

# TP CHIMIE N°1 : ANALYSE DE DE PRODUITS MENAGERS – ELEMENTS DE CORRECTION

## I) DETERMINATION DU DEGRE D'ACIDITE D'UN VINAIGRE

### 1 - Vinaigre A : concentration en acide éthanoïque

Vinaigre à 8° : il contient donc, selon le doc. 1, une masse  $m_0 = 8$  g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pour une masse totale  $m_{tA} = 100$  g de vinaigre correspondant à un volume  $V_{tA}$  de vinaigre A.

Densité du vinaigre A :  $d_A = 1,010 = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{eau}}}$ , d'où  $\rho_A = d_A \cdot \rho_{\text{eau}} = \frac{m_{tA}}{V_{tA}}$ , et  $V_{tA} = \frac{m_{tA}}{d_A \cdot \rho_{\text{eau}}}$ .

Masse molaire  $M_{ac}$  de l'acide acétique :  $M_{ac} = 2M(\text{C}) + 4M(\text{H}) + 2M(\text{O}) = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Ce volume  $V_{tA}$  contient un nombre de moles  $n_0$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $n_0 = \frac{m_0}{M_{ac}}$

Finalement,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{A,0} = c_0 = \frac{n_0}{V_{tA}} = \frac{m_0 d_A \cdot \rho_{\text{eau}}}{m_{tA} \cdot M_{ac}}$$

**A.N. :  $c_0 = 1,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .**

### 2 – Concentrations des solutions filles

- Solutions A' de concentrations correspondant à une dilution par 10 des solutions A, soit

$$c'_0 = \frac{c_0}{10}, \text{ A.N. : } c'_0 = 0,135 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- Solutions A'' de concentrations correspondant à une dilution par 10 des solutions A', soit

$$c''_0 = \frac{c'_0}{10} = \frac{c_0}{100}, \text{ A.N. : } c''_0 = 0,0135 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

#### Remarque : intérêt de la dilution

La solution initiale a une concentration élevée, qui pour un titrage sans dilution préalable nécessiterait un volume de soude versé à l'équivalence beaucoup trop important (environ 2L) ou de la soude beaucoup trop concentrée ( $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), d'où l'intérêt de la dilution effectuée. Par ailleurs, la dilution en deux étapes successives permet une meilleure précision pour un volume préparé restant raisonnable qu'une dilution en une seule étape (voir suite).

### 3- Protocole de préparation des solutions diluées

#### Choix de la verrerie

##### ■ Caractéristiques de la verrerie :

Il s'agit de diluer des solutions mères dont on souhaite déterminer la composition par un titrage. Il faut donc effectuer une dilution précise afin de connaître avec la meilleure précision possible le lien entre les concentrations des solutions mères et des solutions filles.

#### Verrerie de précision : Fioles jaugées, pipettes, burettes.

Verrerie ne pouvant être utilisée pour des mesures de précision : éprouvettes graduées, béciers, erlenmeyers.

### ■ Choix de la verrerie pour préparer 100 mL de solution

Pour préparer 100 mL de solution fille en diluant d'un facteur 10, il faut prélever 10 mL de solution mère à verser dans un récipient de 100 mL.

Unique choix possible de verrerie de précision de 100 mL : **fiolle jaugée de 100 mL.**

### ■ Choix de la verrerie pour prélever 10 mL de solution

Ce choix dépend de la précision de la verrerie dont on dispose, soit :

- Pipette jaugée de 10 mL de classe A : tolérance  $\pm 0,020$  mL ;
- Pipette jaugée de 5 mL de classe A : tolérance de  $\pm 0,015$  mL ;
- Pipette graduée de 10 mL de classe A : tolérance de  $\pm 0,050$  mL
- Burette de 25 mL de classe A : tolérance de  $\pm 0,030$  mL ;

La verrerie la plus précise est la pipette jaugée de 5 mL, mais elle nécessite deux prises, ce qui semble moins précis.

Il faut donc utiliser a priori la **pipette jaugée de 10 mL.**

### ■ Vérification quantitative du choix de la pipette

Sources d'erreur :

- Erreur maximale  $e_{verre}$  liée à la précision de la verrerie,
- Erreur maximale  $e_{manip}$  liée à la manipulation (environ une goutte par prise).
- Volume d'une goutte :  $V_g \approx 0,03$  à  $0,05$  mL (cf. nombre de gouttes qui tombent lorsque le niveau de la burette baisse d'1 mL). Pour la suite :  $V_g \approx 0,03$  à  $0,05$  mL.

Calcul de l'incertitude élargie :

On supposera en première approximation une distribution rectangulaire de l'erreur  $e_i$ , soit une incertitude-type  $u_i$  de la forme  $u_i = \frac{e_i}{\sqrt{3}}$ .

Par ailleurs, en utilisant la loi de propagation des incertitudes appliquée à l'incertitude-type et un facteur d'élargissement  $k = 2$  associé à un niveau de confiance à 95 %, on en déduit :

Incertitude élargie  $\Delta V_1$  avec la pipette de 10 mL :  $\Delta V_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \sqrt{(e_{verre})^2 + (e_{manip})^2} \approx 0,04$  mL.

Incertitude élargie  $\Delta V_2$  avec la pipette de 5 mL :  $\Delta V_2 = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \sqrt{(e_{verre})^2 + 2(e_{manip})^2} \approx 0,05$  mL.

Une prise unique avec une pipette de 10 mL est donc finalement favorable.

### Rappel : Incertitudes de type B

Le résultat doit être présenté sous la forme

$$X = x_{exp} \pm \Delta X$$

avec une **unité** et un **nombre raisonnable de chiffres significatifs (C.S.)**.

$\Delta X$  constitue l'**incertitude élargie** et  $x_{exp}$  le **meilleur estimateur**.

#### ■ Principe général

- Etablir l'**incertitude-type**  $u(x_{exp})$

- Appliquer un **coefficient d'élargissement** dépendant de la méthode et du niveau de confiance attendu pour obtenir l'**incertitude élargie** :  $\Delta X = ku(x_{exp})$

Pour les incertitudes de type B :

**Meilleur estimateur**  $x_{exp}$  : valeur mesurée pour une unique mesure

**Incertitude demi-étendue** ou **erreur**  $e(X)$  ou précision : précision constructeur, 1/2 graduation, erreur due à l'expérimentateur, etc.

**Incertitude-type**  $u(x_{exp}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \times \text{erreur } e(X)$

**Incertitude élargie** :  $\Delta X = k \times \frac{e(X)}{\sqrt{3}}$

avec  $k = 1$  pour un niveau de confiance à 68% ;  $k = 2$  pour un niveau de confiance à 95%.

On prend a priori un niveau de confiance à 95% :  $k = 2$  avec  $\Delta X = k \times \frac{\Delta}{\sqrt{3}} = 1,15e(X) \approx e(X)$

$$\Delta X = 2 \times \frac{1/2 \text{ graduation et/ou précision constructeur et/ou erreur expérimentateur}}{\sqrt{3}}$$

$$\Delta X \approx \text{précision constructeur et/ou } 1/2 \text{ graduation et/ou erreur expérimentateur}$$

## Protocole de dilution

### ■ Manipulation 1 :

Préparation de 100 mL de solution A' à partir de la solution A :

- ✎ Rincer un bécher propre (ou éventuellement un pot de yaourt) puis la pipette jaugée de 10 mL avec un peu de solution mère.
- ✎ Remplir le bécher avec approximativement la quantité nécessaire (soit 10 mL) de cette solution mère.
- ✎ Rincer à l'eau distillée une fiole jaugée de 100 mL, et verser dedans quelques mL d'eau distillée.
- ✎ Prélever soigneusement 10 mL de la solution mère A à l'aide de la **pipette jaugée** de 10 mL et d'une propipette. Tenir la pipette verticalement, l'appuyer contre un bord du bécher qui sera incliné. Attention aux erreurs de paralaxe ! bien vérifier s'il s'agit d'une pipette jaugée à 1 ou 2 traits de jauge !
- ✎ Verser ces 10 mL de solution mère dans la fiole jaugée en appuyant la pipette contre une paroi de la fiole jaugée.
- ✎ Boucher la fiole jaugée à l'aide de son bouchon et homogénéiser la solution à l'aide de l'agitateur magnétique après avoir introduit le barreau aimanté dans la fiole jaugée.
- ✎ Ajouter alors de l'eau distillée mais sans dépasser la partie renflée de la fiole jaugée.
- ✎ Boucher la fiole jaugée et homogénéiser une nouvelle fois.
- ✎ Ajuster au trait de jauge à l'aide du compte-goutte ou d'une pipette.
- ✎ Boucher la fiole jaugée et homogénéiser la solution finale.

Préparation de 100 mL de solution A'' à partir de la solution A' :

- ✎ Reprendre le protocole ci-dessus en prélevant 10 mL de la solution intermédiaire A'.

### Remarques :

- **Produits résiduels** : Tout reste de liquide doit être jeté et non remis dans son flacon d'origine. Attention certains liquides ne doivent pas être jetés dans l'évier mais récupérés dans des bonbonnes prévues à cet effet !

Ici, possibilité de jeter à l'évier, après dilution pour la soude pure (vérifier les fiches de toxicité des produits).

- **Agitation** : Eviter une agitation trop forte qui provoque des projections. Après utilisation récupérer le barreau grâce à l'aimant prévu à cet effet, le rincer et le reposer sur l'agitateur.

#### 4- Protocole de titrage acido-basique avec suivi pH-métrique

##### ■ Manipulation 2 : protocole de titrage acido-basique du vinaigre A'' par de la soude

Dosage d'un volume  $V_A = 100$  mL de solution A'' par de la soude à la concentration  $C_B = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> (volume versé de soude total : 25 mL).

- ✎ Brancher le pHmètre ;
- ✎ Etalonner le pH-mètre (cf. mode d'emploi joint).
- ✎ Rincer la burette à l'eau distillée puis à l'aide de la soude décimolaire, puis la remplir avec 25 mL de cette soude décimolaire ;
- ✎ Rincer le bécher haut de 250 mL à l'eau distillée, l'essuyer afin d'éviter une dilution puis verser les 100 mL de la solution à titrer contenus dans la fiole jaugée ;
- ✎ Placer le bécher sur l'agitateur magnétique et introduire le barreau aimanté préalablement nettoyé dans le bécher ;
- ✎ Installer l'électrode de verre combinée (ou les électrodes) dans le bécher en le(s) maintenant à l'aide de la pince et de ses pinces : elle(s) ne doit(vent) pas toucher les parois ni le fond du bécher, être verticale(s) et suffisamment immergée(s).
- ✎ Mettre en route l'agitation en veillant à ce que l'agitateur magnétique ne heurte pas les électrodes.
- ✎ Noter la valeur initiale du pH.
- ✎ Reporter ces valeurs initiales sur le graphique à réaliser : volume de soude versé  $V_B$  en abscisse, pH en ordonnée.

**Remarque** : il est préférable de tracer le graphique au fur et à mesure pour visualiser la courbe et choisir de manière adéquate les volumes versés.

**Précaution** : Resserrer les points au voisinage de la ou les équivalence(s), soit lorsque le pH varie plus rapidement (tous les 0,1 mL !).

- ✎ Ajouter la soude peu à peu et relever à chaque fois le volume de soude versé  $V_B$  ainsi que le pH.

#### 5- Equation-bilan et volume à l'équivalence

En mol	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{HO}^-$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
EI	$c_0''V_0$		$c_B V$		0		excès
EF pour $V = V_{\text{éq}}$	$c_0''V_0 - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$c_B V_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$\xi_{\text{éq}} = c_B V_{\text{éq}} = c_0''V_0$		excès

A l'équivalence,  $c_0''V_0 - \xi_{\text{éq}} = c_B V_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} = 0$  d'où  $c_B V_{\text{éq}} = c_0''V_0 \Leftrightarrow$

$$V_{\text{éq}} = \frac{c_0''V_0}{c_B}$$

A.N. : avec une concentration théorique  $c_{0,\text{théo}}'' = 0,0135 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , on trouve

$$V_{\text{éq,théo}} = 13,5 \text{ mL}$$

## Incertitude élargie sur les volumes aux équivalences

On supposera dans l'ensemble des calculs ci-dessous :

- une distribution rectangulaire de l'erreur  $e_i$ , soit une incertitude-type  $u_i$  de la forme  $u_i = \frac{e_i}{\sqrt{3}}$  ;
- une utilisation de la loi de propagation des incertitudes appliquée à l'incertitude-type ;
- un facteur d'élargissement  $k = 2$  associé à un niveau de confiance à 95 % : incertitude élargie  $\Delta V_{eq} = 2u(V_{eq})$ .

### ■ Sources d'erreur sur le volume $V_{eq}$

#### • Incertitude-type liée à la burette

Principales sources d'erreur dans l'utilisation de la burette (burette de 25 mL graduée tous les 0,05 mL, tolérance de  $\pm 0,03$  mL) :

- tolérance de la burette  $e_{verre} = 0,03$  mL (tolérance de  $\pm 0,03$  mL),
- erreur de lecture des graduations  $e_{lec}$  ( $e_{lec} =$  demi-graduation  $= 0,025$  mL intervenant deux fois : une fois pour le remplissage de la burette (niveau 0 mL) et une fois pour la lecture de  $V_{eq}$ ),
- erreur d'utilisation « à la goutte près »  $e_{goutte} = 0,03$  mL.

Incertitude-type composée :

$$u_{burette}(V_{eq}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{(e_{verre})^2 + (e_{goutte})^2 + 2(e_{lect})^2} \approx 0,03 \text{ mL}$$

#### • Erreur liée à la méthode d'évaluation de $V_{eq}$

Dépend du mode de suivi choisi et du titrage considéré.

#### • Incertitude élargie sur $V_{eq}$ : $\Delta V_{eq} = 2 \sqrt{u_{burette}^2 + u_{\text{éval}}^2}$

Type de suivi	erreur $e_{\text{éval}}(V_{eq})$	Incertitude-type $u_{\text{éval}}(V_{eq})$	Incertitude élargie $\Delta V_{eq}$
pH-métrie	$\approx 0,05$ mL	$\approx 0,03$ mL	$\approx 0,08$ mL

### ■ Exemples de résultats expérimentaux avec incertitude élargie :

Méthode de suivi	Solution A''
pH-métrie	$V_{eq} = 13,90 \pm 0,08$ mL

## 6- Solution à l'équivalence – pH à l'équivalence

D'après le tableau d'avancement de la question précédente, il s'agit d'une solution d'ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

En mol	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{HO}^-$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$
EI	$c_0''V_0$		$c_B V$		0		excès
EF pour $V = V_{eq}$	$c_0''V_0 - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$c_B V_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$\xi_{\text{éq}} = c_B V_{\text{éq}} = c_0''V_0$		excès

Il s'agit donc d'une solution de base faible dans l'eau, à la concentration  $c_{\text{éq}} = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_{\text{éq}}} = 0,0119 \text{ mol/L}$ .

Constante de basicité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $K_b = K_e/K_A = 10^{-9,2}$ , correspondant par définition à la constante d'équilibre de mise en solution de la base dans l'eau

En mol/L	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{HO}^-$	$K^\circ = K_b = 10^{-9,2}$
EI	$c_{\text{éq}}$		/		0		0	
EF	$c_{\text{éq}} - \omega$		/		$\omega$		$\omega$	

Avec  $K^\circ = K_b = 10^{-9,2} \ll 1$  : Hypothèse : réaction très peu avancée, avec  $c_{\text{éq}} - \omega \approx c_{\text{éq}}$  soit L.A.M. :

$$K_b = 10^{-9,2} = \frac{\omega[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(\omega)^2}{c_{\text{éq}} - \omega} \approx \frac{\omega^2}{c_{\text{éq}}}$$

$$\frac{\omega^2}{c_{\text{éq}}} = K_b = 10^{-9,2} \Leftrightarrow \omega^2 = c_{\text{éq}} K_b \Leftrightarrow \omega = \sqrt{c_{\text{éq}} K_b} = 2,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \ll 1$$

Hypothèse validée, on a donc  $[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = \omega = 2,74 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

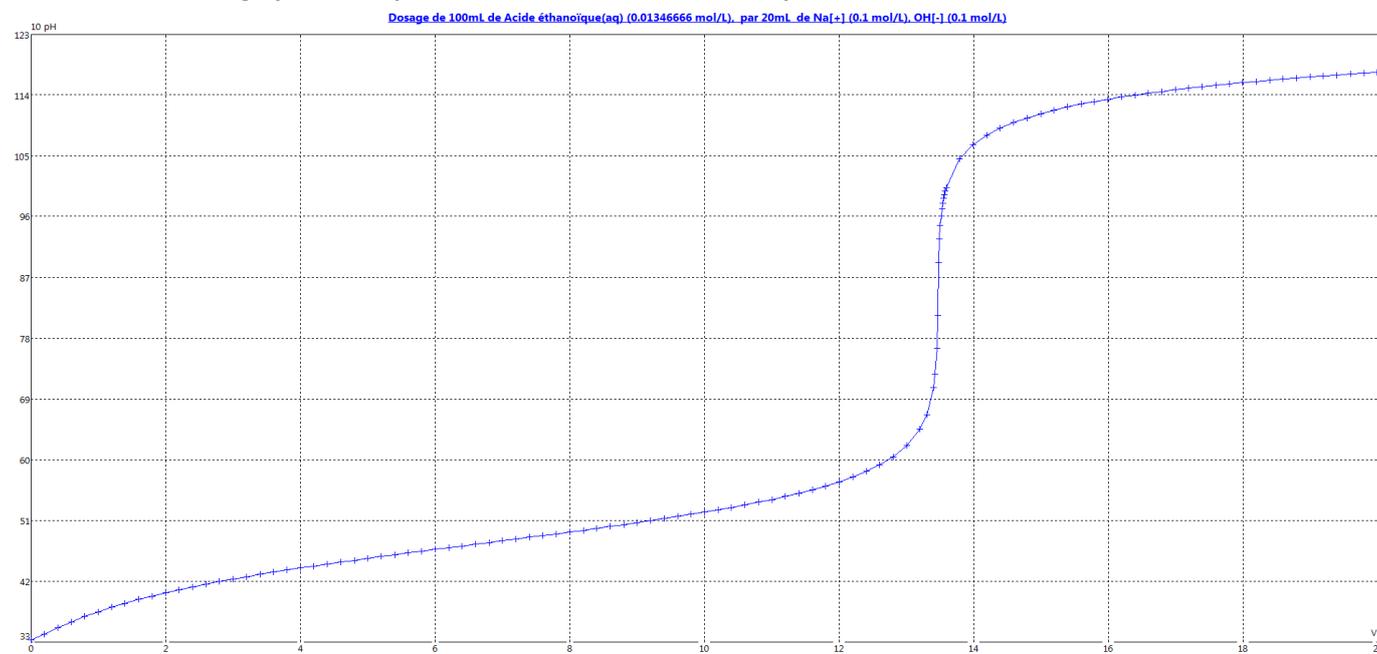
$$p\text{OH}_{\text{éq}} = -\log(\omega)$$

$$p\text{H}_{\text{éq}} = 14 - p\text{OH}_{\text{éq}} = 8,4$$

## 7- Choix de l'indicateur coloré

Zone de virage idéalement centrée sur le pH à équivalence : aucun des indicateurs colorés dont on dispose ne peut convenir ici.

### Simulation du titrage pH-métrique de 100 mL de la solution A'' par 20 mL de soude à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>



cette courbe de titrage avec suivi pH-métrique est caractéristique du titrage d'un acide faible par une base forte. On retrouve bien le pH évalué à l'équivalence.

Le suivi colorimétrique à l'aide d'un indicateur coloré est toujours moins précis qu'un suivi pH-métrique ou conductimétrique. Il permet essentiellement une évaluation en première approximation de l'équivalence avant de reprendre un titrage plus précis.

Ici, le saut de pH pour le vinaigre A'' a lieu environ entre les pH 7 et 9 : les indicateurs colorés dont on dispose sont inadaptés (la phénolphtaléine conviendrait, mais son usage est à limiter autant que possible en raison de sa toxicité).

## Exploitation des résultats

### ■ Méthodes de détermination de l'équivalence

- Titrage pH-métrique : méthode des tangentes ou courbe dérivée si utilisation d'un logiciel de tracé.

### ■ Exemples de résultats expérimentaux :

Méthode de suivi	Solution A''
pH-métrie	$V_{\text{éq}} = 13,9 \text{ mL}$

Relation à l'équivalence :  $c_0'' = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{V_0}$  et  $c_0'' = \frac{c_0'}{10} = \frac{c_0}{100}$ .

Méthode de suivi	$V_{\text{éq}}$ (mL)	$c_0''$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$c_0'$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$c_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )
pH-métrie	13,9	0,0139	0,139	1,39
Conductimétrie	14,0	0,014	0,14	1,40

### Incertitude sur le volume de solution titrée :

Source d'incertitude : liée à l'utilisation de la fiole jaugée et à son transfert dans le bécher ; on peut par exemple évaluer l'erreur à 2 ou 3 gouttes, soit  $e(V_0) \approx 0,09 \text{ mL}$  et  $\Delta V_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} e(V_0) \approx 0,1 \text{ mL}$ .

### Formule de propagation pour une incertitude sur une grandeur calculée :

$$\frac{\Delta c_0''}{c_0''} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_B}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

On peut ici négliger l'incertitude relative sur la concentration  $c_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de la soude ayant servi au titrage.

Incertitudes liées aux dilutions :  $c_{\text{fille}} = c_{\text{mère}} \frac{V_{\text{pipette}}}{V_{\text{fiole}}}$ ,

$$\text{Soit } \frac{\Delta c_{\text{mère}}}{c_{\text{mère}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{\text{fille}}}{c_{\text{fille}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{pipette}}}{V_{\text{pipette}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{fiole}}}{V_{\text{fiole}}}\right)^2}$$

Incertitude liée à la pipette : tolérance de la pipette et qualité de la manipulation (lecture des traits, etc. : par exemple évaluée à 2 gouttes près), soit :

$$\Delta V_{\text{pipette}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \sqrt{(e_{\text{verre}})^2 + (e_{\text{manip}})^2} \approx 0,04 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta V_{\text{pipette}}}{V_{\text{pipette}}} \approx 0,4 \%$$

Incertitude liée à la fiole : de même, tolérance de la fiole jaugée ( $\pm 0,10 \text{ mL}$ ) et qualité de la manipulation (remplissage

par exemple évaluée à 1 goutte près), soit :  $\Delta V_{\text{fiole}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \sqrt{(e_{\text{verre}})^2 + (e_{\text{manip}})^2} \approx 0,12 \text{ mL}$  et

$$\frac{\Delta V_{\text{fiole}}}{V_{\text{fiole}}} \approx 0,12 \%$$

Finalement :

Méthode de suivi	$\frac{\Delta c_0''}{c_0''}$	$\Delta c_0''$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$c_0''$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta c_0'}{c_0'}$	$c_0'$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta c_0}{c_0}$	$c_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )
pH-métrie	0,6 %	8.10 <sup>-5</sup>	13,90 ± 0,08	0,7 %	139 ± 1	0,85 %	1,39 ± 0,01

Il y a incohérence apparente entre  $c_{1,expérimentale}$  évaluée par pH-métrie et  $c_{1,théorique}$  qui n'appartient pas à l'intervalle de valeurs. Afin de confirmer, calcul de l'écart normalisé.

**Rappel :**

Pour pouvoir comparer deux mesures entre elles, il faut un critère quantitatif pour indiquer si ces deux mesures sont considérées comme compatibles ou incompatibles.

**Ecart normalisé  $E_N$  ou  $Z$  –score :**

entre deux processus de mesure donnant les valeurs  $x_{exp,1}$  et  $x_{exp,2}$  d'incertitudes types  $u(x_1)$   $u(x_2)$  :

$$E_N = Z = \frac{|x_{exp,1} - x_{exp,2}|}{\sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}}$$

Pour comparer les valeurs expérimentale  $x_{exp}$  et théorique  $x_{théo}$  d'incertitudes types  $u(x_{exp})$  et  $u(x_{théo})$  :

$$E_N = Z = \frac{|x_{exp} - x_{théo}|}{\sqrt{u(x_{exp})^2 + u(x_{théo})^2}}$$

**Remarque :** On prend souvent en première approximation  $u(x_{théo}) = 0$

Deux résultats seront considérés **compatibles** si leur écart normalisé vérifie la propriété  $E_N = Z \leq 2$ .

Si  $E_N = Z > 2$  on considérera que les résultats des deux mesures sont incompatibles. Il convient alors d'analyser les causes de cette incompatibilité (approximation dans la modélisation, biais dans les mesures, sous-estimation des incertitudes, etc).

Ici, on a  $c_{0,théo} = 1,35$  mol/L et  $c_{0,exp} = 1,35$  mol/L, et  $\frac{\Delta c_{0,exp}}{c_{0,exp}} = 0,85\%$  soit  $\Delta c_{0,exp} = 0,85\% c_{0,exp} = 2u(x_{exp})$  et

$$u(c_{0,exp}) = 0,85\% \frac{c_{0,exp}}{2} = 5,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

En prenant  $u(c_{0,théo}) = 0$ , on trouve pour le **calcul de l'écart normalisé  $E_N$  ou  $Z$  –score**

$$E_N = Z = 6,97 > 2$$

l'incertitude sur l'évaluation du volume à l'équivalence ainsi que celles sur les dilutions ont peut-être été sous-évaluées ; toutefois, on ne dispose pas de l'incertitude sur le degré affiché du vinaigre donc sur sa concentration ! voir évaluation sur le degré d'acidité.

■ **Calcul du degré d'acidité**

Dans le vinaigre A, il y a de l'acide éthanoïque à  $c_0 = 1,39 \pm 0,001$  mol.L<sup>-1</sup>.

Masse d'acide  $m_A$  dans un volume  $V_T = 1$  litre de solution :  $m_A = c_0 V_T \cdot M_{ac} = 83,4$  g

avec  $M_{ac}$  masse molaire de l'acide éthanoïque,

soit une masse  $m_A$  pour une masse totale  $m_T$  de vinaigre  $m_T = \rho_A V_T = d_A \cdot \rho_{eau} V_T = 1010$  g.

Ainsi, dans 100 g de vinaigre A, il y a une masse de  $\frac{m_A}{m_T} \times 100 = \frac{c_0 M_{Ac}}{d_A \rho_{eau}} \times 100 = d_{A,exp}^\circ = 8,26^\circ$ .

### ■ Incertitude sur le degré d'acidité

En supposant que la source principale d'incertitude est la détermination de la concentration  $c_0$ , on a :

$$\Delta d_{A,exp}^\circ = \frac{M_{Ac}}{d_A \rho_{eau}} \times 100 \Delta c_0, \text{ A.N. : } \Delta d_{A,exp}^\circ \approx 0,06^\circ \text{ et } u(d_{exp}) \approx 0,03^\circ$$

Degré d'acidité du vinaigre A :  $d_{A,exp}^\circ = 8,26 \pm 0,06^\circ$  (d° d'acidité théorique de 8°).

Evaluation de l'incertitude-type  $u(d_{théo})$  : en prenant l'hypothèse usuelle que le nombre de chiffres significatifs donne l'ordre de grandeur de l'incertitude, on a  $\Delta d_{A,théo}^\circ \approx 0,5^\circ$  soit  $u(d_{théo}) \approx 0,25^\circ$

calcul de l'écart normalisé  $E_N$  ou  $Z$  –score

$$E_N = Z = 1,03 < 2$$

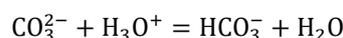
Les résultats sont finalement cohérents si on tient compte de la grande imprécision probable sur le degré du vinaigre.

## II) TITRAGE D'UNE DIBASE

### 1- Etude théorique

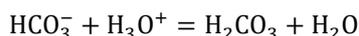
Il y a deux fonctions basiques à doser :

$\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{p}K_{A2} = 10,3$ ) à la concentration  $c_B$



$$K_1^\circ = 10^{\text{p}K_{A,base} - \text{p}K_{A,acide}} = 10^{\text{p}K_{A,base} - 0} = 10^{\text{p}K_{A,2}} = 10^{10,3} \gg 1$$

$\text{HCO}_3^-$  ( $\text{p}K_{A1} = 6,4$ ) à la concentration  $c_B$



$$K_2^\circ = 10^{\text{p}K_{A,base} - \text{p}K_{A,acide}} = 10^{\text{p}K_{A,1}} = 10^{6,4} \gg 1$$

De plus  $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 10^{3,9}$ .

Condition nécessaire de successivité :  $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} > 10^2$  ; condition suffisante :  $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} > 10^4$  : ici il est très probable que ce soit vérifié, à confirmer par l'allure de la courbe de titrage pH-métrique.

dosage quantitatif et successif de ces deux basicités

$V_{\text{é}q1}$  : dosage de la basicité la plus forte,  $c_A V_{\text{é}q1} = c_B V_b$

Entre  $V_{\text{é}q1}$  et  $V_{\text{é}q2}$  : dosage de la 2<sup>ème</sup> basicité seule, d'où :  $c_A (V_{\text{é}q2} - V_{\text{é}q1}) = c_B V_b$

Ou encore : à  $V_{\text{é}q2}$ , dosage des deux basicités de la dibase, soit  $c_A V_{\text{é}q2} = 2c_B V_b$

**A.N.** : En titrant un volume  $V_b = 20$  mL de dibase à la concentration  $c_B = 4 \cdot 10^{-2}$  mol/L par de l'acide chlorhydrique à  $C_A = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>, on obtient en théorie deux sauts de pH avec  $V_{\text{é}q1} = 8$  mL et  $V_{\text{é}q2} = 16$  mL.

On obtient les pKa aux deux demi-équivalences, solutions correspondant à un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base faible conjuguée (cf. cours)