

TP N° 2 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre

I- But du TP

Le but de ce TP est de vérifier, à partir d'un dosage volumétrique et colorimétrique acido-basique, le degré d'acidité d'un vinaigre blanc de commerce, c'est-à-dire la masse d'acide éthanoïque pur contenu dans 100 g de vinaigre.

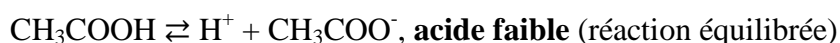
II- Rappels théoriques

II-1 définitions

Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases:

* Selon Arrhénius

Un **acide** est une substance qui donne des ions H^+ dans l'eau :



Une **base** est une substance qui donne des ions OH^- dans l'eau :



* Selon Brönsted

Un acide est une substance susceptible de **donner** des protons H^+ .

Une base est une substance susceptible d'**accepter** ou de **fixer** des protons H^+ .

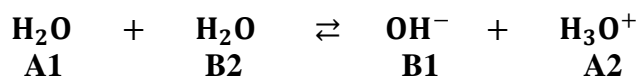
On constate qu'à un acide correspond toujours une base **conjuguée** et réciproquement ; on parle de **couple acide/base**. Par ailleurs, un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré. Cette base sera souvent (mais pas toujours) le solvant **eau**, ce qui donnera l'ion **hydronium** H_3O^+ .

* Selon Lewis

Un acide est un accepteur de doublets d'électrons et une base est un donneur de doublets d'électrons.

II-2 Autodissociation de l'eau

L'eau se comporte à la fois comme acide et base, on dit qu'elle est **amphotère**. D'où l'équilibre d'autodissociation de l'eau :



Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autodissociation de l'eau. Cette constante est notée K_e . On a donc: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ avec $K_e = 10^{-14}$ à 25°C.

II-3 Notion de pH

Le pH mesure l'acidité d'une solution.

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Pour une solution acide, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ donc $\text{pH} < 7$.

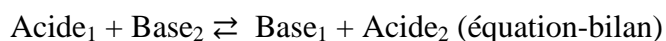
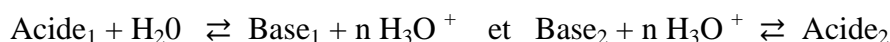
Pour une solution basique, $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ donc $\text{pH} > 7$.

Une solution neutre est telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ donc son $\text{pH} = 7$.

II-4 Réactions acido-basiques

La réaction acido-basique résulte du transfert de protons H^+ entre l'acide d'un couple acide₁/base₁ et la base d'un autre couple acide₂/base₂.

Pour écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les deux couples, on écrit d'abord les demi-équations associées, puis on les additionne de façon à ne plus avoir les ions hydronium H_3O^+ :



II-5 Dosage (ou titrage) acido-basique

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer **la concentration molaire** de cette espèce. Cela revient aussi à déterminer **la quantité de matière** de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution.

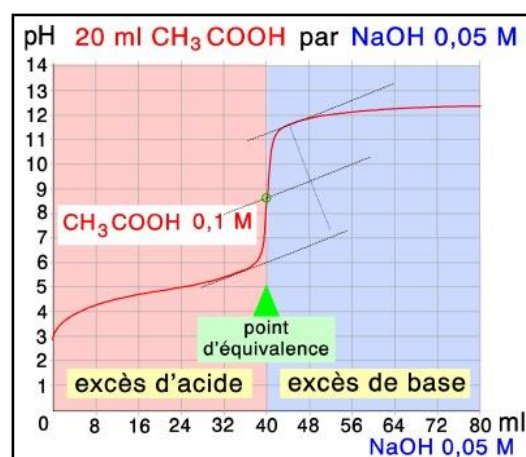
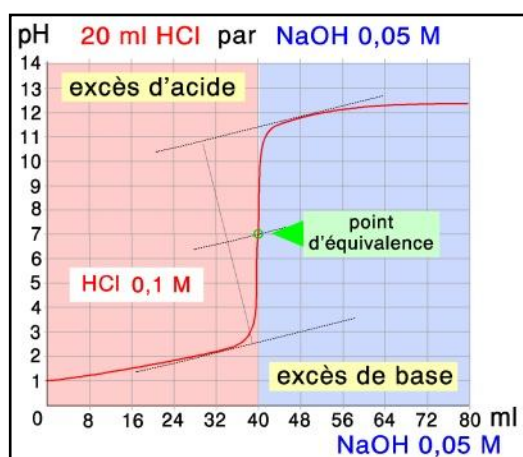
Le choix d'une réaction de dosage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être:

- * **unique** (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents),
- * **totale** (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence),
- * **rapide** (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).

Un **titrage acido-basique** est un dosage au cours duquel la réaction est une réaction acido-basique. Il peut être suivi par :

- * **colorimétrie** en utilisant un indicateur coloré.
- * **pH-métrie** en suivant l'évolution du pH au cours de la réaction.
- * **conductimétrie** en suivant l'évolution de la conductivité de la solution au cours de la réaction.

Un **titrage acido-basique colorimétrique** consiste à repérer l'**équivalence** à l'aide du virage d'un indicateur coloré acido-basique approprié, placé en petite quantité dans la prise d'essai d'un des réactifs.



Rappelons qu'à l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage et on aura : $N_{\text{Acide}} \cdot V_{\text{Acide}} = N_{\text{Base}} \cdot V_{\text{Base}}$

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase, cette relation devient : $C_{\text{Acide}} \cdot V_{\text{Acide}} = C_{\text{Base}} \cdot V_{\text{Base}}$.

Remarque

* Lorsque l'on titre un acide fort par une base forte (ou inversement), l'équation du dosage sera : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

* Dans le cas du titrage d'un acide faible (HA) par une base forte (BOH), l'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit : $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

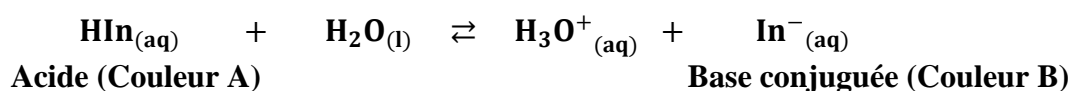
Choix d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré convient pour le titrage si sa **zone de virage** (ou **zone de teinte sensible**) contient le pH à l'équivalence. Le saut de pH étant en général très brutal à

l'équivalence, l'ajout d'une seule goutte de réactif provenant de la burette suffit à provoquer le virage de l'indicateur.

Définition et propriétés des indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique (ou indicateur de pH) est un couple acide/base, noté HIn/In^- , dont les espèces conjuguées ont des teintes (ou couleurs) différentes. En solution aqueuse, la forme acide (HIn) et la forme basique (In^-) participent à l'équilibre chimique suivant :



La constante de cet équilibre est la constante d'acidité K_a du couple HIn/In^- :

$$K_a = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)_{\text{éq}}.$$

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La couleur de la solution que l'on observe dépend de la forme prédominante et donc du pH de la solution.

- * Si $[\text{HIn}] > 10[\text{In}^-] \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_a - 1$, la solution prend alors la couleur A de la forme acide ;
- * Si $[\text{In}^-] > 10[\text{HIn}] \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$, la solution prend alors la couleur B de la forme basique ;
- * Si $[\text{HIn}] = [\text{In}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$ et on a un mélange des 2 couleurs A et B ou teinte sensible.

On considère donc que la zone de virage (non distinction des 2 couleurs) est située dans le domaine

$\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'indicateurs acido-basiques usuels :

Nom de l'indicateur	Intervalle du pH	Couleur dans la zone acide	Couleur dans la zone basique
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	Jaune	Bleu
Rouge de phénol	6,4 – 8,0	Jaune	Rouge
Phénolphthaléine	8,0 – 10,0	Incolore	Rose foncé
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,7	Orange-jaune	Violet

Exemples

* A l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH est égal à 7, à 25°C. On peut alors utiliser le bleu de bromothymol comme indicateur coloré acido-basique car sa zone de virage (6 - 7,6) contient le pH à l'équivalence.

* Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, la solution à l'équivalence est basique, le $\text{pH}_{\text{éq}}$ est aux alentours de 8 (un peu plus). D'après les indicateurs donnés, la phénolphthaléine

semble le mieux convenir car le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de cet indicateur coloré.

III- Manipulations

III-1 Principe

Doser une espèce dans une solution signifie déterminer la concentration de cette espèce dans la solution. Un titrage est une méthode de dosage mettant en œuvre une réaction chimique entre l'espèce à doser (espèce titrée) et un réactif convenablement choisi, appelé réactif titrant. Il s'agit dans ce TP de réaliser un dosage volumétrique et colorimétrique acido-basique pour vérifier le degré d'acidité d'un vinaigre blanc de commerce.

III-2 Matériel et produits

Matériel	Produits
<ul style="list-style-type: none"> - Béchers - Erlenmeyers - Pipette graduée de 10 mL - Fiole jaugée de 100 mL 	<ul style="list-style-type: none"> - Burette graduée - Vinaigre blanc de commerce (5°) - Solution de soude (NaOH) 0,1 M - Phénolphthaléine - Eau distillée

III-3 Mode opératoire

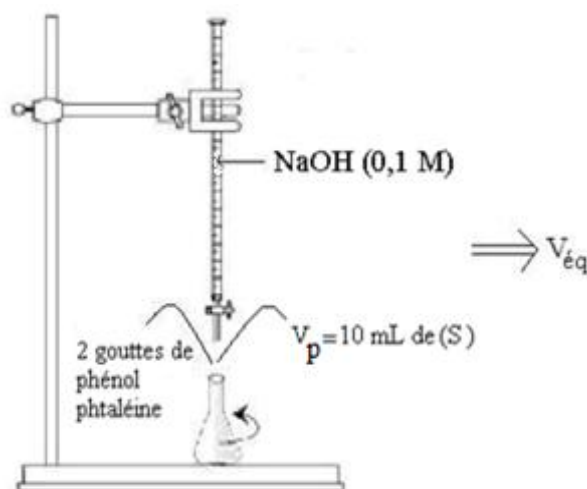
a) Dilution de la solution commerciale (S₀)

On veut effectuer une dilution de 10 de la solution commerciale (S₀).

Solution mère (S₀) : C_M, V_M → Solution fille (S) : V_F = 100 mL et $F = \frac{C_M}{C_F} = 10$. Le facteur de dilution étant égal à 10 $\Rightarrow V_M = \frac{V_F}{10} = 10$ mL.

b) Dosage de la solution diluée (S) par NaOH

- Remplir la burette, préalablement rincée, avec la solution de soude (NaOH) de concentration molaire C_B = 0,1 mol.L⁻¹.
- Vérifier l'absence de bulle d'air dans le bas de la burette et ajuster au zéro.
- Dans un erlenmeyer, introduire avec précision V_p = 10,0 mL de solution S.
- Ajouter alors deux gouttes de phénolphthaléine (notée φφ).



- Procéder au dosage en faisant d'abord un dosage rapide puis **un dosage précis (à la goutte) trois fois.**

Dosage rapide (détermination d'un encadrement du volume équivalent)

- Ajouter la solution de soude millilitre par millilitre et noter la couleur de la solution. Lorsque la solution change de couleur, noter le volume équivalent correspondant.

Ce dosage permet d'encadrer la zone d'équivalence.

Dosage précis (ou dosage à la goutte)

- Recommencer à nouveau le titrage depuis le début.

- Verser rapidement la solution de soude jusqu'à 1,5 mL ou 2 mL de la zone d'équivalence, puis goutte à goutte jusqu'à l'équivalence. Noter alors le volume équivalent V_{eq} .

III-4 Exploitation des résultats de mesure

A l'équivalence : $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$. Or CH_3COOH est un monoacide et $NaOH$ est une monobase, la relation précédente devient : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$. On aura donc : $C \cdot V_p = C_B \cdot V_{eq}$ avec V_p le volume de la prise d'essai de la solution $S \Rightarrow C = \frac{C_B V_{eq}}{V_p}$.

Or la solution commerciale est **F** fois plus concentrée $\Rightarrow C_0 = F \cdot C$.

On définit le **degré d'acidité d'un vinaigre (D°)** comme étant **la masse d'acide éthanoïque pur (CH_3COOH) contenu dans 100 g de vinaigre.**

C_0 représente le nombre de moles de CH_3COOH dans **1000 mL** de vinaigre. Ce nombre de moles est noté n_0 .

En passant aux masses, on aura :

Pour l'acide éthanoïque : $m_0 = Mn_0$ et pour le vinaigre : $\rho_{vinaigre} = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho_{vinaigre} \cdot V$

avec $V = 1000$ mL. On obtient alors :

$$\begin{aligned} Mn_0 (g) &\rightarrow 1000\rho_{vinaigre} (g) \\ D^\circ &\rightarrow 100 (g) \\ \Rightarrow D^\circ = \frac{100Mn_0}{1000\rho_{vinaigre}} &\Rightarrow D^\circ = \frac{Mn_0}{10\rho_{vinaigre}} \end{aligned}$$

Remarque

La relation finale entre la grandeur calculée et les grandeurs mesurées est telle que :

$$D^\circ = \frac{FC_B V_{eq} M}{10V_p \rho_{vinaigre}}$$

On donne : $V_p = 10,0$ mL, $F = 10$, $C_B = 0,1$ M, $M_{CH_3COOH} = 60$ g.mol⁻¹ et $\rho_{vinaigre} =$