

TP 20 - DOSAGE DU DEGRÉ D'ACIDITÉ D'UN VINAIGRE COMMERCIAL

Aujourd'hui, vous allez vous mettre dans la peau d'un ingénieur responsable du contrôle qualité d'une usine de vinaigre. L'acidité d'un vinaigre est renseignée sur les bouteilles par le degré d'acidité, qui correspond au titre massique de la solution en acide éthanóique (pourcentage de masse). En sortie de production, le vinaigre doit être testé afin de vérifier que le degré d'acidité corresponde à celui présent dans le cahier des charges. Une manière classique de déterminer ce degré d'acidité est au cœur de ce TP : le dosage acido-basique.

I Rappel sur les dosages

I.1 Principe

On cherche à déterminer la concentration c_A d'un volume V_A d'une solution inconnue A (on appelle souvent cette solution *solution à titrer*). L'idée est alors d'utiliser une deuxième solution B pour faire réagir une espèce chimique de B avec une espèce chimique de A . Si l'on connaît la concentration c_B de la solution B , on va chercher à déterminer le volume de cette solution à ajouter au volume V_A de A pour que les espèces qui réagissent soient dans les conditions stoechiométriques : on aura versé exactement assez de l'espèce de B qui réagit avec A pour consommer toute l'espèce présente dans A .

On appelle ce moment **l'équivalence**, et on note le volume versé $V_B = V_{eq}$. La quantité de matière des réactifs considérés sont alors $n_A = c_A V_A$ et $n_B = c_B V_B$ et nous savons que dans les conditions stoechiométriques $\nu_A n_A = \nu_B n_B$, on peut donc retrouver $c_A = c_B \frac{\nu_B V_B}{\nu_A V_A}$.

Le but est donc de déterminer l'équivalence, et on dispose de plusieurs méthodes différentes, à choisir selon le dosage réalisé. Pour un dosage acido-basique comme celui que vous allez réaliser, on peut utiliser la colorimétrie (changement de couleur de la solution grâce à un indicateur coloré) ou la pH-métrie (en exploitant la courbe $pH = f(V_B)$).

I.2 Dispositif expérimental

En général on utilise un volume V_A de concentration c_A dans un erlenmeyer (ou un bēcher). Pour homogénéiser la solution on place aussi un barreau magnétique et on pose le tout sur un agitateur magnétique. On verse la solution titrante de concentration c_B connue dans une burette. On ajoute alors progressivement un volume V_B jusqu'à l'équivalence.

Question (I.2.1)

Faire le schéma annoté du dispositif expérimental d'un dosage.

II Dosage

Objectifs :

- Mesurer le titre massique d'un vinaigre commercial.
- Tracer la courbe du dosage $pH = f(V_B)$.

II.1 Préparation du dosage

On note c_0 la concentration en acide éthanóique CH_3COOH du vinaigre commercial. Le vinaigre étant relativement concentré, on va tout d'abord le diluer d'un facteur 20, et noter $c = \frac{c_0}{20}$.

Question (II.1.1)

Préciser le protocole expérimental permettant d'obtenir $V_f = 200$ mL de vinaigre dilué. On schématisera et nommera la verrerie utilisée.

Question (II.1.2)

Après avis du professeur, mettre en œuvre le protocole que vous avez décrit.

Question (II.1.3)

Prélever $V = 20$ mL de la solution d'acide **diluée** et les introduire dans un bēcher. Y ajouter l'aimant et placer le tout sur l'agitateur magnétique en y introduisant la sonde de pH . Agiter mais pas trop fort de manière à ne pas faire de bulles (qui faussent le dosage) ni heurter la sonde pH (fragile).

Question (II.1.4)

Préparer une burette avec une solution de soude ($NaOH$) de concentration $c_B = 0,10$ mol/L. Pour cela, on dépasse le 0 et on vide le surplus dans le bêcher poubelle (pot de yaourt).

Question (II.1.5)

Ajouter dans le bêcher quelques gouttes (3 maximum) de phénolphtaléine.

Question (II.1.6)

Compléter votre schéma de dosage en précisant ce que contient la verrerie et les concentrations et volumes concernés.

Indication :

- La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une espèce en chimique en solution qui change de couleur en fonction du pH de la solution. Elle est incolore pour $pH < 8,2$, elle commence à rosir pour $8,2 < pH < 10$ (on appelle cette zone la zone de virage de l'indicateur coloré) puis est franchement rose pour $pH > 10$.

II.2 Réalisation du dosage

Question (II.2.1)

Lancer *Regressi* et préparer un tableur pour relever $pH = f(V_B)$.

Question (II.2.2)

Verser progressivement la soude dans le bêcher. On notera pH et V_B avec un pas de 1 mL au départ, mais lorsque la solution commence à prendre temporairement une légère teinte rose on ralentira et fera une mesure tous les 0,2 mL. On pourra accélérer à nouveau ensuite une fois que la couleur ne disparaît plus, jusqu'à vider la burette.

Question (II.2.3)

Au moment où la solution devient rose (à la goutte près) noter le volume de soude versé $V_B = V_{eq,color}$.

II.3 Détermination du titre massique

Question (II.3.1)

Quels ions contient une solution aqueuse de soude ?

Question (II.3.2)

Ecrire la réaction du dosage sachant quelle fait réagir l'acide éthanoïque et produit des ions éthanoates CH_3COO^- et de l'eau H_2O . Ecrire son quotient de réaction à l'équilibre.

Question (II.3.3)

Pour un couple acido-basique, on définit le pKa qui caractérise la "force" d'un acide ou d'une base. Pour l'acide éthanoïque $pKa = 4,8$, ce qui signifie que la constante d'équilibre de la réaction trouvée précédemment est $10^{14-4,8}$. On considère généralement une réaction comme totale si sa constante d'équilibre est supérieure à 10^4 . La réaction étudiée est-elle totale ?

Question (II.3.4)

En utilisant le volume équivalent trouvé par colorimétrie $V_{eq,color}$, déterminer la concentration c du vinaigre dilué.

Question (II.3.5)

En déduire c_0 la concentration du vinaigre, puis le titre massique sachant que la densité du vinaigre est $d = 1,01$ et que les masses molaires du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène sont $M(C) = 12,0$ g/mol, $M(O) = 16,0$ g/mol et $M(H) = 1,0$ g/mol. Comparer avec l'indication de la bouteille.

Indication :

- On peut aussi repérer le volume équivalent sur la courbe de dosage comme l'endroit où la pente de la courbe $pH = f(V_B)$ est la plus grande.

Question (II.3.6)

En utilisant *Regressi*, déterminer le volume équivalent avec la courbe $pH = f(V_B)$ que l'on appellera $V_{eq,courbe}$ et que l'on comparera à $V_{eq,color}$. Vous donnerez la méthode suivie dans le compte-rendu.

III Autour de la courbe de dosage

Objectifs :

- Connaître l'allure de différentes courbes de dosage.
- Utiliser la courbe de dosage pour lire des renseignements autres que la concentration inconnue.

III.1 Autres courbes de dosage

En dernière page sont données deux autres courbes de dosages, l'une d'un acide fort par une base forte, l'autre d'une base faible par un acide fort. Sur la première sont présentées des constructions géométriques permettant de repérer le volume équivalent (*méthode des tangentes*).

Vous venez d'effectuer le dosage d'un acide faible par une base forte.

Question (III.1.1)

Quelles sont les différences entre votre courbe et la courbe donnée ? On pourra en particulier commenter la forme de la courbe ou la valeur de pH à l'équivalence.

Question (III.1.2)

Quels sont les points communs entre votre dosage et celui d'une base faible par un acide fort ?

III.2 Points particuliers

Vous allez maintenant repérer quelques points particuliers sur votre courbe de dosage et celle d'une base faible donnée (les résultats ne sont plus valables pour une base forte et un acide fort).

Question (III.2.1)

On appelle demi-équivalence le point pour lequel $V_B = \frac{V_{eq}}{2}$. Sur votre courbe repérer la demi-équivalence et lire le pH , commenter.

Question (III.2.2)

On verra en cours qu'à la demi-équivalence $V_B = \frac{V_{eq}}{2}$, le pH de la solution est égal au pKa du couple acido-basique considéré $pH = pKa$. Essayer de montrer cette relation sachant que dans l'eau, $[H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$. Lire sur la courbe du dosage de l'ammoniac son pKa .

Question (III.2.3)

Au départ, on a le pH de la solution, en écrivant le quotient de réaction à l'équilibre, montrer qu'on peut mesurer la concentration de l'acide uniquement avec ce point à condition de connaître le pKa du couple. Que trouvez-vous comme concentration du vinaigre dans votre dosage ?

Question (III.2.4)

A votre avis, vers quel valeur de pH tend votre courbe de dosage ? (Quand $V_B \rightarrow \infty$).

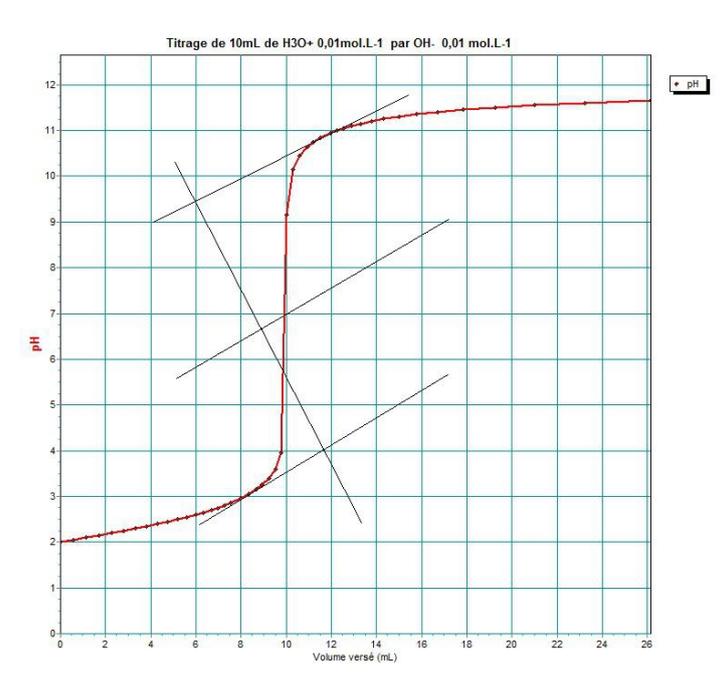


FIGURE 1 – Dosage d'un acide fort (acide chlorhydrique) par une base forte (soude).

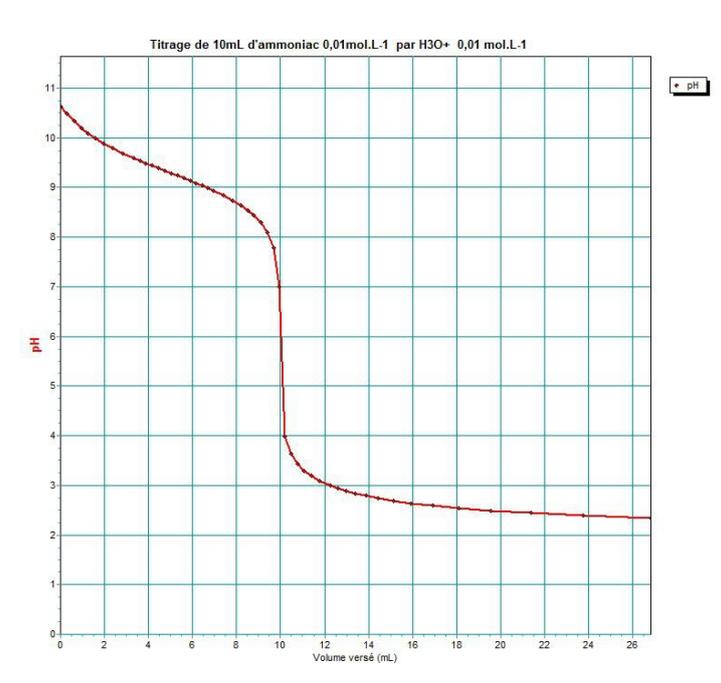


FIGURE 2 – Dosage d'une base faible (ammoniac) par un acide fort (acide chlorhydrique).