

# Correction du TP

## Au programme

### Savoir

- ◇ Titrage direct
- ◇ Equivalence
- ◇ Indicateur coloré de fin de titrage

### Savoir-faire

- ◇ Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- ◇ 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).
- ◇ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- ◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- ◇ Titrage par suivi conductimétrique et pH-métrie

## I Objectifs

- ◇ Revoir le protocole de dilution.
- ◇ 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.
- ◇ 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.

## II S'approprier

### II/A Introduction

On cherche à déterminer le degré d'un vinaigre par titrage pH-métrie et conductimétrique, à partir d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{OH}^-$ ). Un vinaigre est essentiellement une

solution aqueuse diluée d'acide éthanóïque (ou acétique) de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . 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 utiles

- ◇ 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 acido-basiques mis en jeu :  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  ( $\text{pK}_A = 14$ ) et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $\text{pK}_A = 4,8$ .

## II/B Principe d'un pH-mètre

Un pH-mètre est constitué de deux électrodes : une électrode de verre de potentiel d'électrode proportionnel au pH de la solution dans laquelle elle trempe et une électrode de référence (pour laquelle le potentiel d'électrode est fixe). Ces deux électrodes constituent une pile électrochimique et un millivoltmètre mesure la force électromotrice  $e$  de cette pile, qui est une fonction affine du pH :  $e = a + b\text{pH}$  où  $a$  et  $b$  sont deux constantes qui dépendent de la nature des électrodes et de la température. Avant toute mesure, il faut donc étalonner le pH-mètre.

## II/C Le principe de la conductimétrie

Cette méthode repose sur l'existence d'ions en solution et sur leur capacité à faciliter le passage d'un courant. La nature des ions et leurs concentrations modifient la conductance  $G$  du système (grandeur qui est l'inverse de la résistance  $R$ ) exprimée en S (Siemens). Plus le milieu est propice au passage du courant, plus la conductance est élevée. Celle-ci est reliée à trois paramètres principaux :

- 1) la conductivité  $\sigma$  du système
- 2) la longueur  $\ell$
- 3) la section  $S$  de la cellule

La conductance s'exprime alors selon 
$$G = \frac{\sigma S}{\ell}$$

Ainsi, on ne parle pas de conductance ~~de la solution~~, puisque la conductance dépend de la cellule de mesure et de sa géométrie. L'unité de conductivité est le  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ; le quotient  $K = \ell/S$  est appelé constante de cellule. Ainsi, on a  $G = \sigma/K$ . La mesure de la conductance s'effectue avec un conductimètre, qui est en fait un ohmmètre.

La conductivité  $\sigma$  de la solution peut alors s'exprimer par la **loi de Kohlrausch**, exprimée sous une forme avec la charge de l'ion :

### Loi de KOHLRAUSCH

$$\sigma = \sum_i \lambda_i |z_i| [\text{X}_i]$$

- ◇  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{X}_i$  (en  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) donnée dans les tables
- ◇  $z_i$  la charge de l'ion  $\text{X}_i$
- ◇  $[\text{X}_i]$  la concentration de l'ion  $\text{X}_i$  en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  (**Attention !!**)



### Important

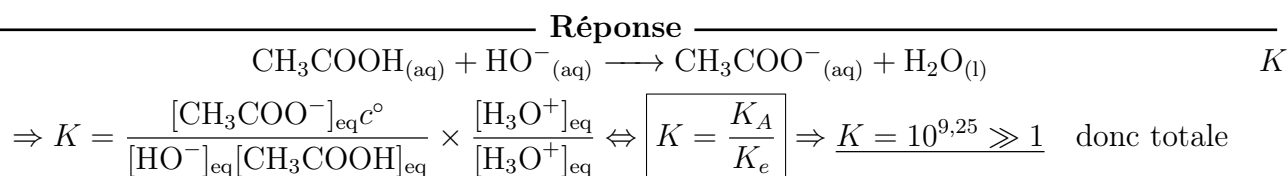
La conductivité  $\sigma$  de la solution prend en compte tous les ions présents dans la solution. Il faut donc faire l'inventaire des ions en solution avec soin, y compris les ions spectateurs.

La conductivité  $\sigma$  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,  $\sigma$  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.

## III Analyser

### III/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.



- ② Pourquoi peut-on suivre ce dosage par pH-métrie? par conductimétrie?

#### 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.

- 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.

### III/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 ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{HO}^-$ ) 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. Peut-on utiliser directement la solution commerciale ou faut-il la diluer? Si oui dans quelles proportions? Expliquer, dans ce cas, votre protocole expérimental.

## Réponse

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

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

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

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.



## IV Réaliser

## Important

Le port de la blouse fermée et des lunettes est obligatoire durant l'ensemble du TP. Les cheveux longs doivent être attachés, les lentilles de contact retirées, les jambes doivent être couvertes.

IV/A Préparation de la solution  $S_1$  à doser

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

## IV/B Réalisation du dosage par pH-métrie

## Important

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

## IV/B) 1 Étalonnage du pH-mètre

## 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<sup>e</sup> solution tampon à  $\text{pH} = 4$ .
- 7) Rincer de nouveau à l'eau distillée, puis appuyer sur mesure.
- 8) Le pH-mètre est prêt à être utilisé !

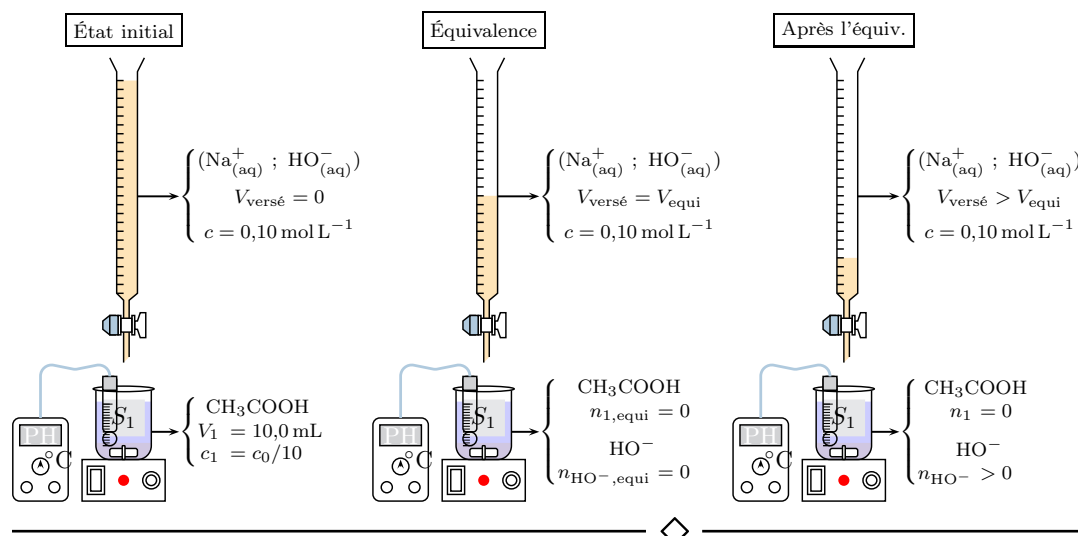
## IV/B) 2 Dosage

## 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.

## Réponse



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

## Réponse

Non corrigé.

## IV/B) 3 Exploitation des mesures

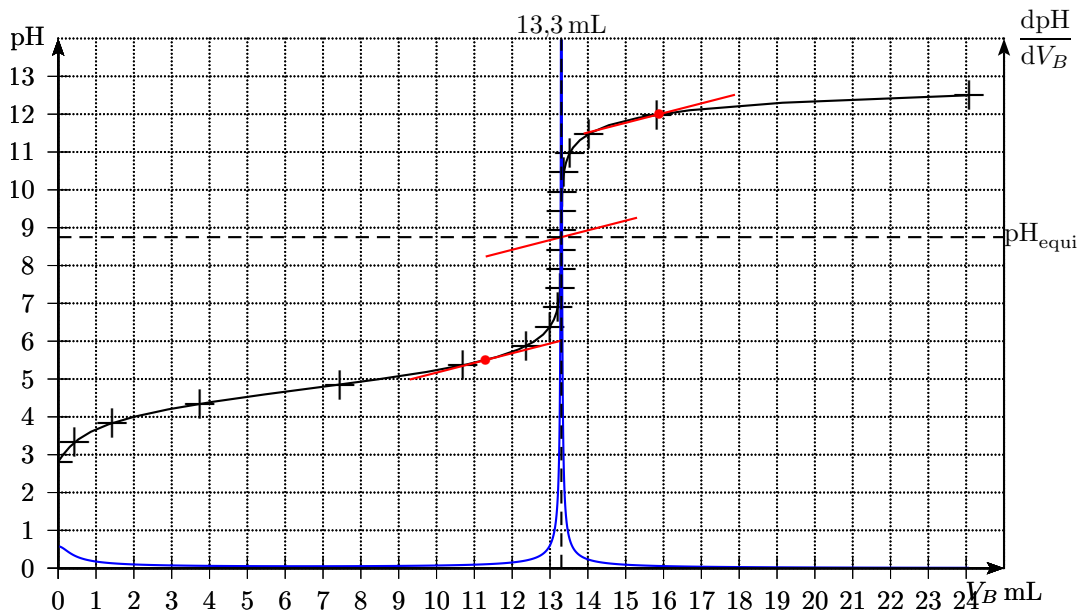
## Tracé de la courbe

- 1) Allumer l'ordinateur sur votre session, puis ouvrir Régressi.
- 2) Aller dans Fichier, nouveau, clavier et recopier votre tableau de valeurs ( $V_B$  ;  $\text{pH}$ ).

- 3) Afficher le graphe  $\text{pH} = f(V_B)$ . Relier les points expérimentaux grâce aux options de graphe et réaliser un lissage d'ordre 3.
- 4) 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 :  $V_{B,\text{equi}}$ .

### 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 :

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

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

### Réponse

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

## IV/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**

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

**TABLEAU 21.1** – 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 21.1, 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  $\text{pH}_{\text{equi}} \approx 8,75$ . C'est donc le **rouge de crésol** le plus adapté.

**Important**

**Nous ne réaliserons pas ce dosage.**

**IV/D Réalisation du dosage par conductimétrie****IV/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  $\sigma$ . 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.

**IV/D) 2** Dosage**Dosage**

- 1) Suivre le même protocole que pour le dosage pH métrique.
- 2) 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  $V_B \approx 2V_{B,\text{equi}}$ .

**Réponse**

Non corrigé.



IV/D) 3

 Exploitation des mesures

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



- 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 :  $V_{B,\text{equi}}$  (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.



V

 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

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

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  $c_B$ ,  $V_{B,\text{eq}}$  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  $c_1$  sous la forme  $M(c_1) = m(c_1) \pm u(c_1)$ . Vous justifierez les incertitudes de type B que vous avez choisi pour  $V_{B,\text{equi}}$  et  $V_A$ .

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_



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

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

