

Titration d'un vinaigre

Le vinaigre est généralement obtenu par oxydation du vin ou de boissons alcoolisées (il s'agit d'une oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque ou acide acétique CH_3COOH). On le caractérise par son degré d'acidité, défini comme le pourcentage massique d'acide acétique, équivalent à la quantité totale d'acide, c'est-à-dire d'acide acétique plus des autres acides présents. Certains acides forts, d'un prix de revient peu élevé, peuvent avoir été introduits frauduleusement dans un vinaigre pour en augmenter le degré d'acidité et donc le prix de vente. Un tel vinaigre est dit frelaté.

On dispose d'un vinaigre dont on souhaite savoir si il est frelaté.

Données - $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ g/mol}$ densité du vinaigre : 1,02

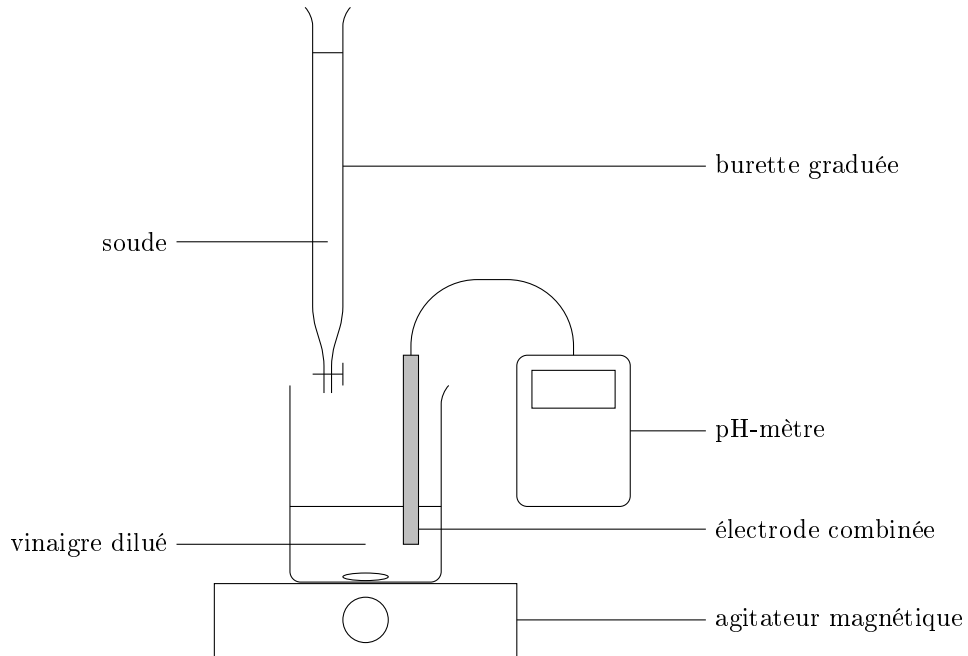
1. Rédiger un protocole pour diluer le vinaigre au dixième. Réaliser la dilution.
2. Faire un schéma du montage expérimental pour titrer $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de vinaigre dilué par une solution de soude de concentration $c_s = 0,10 \text{ mol/L}$, avec suivi pH-métrique. On pourra ajouter un peu d'eau distillée à la solution titrée, pour immerger l'électrode combinée.
3. Mettre en œuvre le protocole, en versant la soude 0,5 mL par 0,5 mL. En utilisant python, tracer les graphes $\text{pH}(V)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV}(V)$. On rappelle l'approximation :

$$\frac{d\text{pH}}{dV}(V_i) \simeq \frac{\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_{i-1}}{V_{i+1} - V_{i-1}}$$

4. Conclure si le vinaigre est frelaté. Déterminer la concentration du vinaigre en acide acétique c_0 et éventuellement en acide fort c'_0 .
5. Retrouver le $\text{p}K_a$ de l'acide acétique en utilisant le graphe $\text{pH}(V)$.
6. Calculer le degré d'acidité du vinaigre.
7. Estimer l'incertitude-type sur le volume versé à la seconde équivalence. En supposant que cette incertitude est prépondérante devant les autres sources d'incertitudes, en déduire l'incertitude-type sur le degré d'acidité du vinaigre.
8. Ce titrage aurait-il pu être suivi par conductimétrie? Prévoir l'évolution de la conductivité σ en fonction du volume versé V .

Titrage d'un vinaigre - Correction

- Prélever 10,0 mL de vinaigre avec une **pipette jaugée** et les introduire dans une **fiolle jaugée** de 100,0 mL.
— Compléter la fiolle jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
— Boucher et agiter.
-

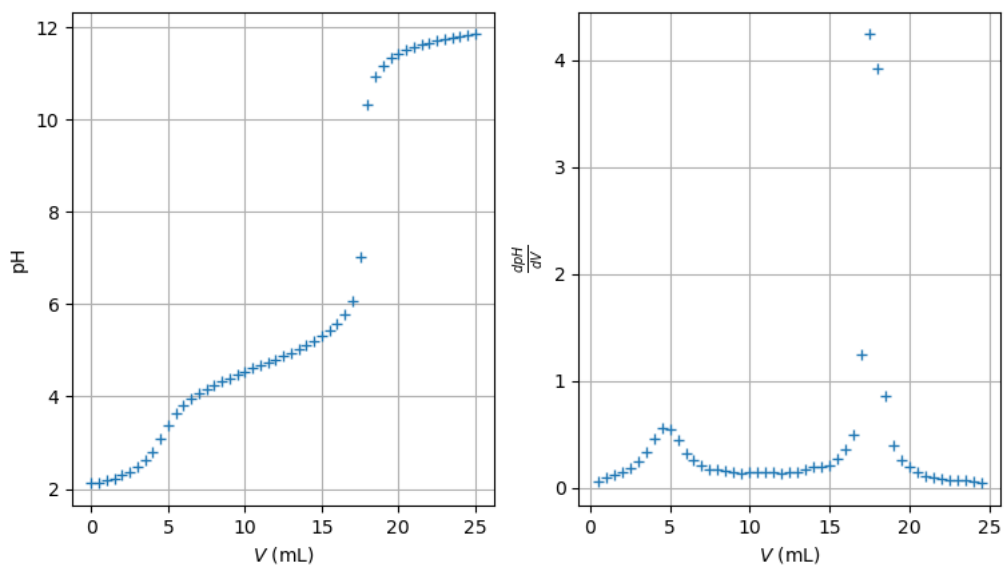


3. `import matplotlib.pyplot as plt`

```
V=[i*0.5 for i in range(51)] # mL
pH=[...]
```

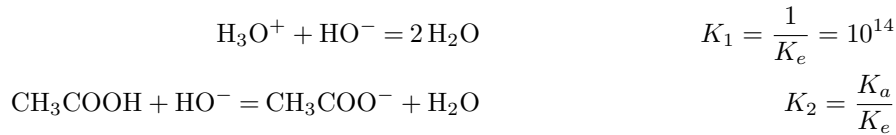
```
dpHdV=[(pH[i+1]-pH[i-1])/(V[i+1]-V[i-1]) for i in range(1,len(V)-1)]
```

```
plt.plot(V,pH,'+')
plt.plot(V[1:-1],dpHdV,'+')
```



On relève $V_{\text{éq}1} = 4,75$ mL et $V_{\text{éq}2} = 17,75$ mL

4. Il y a 2 équivalences donc le vinaigre contient 2 acides CH_3COOH et H_3O^+ (acide fort) : il est frelaté. Les réactions de titrage s'écrivent :



$K_1 > K_2$ donc la 1ère équivalence correspond à la 1ère réaction.

A la 1ère équivalence, on a : $n_{\text{H}_3\text{O}^+,i} = n_{\text{HO}^-, \text{verse}}$, soit $c'_1 V_1 = c_s V_{\text{éq1}}$ d'où $c'_1 = 0,0475 \text{ mol/L}$ la concentration du vinaigre dilué en acide fort.

La concentration du vinaigre en acide fort est $c'_0 = 10c'_1 = 0,475 \text{ mol/L}$.

A la 2ème équivalence, on a : $n_{\text{CH}_3\text{COOH},i} = n_{\text{HO}^-, \text{verse}}$ entre les 2 équivalences, soit $c_1 V_1 = c_s (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})$ d'où $c_1 = 0,13 \text{ mol/L}$, la concentration du vinaigre dilué en acide acétique.

La concentration du vinaigre en acide acétique est $c_0 = 10c_1 = 1,3 \text{ mol/L}$.

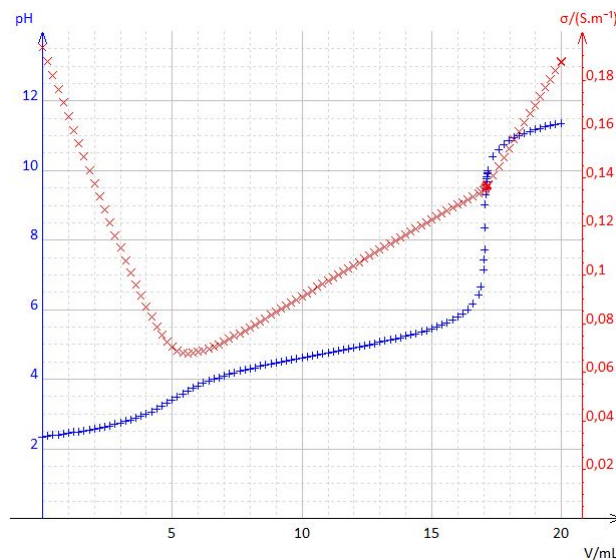
5. Au milieu des 2 équivalences ($V = \frac{V_{\text{éq1}} + V_{\text{éq2}}}{2}$), la moitié du CH_3COOH s'est transformée en CH_3COO^- , donc $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ d'où $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$.
6. La quantité totale d'acide (fort et faible) dans un volume V de vinaigre est $(c_0 + c'_0)V$. La masse d'acide acétique correspondante est $m_{\text{ac}} = (c_0 + c'_0)VM_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Le degré d'acidité ou pourcentage massique d'acide est $d_{\text{ac}} = \frac{m_{\text{ac}}}{m_{\text{vinaigre}}} = \frac{(c_0 + c'_0)VM_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{vinaigre}}} = \frac{(c_0 + c'_0)M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\rho_{\text{vinaigre}}} = 10\%$
7. On considère que la principale source d'incertitude sur $V_{\text{éq2}}$ est la lecture sur la courbe $\frac{d\text{pH}}{dV}(V)$. Comme les valeurs sont espacées de 0,5 mL, on est raisonnablement sûr que $V_{\text{éq2}}$ se trouve dans un intervalle de demi-étendue $\Delta = 0,25 \text{ mL}$, d'où $u(V_{\text{éq2}}) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} = 0,14 \text{ mL}$.

$V_{\text{éq2}}$ est proportionnel à la quantité totale d'acide, donc au degré d'acidité. En négligeant les autres incertitudes, on a : $\frac{u(d_{\text{ac}})}{d_{\text{ac}}} = \frac{u(V_{\text{éq2}})}{V_{\text{éq2}}}$, d'où $u(d_{\text{ac}}) = 0,082 \%$.

8. Les réactions de titrages font intervenir des ions, donc le titrage peut être suivi par conductimétrie.

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]$$

- Avant la 1ère équivalence ($V < V_{\text{éq1}}$), $n_{\text{H}_3\text{O}^+} \searrow$ et $n_{\text{Na}^+} \nearrow$, donc $\sigma \searrow$ légèrement ($\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$)
- Entre les 2 équivalences ($V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$), $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \nearrow$ et $n_{\text{Na}^+} \nearrow$, donc $\sigma \nearrow$
- Après la 2nde équivalence ($V > V_{\text{éq2}}$), $n_{\text{HO}^-} \nearrow$ et $n_{\text{Na}^+} \nearrow$, donc $\sigma \nearrow$ (la conductivité augmente plus vite après la 2nde équivalence car $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$)



Dosage de l'acide phosphorique d'un soda

L'acide phosphorique H_3PO_4 est utilisé dans le Coca-Cola comme régulateur de pH (E338). La législation limite à 0,60 g/L la concentration en acide phosphorique d'une boisson.

- $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,2$
- $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$
- $\text{p}K_a(\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$
- Masse molaire de l'acide phosphorique : $M = 98 \text{ g/mol}$

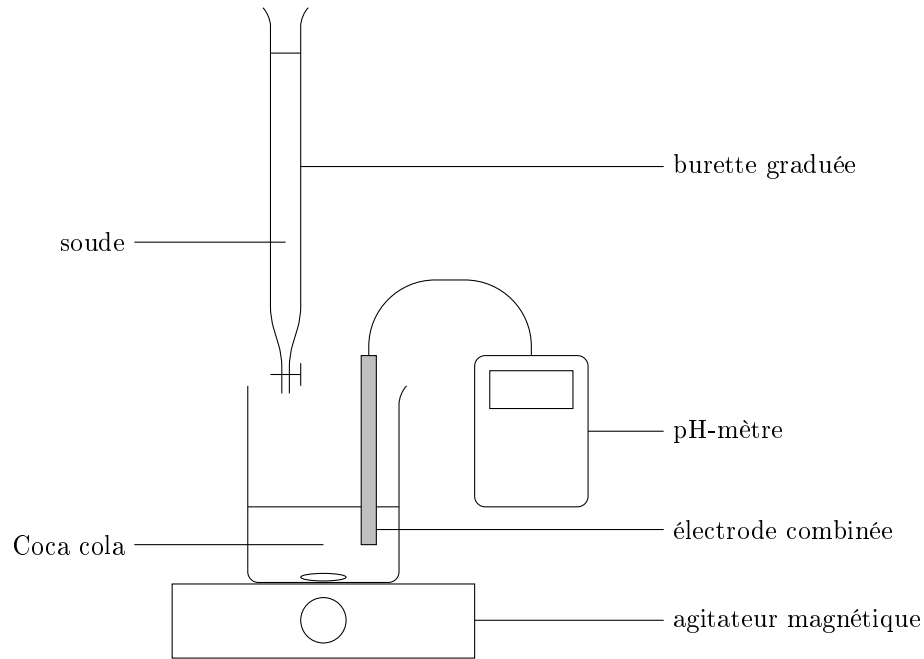
1. Réaliser le titrage de 25,0 mL de Coca-Cola dégazé par une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_B = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, avec suivi pH-métrique.
 - Faire un schéma légendé du montage.
 - En utilisant python, tracer le graphe du pH en fonction du volume de soude versé V_B .
 - Tracer le graphe de $\frac{\text{d}p\text{H}}{\text{d}V_B}$ en fonction de V_B .
2. Écrire les deux réactions de titrage. Calculer leurs constantes d'équilibre. Justifier que le titrage est successif.
3. En exploitant la première équivalence, déterminer la concentration c_A du Coca-Cola en acide phosphorique. Le Coca-Cola vérifie-t-il la législation ?
4. Quelle devrait être la valeur du second volume équivalent, si le coca-cola ne contenait que de l'acide phosphorique ?

Bien que dégazé, le Coca-Cola contient encore un peu de dioxyde carbone dissous.

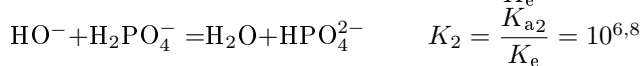
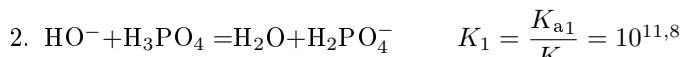
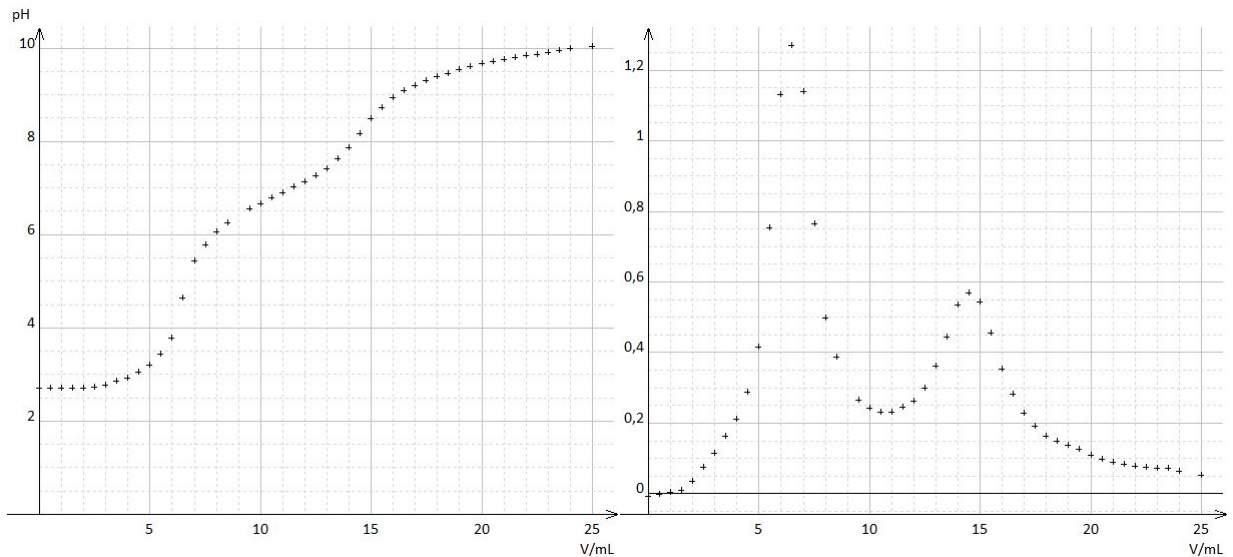
- $\text{p}K_a(\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$
 - $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
5. Tracer le diagramme de prédominance du dioxyde de carbone dissous. Le dioxyde de carbone a-t-il une influence sur la première équivalence ? sur la seconde ?
 6. En exploitant la seconde équivalence, déterminer la concentration restante en dioxyde de carbone du Coca-Cola.
 7. Estimer l'incertitude-type sur le volume versé à la première équivalence. En supposant que cette incertitude est prépondérante devant les autres sources d'incertitudes, déterminer l'incertitude-type sur c_A .

Dosage de l'acide phosphorique d'un soda - Correction

1.



Résultats : graphes $\text{pH}(V_B)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_B}(V_B)$



$K_1 \gg K_2$ donc le titrage est successif.

3. A la première équivalence, $n_{\text{HO}^-, \text{versé}} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{i}}$
 c'est-à-dire $c_B V_{\text{éq1}} = c_A V_A$ avec $V_{\text{éq1}} = 6,5 \text{ mL}$
 d'où $c_A = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

La concentration massique $c_m = \frac{m}{V}$ se déduit de la concentration molaire $c = \frac{n}{V}$ par $c_m = cM$.

La concentration massique en acide phosphorique est donc $c_{mA} = 0,51 \text{ g/L} < 0,6 \text{ g/L}$, ce qui est compatible avec la législation.

4. La seconde équivalence correspond à la deuxième acidité de l'acide phosphorique : $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-}$
 A la seconde équivalence, on a donc

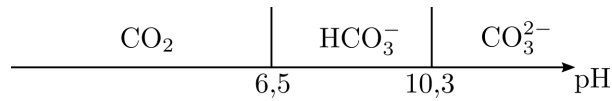
$$n_{\text{HO}^-, \text{verse}} = 2n_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{i}}$$

$$c_B V_{\text{éq2}} = 2c_B V_{\text{éq1}}$$

$$V_{\text{éq}2} = 2V_{\text{éq}1}$$

Cependant, expérimentalement, on a $2V_{\text{éq}1} = 13 \text{ mL}$ et $V_{\text{éq}2} = 14,5 \text{ mL}$

5.



Le pH à la première équivalence se situe dans le domaine de CO_2 , donc CO_2 n'a pratiquement pas réagi à la 1ère équivalence.

Le pH à la seconde équivalence se situe dans le domaine de HCO_3^- , donc le CO_2 a pratiquement totalement réagi à la fin de la seconde équivalence, selon la réaction $\text{CO}_2 + \text{HO}^- = \text{HCO}_3^-$.

6. Ainsi, à la seconde équivalence, on a titré simultanément le CO_2 restant après le dégazage et les 2 premières acidités de l'acide phosphorique.

$$n_{\text{HO}^-, \text{versé à la 2ème éq}} = 2n_{\text{H}_3\text{PO}_4, i} + n_{\text{CO}_2, i}$$

$$c_B V_{\text{éq}2} = 2c_B V_{\text{éq}1} + c_{\text{CO}_2} V_A$$

$$c_{\text{CO}_2} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

7. En relevant le pH tous les 0,5 mL, on peut encadrer le volume équivalent dans un intervalle de demi-étendue $\Delta = 0,25 \text{ mL}$.

Dans l'hypothèse d'une loi uniforme, $u(V_{\text{éq}1}) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}}$.

$c_A = \frac{c_B V_{\text{éq}1}}{V_A}$, donc $u(c_A) = \frac{c_B}{V_A} u(V_{\text{éq}1})$. Ainsi, $c_A = 5,20 \text{ mmol/L}$ avec $u(c_A) = 0,20 \text{ mmol/L}$, soit, $c_{mA} = 0,510 \text{ g/L}$ avec $u(c_{mA}) = 0,020 \text{ g/L}$.