

Correction du TP

✂ Capacités exigibles

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Titrage direct, équivalence, indicateur coloré de fin de titrage ☐ Titrage par suivi conductimétrique et pH-métrie ☐ Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. ☐ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage. ☐ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). |
|--|---|

⊕ Objectifs

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ◇ Revoir le protocole expérimental de pH-métrie ; tracer des courbes pH-métriques grâce à Régressi ou Latispro. ◇ Choisir un indicateur coloré acido-basique. ◇ Comprendre le principe de la conductimétrie et connaître les formules. ◇ Revoir le protocole expérimental de conductimétrie ; Tracer des courbes conductimétriques grâce à Régressi ou Latispro. | <ul style="list-style-type: none"> ◇ Revoir le protocole de dilution. ◇ Exploiter une équivalence pour déterminer le degré alcoolique d'un vinaigre. ◇ Évaluer une incertitude lors de mesures avec des appareils de tolérance connue. ◇ Évaluer une incertitude de mesure dans laquelle interviennent plusieurs sources d'erreurs. |
|---|---|

I S'approprier

I/A Introduction

On cherche à déterminer le degré d'un vinaigre par titrage pH-métrie et conductimétrie, à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) (Na^+ ; OH^-). Un vinaigre est essentiellement une solution aqueuse diluée d'acide éthanóïque (ou acétique) de formule CH_3COOH . Les concentrations commerciales sont exprimées en degrés. Le degré d'un vinaigre correspond à la masse (en gramme) d'acide éthanóïque pur contenu dans 100 g de vinaigre.

Données TP21.1 :

- ◇ Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ◇ Masse volumique du vinaigre : $\rho_V \approx 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- ◇ Couples acide-base : $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($\text{p}K_e = 14$) et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ de $\text{p}K_A = 4,8$.
- ◇ Conductivités molaires : $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{HO}^-} = 19,8 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

I/B Principe des mesures

Voir fiche 08 pour la loi de KOHLRAUSCH. Voir la fiche 09 pour les titrages.

Attention TP21.1 :

La conductivité σ de la solution prend en compte tous les ions présents dans la solution. Il faut donc faire l'inventaire des ions en solution avec soin, y compris les ions spectateurs.

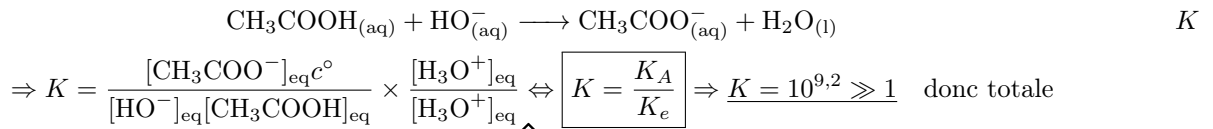
La conductivité σ évoluera donc lorsque la concentration des ions changera **ou** lorsque leur nature (et donc leur conductivité molaire ionique) changera. Et si le volume total de la solution peut être considéré constant, σ sera une **fonction affine du volume versé lors d'un dosage**, la pente étant fonction des conductivités molaire ionique de chacun des ions qui apparaissent/disparaissent. **C'est pourquoi, on réalisera ce dosage avec un excès d'eau distillée**, pour pouvoir supposer le volume invariant par apport de solution titrante.

II Analyser

II/A Étude générale du dosage

- ① Écrire l'équation du dosage, calculer la constante de la réaction en fonction des pK_A et conclure sur la pertinence (est-elle totale?) de cette réaction comme réaction de dosage.

Réponse



- ② Pourquoi peut-on suivre ce dosage par pH-métrie? par conductimétrie? Raisonner sur le sens de variation et sur la hauteur de sauts.

Réponse

Il y aura une variation brusque du pH, étant donné qu'avant l'équivalence on a de l'acide à un $\text{pH} \approx pK_A$, et après on a des ions hydroxide donc le $\text{pH} \approx 11$; 12. Le raisonnement est le même pour la conductivité vue la nature des ions en jeu (cf. les données).

- ③ Sur l'étiquette de la bouteille de soude caustique, on peut voir ce pictogramme : que signifie-t-il? Quelles précautions faut-il prendre?

Vous pourrez consulter <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204406>



Réponse

Ronge : gants et lunettes.

II/B Préparation de la solution S_1 à doser

On souhaite doser $V_A = 10 \text{ mL}$ de vinaigre à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium ou soude de formulation une fois dissociée dans l'eau (Na^+ ; HO^-) et de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On utilisera la burette sortie sur la paillasse (25 mL).

- ④ Le vinaigre que nous utilisons a un degré alcoolique de 8. Pourquoi faut-il diluer la solution commerciale? Raisonner sur le volume équivalent attendu et réalisable avec une burette de laboratoire. Dans quelles proportions faut-il diluer? Rédiger alors le protocole expérimental de cette dilution.

Réponse

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH},0} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH},0}}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} \Rightarrow c_0 = \frac{m_0}{MV_V} \Leftrightarrow \boxed{c_0 = \frac{m_0 \rho_V}{M m_V}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_0 = 8 \text{ g} \\ \rho_V = 1,0 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \\ M = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ m_V = 100 \text{ g} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } \underline{c_0 = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$\text{Équivalence : } c_0 V_A = c_B V_{\text{equi}} \Leftrightarrow V_{\text{equi}} = \frac{c_0 V_A}{c_B} = \underline{130 \text{ mL}} \gg \frac{V_{\text{bur}}}{2}$$

Il faut donc **diluer par 10** pour avoir un volume équivalent aux alentours de 13 mL.

- ◇ Prélever un peu ($\approx 20 \text{ mL}$) de vinaigre dans un bécher.
- ◇ Insérer 10,0 mL de vinaigre dans une fiole jaugée de 100,0 mL à l'aide d'une pipette jaugée.
- ◇ Ajouter de l'eau jusqu'aux $3/4$ puis mélanger.
- ◇ Compléter jusqu'au trait de jauge en prenant en compte le ménisque.

III Réaliser

III/A Préparation de la solution S_1 à doser

Expérience TP21.1 : Dilution

Préparer la solution S_1 selon le protocole que vous avez établi dans la partie Analyser.

III/B Réalisation du dosage par pH-métrie

Attention TP21.2 : Important

Attention, une sonde pH-métrique est très fragile (et très coûteuse). Merci de manipuler avec beaucoup de précaution.

III/B) 1 Étalonnage du pH-mètre

Expérience TP21.2 : Étalonnage du pH-mètre

- 1) La relation étant supposée linéaire (cf S'approprier), il suffit d'utiliser deux solutions étalon (solutions tampons à pH fixé) afin d'avoir deux points de contrôle (une droite est définie avec unicité par la connaissance de deux points). Le protocole est affiché dans la salle en fonction des pH-mètres présents.
- 2) Enlever les caches des électrodes et les rincer à l'eau distillée.
- 3) Appuyer sur **cal**.
- 4) Tremper les électrodes dans la solution pH = 7, puis à l'aide des flèches, amener la valeur du pH sur 7, avant de valider. Certains modèles s'autocalibrent, dans ce cas il suffit d'attendre.
- 5) Rincer les électrodes entre les deux solutions tampon.
- 6) Recommencer avec la 2^e solution tampon à pH = 4.
- 7) Rincer de nouveau à l'eau distillée, puis appuyer sur mesure.
- 8) Le pH-mètre est prêt à être utilisé !

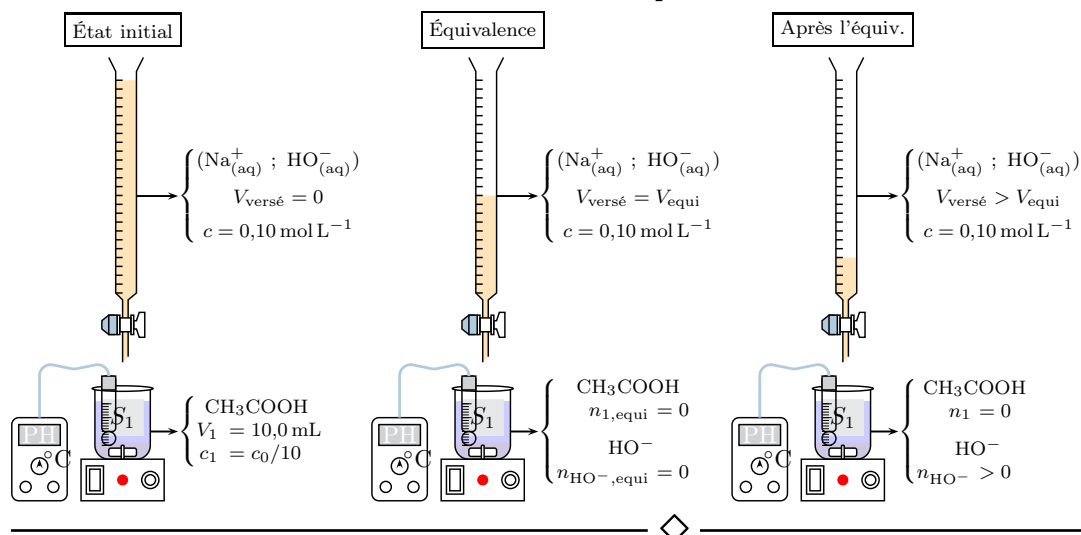
III/B) 2 Dosage

Expérience TP21.3 : Dosage

- 1) Remplir la burette avec la solution de soude. Purger la partie basse de la burette (éliminer les éventuelles bulles d'air) et ajuster le zéro de la burette. Il est impératif que la partie basse de la burette contienne de la solution titrante, sinon vos mesures vont être erronées.
- 2) Rincer la pipette avec la solution S_1 de vinaigre préparée, puis prélever 10 mL de cette solution et la mettre dans le bécher. Ajouter environ 30 mL d'eau distillée de façon à ce que les électrodes puissent tremper.
- 3) Placer les électrodes de mesures dans le bécher et mettre l'agitation magnétique en marche. **Attention, le barreau magnétique ne doit pas toucher les électrodes.**

- 1) Faire le schéma du montage sur votre compte-rendu, en indiquant toutes les grandeurs utiles (c_B , $V_A \dots$). Vous ferez trois schémas : un dans l'état initial, un à l'équivalence, un après l'équivalence (quelconque).

Réponse



- 2 Réaliser les mesures en remplissant un tableau de valeurs sur Regressi permettant de tracer $\text{pH} = f(V_B)$, pour des additions de soude de 0,1,2... mL jusqu'à ce que $V_B \approx 2V_{B,\text{eqv}}$. Vous reserrerez les valeurs autour de l'équivalence.

Réponse

Non corrigé.

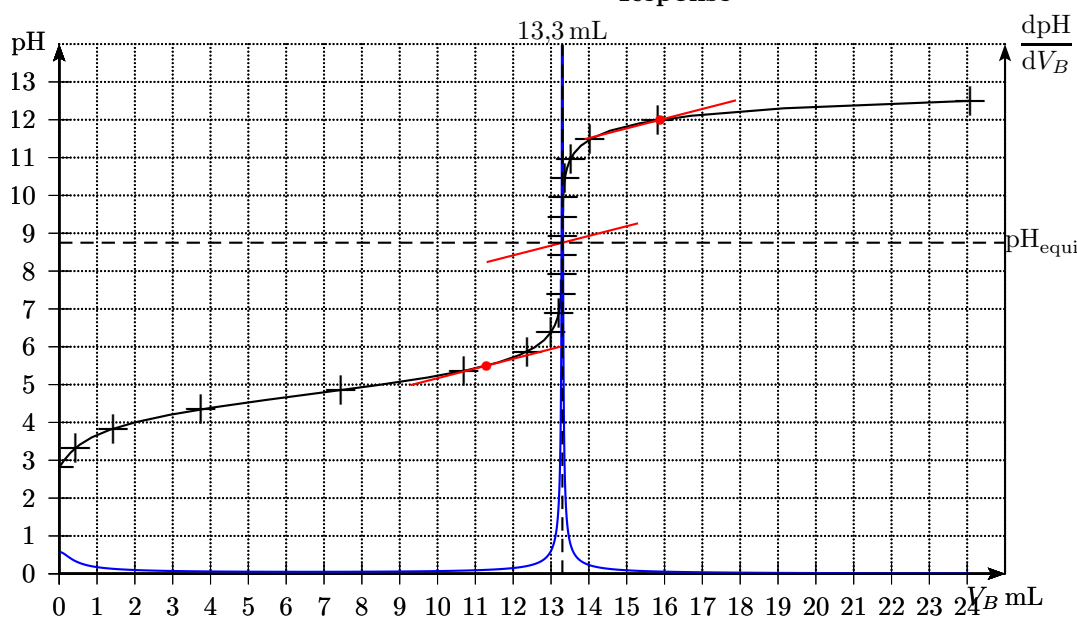
III/B) 3 Exploitation des mesures

Expérience TP21.4 : Tracé de la courbe

- 1) Dans Regressi, afficher le graphe $\text{pH} = f(V_B)$. Relier les points expérimentaux grâce aux options de graphe et réaliser un lissage d'ordre 3.
- 2) Afin de déterminer l'équivalence, Regressi comporte directement la méthode des tangentes. Dans le menu graphique, allez dans Outils → tangente → méthode des tangentes (avec clic) → cliquez sur un point juste avant ou juste après l'équivalence.

- 3 Imprimer la courbe et relever le volume de soude versé à l'équivalence : $V_{B,\text{eqv}}$.

Réponse



- 4 Donner la relation à l'équivalence. On notera c_1 la concentration en acide acétique du vinaigre dilué de la solution S_1 . En déduire la concentration c_0 de la solution commerciale.

Réponse

Avec un tableau d'avancement, on obtient :

$$c_1 V_A = c_B V_{\text{eqv}} \Leftrightarrow c_0 = 10 \frac{c_B V_{\text{eqv}}}{V_A} \Rightarrow c_0 = 1,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 5 Calculer puis commenter l'écart **relatif** sur la concentration commerciale.

Réponse

$$\varepsilon_r = \frac{|c_{0,\text{exp}} - c_{0,\text{theo}}|}{c_{\text{theo}}} \Leftrightarrow \varepsilon_r = 0,05$$

La mesure est compatible avec la donnée commerciale ; si on a bien manipulé, on peut considérer que la concentration est correcte.

III/C Dosage pH-métrique par suivi colorimétrique : choix de l'indicateur

Les indicateurs colorés de pH (ou indicateurs acide-base) sont des molécules qui ont la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité de leur milieu environnant.

Rappel TP21.1 : Indicateur coloré

La zone de virage de l'indicateur coloré doit, dans l'idéal, contenir le pH à l'équivalence pH_{eq} . Ainsi, lors du saut de pH consécutif au changement de réactif limitant, il y a changement franc de la couleur de l'indicateur.

TABLEAU TP21.1 – Indicateurs proposés.

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Bleu de bromothymol	jaune	[6,0 ; 7,6]	bleu
Rouge de crésol	jaune	[7,2 ; 8,1]	rouge
Hélianthine	rouge	[3,2 ; 4,4]	jaune

- 6 Parmi les indicateurs de la table TP21.1, quel indicateur coloré faudrait-il choisir pour réaliser un dosage colorimétrique du vinaigre ?

Réponse

Il faut que le saut de pH soit le plus proche du pH à l'équivalence, ici $\text{pH}_{\text{eq}} \approx 8,75$. C'est donc le **rouge de crésol** le plus adapté.

Attention TP21.3 :

Nous ne réaliserons pas ce dosage.

III/D Réalisation du dosage par conductimétrie

III/D) 1 Préparation du conductimètre

La cellule conductimétrique est constituée de deux lames planes, parallèles, en platine platiné (platine recouvert de platine par hydrolyse). Le conductimètre mesure la résistance R ou la conductance G de la colonne de solution qui est directement proportionnelle à la conductance σ . La cellule du conductimètre est conservée dans un grand b cher contenant de l'eau distillée, il ne reste plus qu'à la plonger dans la solution à étudier.

III/D) 2 Dosage

Expérience TP21.5 : Dosage

- Suivre le même protocole que pour le dosage pH métrique.
- Mettre les 10 mL de la solution S_1 préalablement préparée dans un grand b cher et ajouter de 200 à 250 mL d'eau distillée (la précision du volume n'a aucune importance tant qu'il est suffisant pour pouvoir négliger le volume de solution titrante versé).

- 7 Réaliser les mesures en remplissant un tableau de valeurs permettant de tracer $G = f(V_B)$, pour des additions de soude de 0,1,2... mL jusqu'à ce que $V_B \approx 2V_{B,\text{eqv}}$.

Réponse

Non corrigé.

III/D) 3 Exploitation des mesures

Connectez-vous sur Capytale à l'adresse <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/cf5a-1487558>, puis :



Code TP21.1 :

- 1) Compléter les listes V , G de vos valeurs relevées.
- 2) Tracer le nuage de points.
- 3) Créer les listes de points correspondant aux points avant et après l'équivalence et les tracer sur le graphe correspondant.
- 4) Calculez les paramètres des fonctions affines par morceaux ainsi définies, et les tracer.

- 8) Relever à l'aide de la souris le volume de soude versé à l'équivalence : $V_{B,eqv}$ (comme étant l'intersection des modélisations affines), et rentrer sa valeur dans la cellule correspondante.

Réponse

Voir <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/87dc-3205315>.

- 9) En déduire la concentration c_1 en acide acétique de la solution S_1 , puis la concentration c_0 de la solution commerciale.

Réponse

Idem.

- 10) En déduire le degré alcoolique expérimental du vinaigre.

Réponse

$$d = \frac{m_0}{m_V} = \frac{n_0 M}{m_V} \times \frac{V_V}{V_V} \Leftrightarrow d = \frac{c_0 M}{\rho_V}$$

- 11) Calculer l'écart relatif.

Réponse

Capytale.

IV Valider : évaluation des incertitudes de mesures

L'objectif est de déterminer l'incertitude-type sur la grandeur c_1 , que l'on notera $u(c_1)$. Cette concentration est obtenue par dosage et s'obtient d'après l'expression

$$c_1 = \frac{c_B V_{B,eqv}}{V_A}$$

L'obtention de $u(c_1)$ va donc être réalisée en deux temps, à effectuer sur **Capytale** :

- 1) Détermination de l'incertitude de type B sur les grandeurs c_B , V_{Beq} et V_A . On prendra $u(c_B)/c_B \approx 1\%$, et vous déterminerez les autres incertitudes, notamment grâce aux indications sur la verrerie.
- 2) Détermination de $u(c_1)$ par propagation des incertitudes grâce à la méthode MONTE-CARLO.

- 12) En tenant compte des indications précédentes, calculer $u(c_1)$ et écrire le résultat du mesurage de c_0 sous la forme $M(c_0) = m(c_0) \pm u(c_0)$. Vous justifierez les incertitudes de type B que vous avez choisi pour $V_{B,eqv}$ et V_A .

Réponse

Pour le volume versé, on lit sur la pipette de classe A une tolérance de 0,02 mL. Pour le volume à l'équivalence, on a pris 0,2 mL de manière grossière : il faudrait faire une incertitude des deux Monte-Carlo et déterminer numériquement l'intersection plutôt qu'à la souris pour avoir une estimation plus réaliste. On obtient finalement

$$c_0 = (1,500 \pm 0,019) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 13) En déduire l'écart **normalisé** sur le degré du vinaigre.

Réponse

$$u(d) = \frac{M}{\rho_V} * u(c_0) \quad \text{et} \quad E_n = \frac{|d - d_{\text{theo}}|}{u(d)} \Rightarrow E_n = 8,75$$

La mesure est ainsi très éloignée du degré annoncé. Pour du vinaigre qu'on achète au supermarché, ça n'est pas grave, surtout s'il sert à nettoyer. Il faudrait cependant être critique pour une utilisation plus quantitative, notamment pour faire des produits ménagers.