
- Sans cliquer, positionner le curseur un peu avant ou un peu après le saut de pH. Quand trois droites apparaissent, cliquer gauche : une fenêtre apparaît avec la valeur de V_{BE} et de pH_E . Les relever ci-dessous :

$$V_{BE} = \underline{\hspace{2cm}} ; \text{pH}_E = \underline{\hspace{2cm}}$$

☞ Autre méthode avec la dérivée du pH :

- Sur la fenêtre du graphique, faire un click droit puis cliquer sur « **Terminer** ».
- Dans le menu « **Traitement** », choisir « **Calculs spécifiques** » puis « **Dérivée** ».
- Faire glisser « $\text{pH} = \text{fct}(V)$ » sur le compartiment « **Calcul d'une dérivée** » : il apparaît alors la courbe représentant $\frac{d(\text{pH})}{dV_B} = f(V_B)$.

☞6- Comment la courbe $\frac{d(\text{pH})}{dV_B} = f(V_B)$ permet-elle de retrouver la valeur de V_{BE} ?

b/ Concentration molaire C_0 en acide éthanóique dans le vinaigre

- ☞7- Déterminer la relation qui existe entre la concentration molaire C_1 en acide éthanóique dans le vinaigre dilué, le volume V_1 de solution S_1 dosée, la concentration molaire C_B de l'hydroxyde de sodium versé et le volume V_{BE} d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. En déduire la valeur de la concentration molaire C_1 .
- ☞8- En déduire la valeur C_0 de la concentration molaire en acide éthanóique dans le vinaigre pur.
- ☞9- Expliquer pourquoi il était nécessaire de diluer préalablement le vinaigre avant de procéder à son titrage.

c/ Incertitude $u(C_0)$ sur la concentration molaire en acide éthanóique dans le vinaigre

Suite aux différentes manipulations, la valeur de C_0 obtenue expérimentalement est assortie d'une incertitude $u(C_0)$ qui est reliée aux différentes incertitudes suivantes :

- # $u(C_B)$ = incertitude sur la concentration molaire de la solution titrante de concentration molaire $C_B = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$; on prendra $u(C_B) = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$.
- # $u(V_0)$ = incertitude sur le volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ prélevé à la pipette jaugée lors de la dilution du vinaigre ;
- # $u(V_{\text{fiolle}})$ = incertitude sur le volume $V_{\text{fiolle}} = 100,0 \text{ mL}$ de la fiole jaugée utilisée lors de la dilution du vinaigre ;
- # $u(V_1)$ = incertitude sur le volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution titré prélevé à la pipette jaugée ;
- # $u(V_{BE})$ = incertitude sur le volume $V_{BE} = \dots\dots\dots \text{ mL}$ estimé lors du titrage pH-métrique ;

10- Exprimer $u(V_0)$, $u(V_{\text{fiolle}})$ et de $u(V_1)$ en fonction des tolérances relevées pendant l'expérience. Faire les applications numériques et annoncer les résultats avec 3 chiffres significatifs.

11- En négligeant l'erreur commise par l'ordinateur quand il annonce la valeur de V_{BE} , on peut estimer que deux sources d'erreurs sont responsables de la valeur de $u(V_{BE})$: l'incertitude $u(V_{BE1})$ liée à l'erreur de lecture des graduations de la burette et l'incertitude $u(V_{BE2})$ liée à la tolérance de la burette. On a ainsi la relation :

$$u(V_{BE}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{\text{graduation burette}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\text{tolérance burette}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Calculer la valeur de $u(V_{BE})$ à l'aide des informations relevées sur la burette graduée pendant l'expérience. Faire l'application numérique et annoncer le résultat avec 3 chiffres significatifs.

12- A l'aide de la formule ci-dessous, déterminer la valeur de $u(C_0)$ puis celle de C_0 accompagnée de $u(C_0)$ avec un seul chiffre significatif.

$$u(C_0) = C_0 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{fiolle}})}{V_{\text{fiolle}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{BE})}{V_{BE}}\right)^2}$$

13- Calculer l'écart normalisé obtenu par rapport à la valeur théorique de la question 1-

d/ pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

14- Rappeler comment la courbe de titrage pH-métrique permet de déterminer la valeur du pK_A du couple acido-basique auquel appartient l'acide éthanóique. Retrouver alors sa valeur expérimentalement.

III- TITRAGE COLORIMÉTRIQUE

15- A l'aide du paragraphe I-2) du *TP de Chimie 06*, choisir parmi la liste d'indicateurs colorés celui qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage de façon colorimétrique puis, indiquer les couleurs qui seront successivement prises par le mélange réactionnel au cours du titrage.

Procéder alors au titrage colorimétrique de la solution S_1 d'acide éthanóique en suivant le protocole expérimental ci-dessous.

☞ Préparation de la burette graduée : Remplir de nouveau la burette graduée avec la solution titrante d'hydroxyde de sodium.

☞ Préparation du bécher :

- Prélever de nouveau $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution à doser puis les verser dans un bécher.
- Rajouter un barreau aimanté et disposer l'ensemble sur un agitateur magnétique.
- Rajouter quelques gouttes de l'indicateur coloré choisi dans le bécher de dosage.
- Placer un papier blanc sous le bécher pour mieux visualiser les changements de couleur.

Le volume équivalent étant déjà connu, un titrage RAPIDE n'est pas utile : on réalise tout de suite un titrage PRECIS.

☞ Réalisation du titrage PRECIS :

- Verser d'une traite la solution titrante jusqu'à $V_A \approx 12 \text{ mL}$.
- Trouver une position du robinet de la burette graduée pour que les gouttes tombent à raison d'une goutte toutes les 3-4 secondes et laisser couler ; mais ...
- ... fermer immédiatement le robinet dès que le mélange prend la couleur de la teinte sensible de l'indicateur coloré de façon persistante : le volume lu sur la burette est alors le volume équivalent ➔ $V_{BE} = \dots\dots\dots$

16- Reprendre les questions 7- et 8- pour déterminer une nouvelle valeur de la concentration molaire C_0 en acide éthanóique dans le vinaigre.