

## **TRAVAUX PRATIQUES DE GENE DOSAGES 2**

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- Dosage
- Molécules de la santé
- Acide et bases (Lycée)

### **PROTOCOLES :**

#### **A-DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON**

#### **B- DOSAGE DU DIOXYGENE DANS L'EAU : METHODE DE WINKLER**

#### **C- TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE**

#### **D- DOSAGE DE L'ACIDE ACETIQUE DANS UN VINAIGRE**

## A-DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON (DOSAGE INDIRECT)

Références : F. Daumarie, Florilège de chimie pratique, page : 213, ISBN 2 7056 6373 8

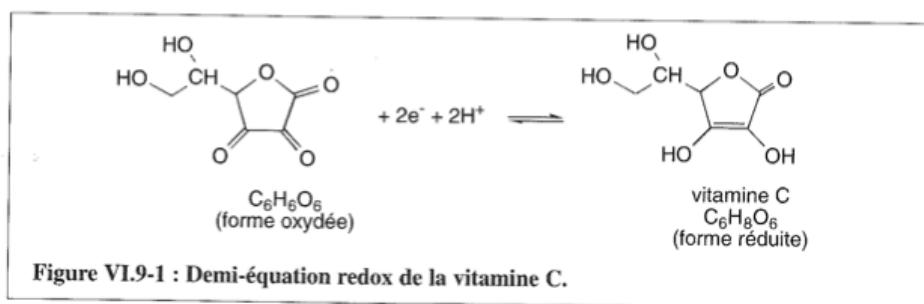
Techniques : Dosage en retour

Caractérisations : quantité de matière

Durée : 45 mn (dont 30 mn d'attente)

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 7 : Dosage
- LC 12 : Molécules de la santé



Temps de manipulation : 15 min + 30 min d'attente

### Matériel :

- 1 burette graduée 50 mL
- 2 pipettes jaugées 5 +10 mL
- 1 agitateur magnétique + barreau
- 4 bêchers 100 mL
- 1 erlenmeyer 125 mL
- 1 morceau de gaze
- 1 entonnoir à solide
- 1 presse-citron
- 1 couteau

### Produits :

- 1 citron
- I<sub>2</sub> dans KI (sol. aqueuse à 5,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sol. aqueuse à 5,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
- empois d'amidon ou thiodène
- eau permutée

### VI.9.1 Objectif

Déterminer, par une méthode potentiométrique, la quantité de vitamine C contenu dans un jus de citron pressé.

Le dosage est indirect, car la réaction de la vitamine C avec le diiode est lente (on attend 30 min). Cette expérience complète avantageusement le dosage des acides contenus dans un jus de citron (cf. § VI.2) et s'inscrit dans le cadre de dosages de produits d'usage courant.

### VI.9.2 Manipulation

#### VI.9.2.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

##### a) Jus de citron

Presser un citron et filtrer le jus dans l'erlenmeyer sur le morceau de gaze placée dans l'entonnoir. Prélever 10,0 mL avec la pipette et les placer dans le bêcher. Le jus de citron est prêt à être dosé.

*b) Solution de diiode dans KI à  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$*

Dissoudre 127,5 mg de  $I_2$  ( $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) et 834,0 mg de KI ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) dans une fiole de 100 mL avec de l'eau permutée. Le rapport des concentrations vaut alors :

$$\frac{[KI]}{[I_2]} \approx 10$$

L'incertitude sur la concentration du diiode est égale à  $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit :

$$[I_2] = (5,00 + 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

*c) Solution de  $Na_2S_2O_3$  à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$*

Peser 0,0790 g de thiosulfate de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau permutée.

*Remarque : KI n'intervient pas dans le dosage mais sert à solubiliser  $I_2$  dans l'eau (sous forme  $I_3^-$ ).*

#### VI.9.2.2 DOSAGE DE LA VITAMINE C PAR UN EXCÈS DE DIOODE

Ajouter exactement 10,0 mL de solution de diiode à  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ) dans le bêcher contenant les 10,0 mL de jus de citron. Laisser 30 min sous agitation.

*Remarque 1 : La quantité initiale de diiode introduite est  $n_0 = [I_2] V_0$  soit  $5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .*

*Remarque 2 : Plus le temps de mise en contact entre  $I_2$  et la vitamine C est long, plus on est sûr que toute la vitamine C a réagi.*

#### VI.9.2.3 DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIOODE PAR LE THIOSULFATE

Remplir la burette de solution de thiosulfate de sodium  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Effectuer le dosage en versant des petits volumes de thiosulfate (fig. VI.9-2) jusqu'à ce que la solution passe du brun au jaune (0,50 mL par 0,50 mL).

Ajouter alors l'indicateur coloré (empois d'amidon – 5 gouttes ou thiodène – 2 mL) et verser, goutte à goutte, le thiosulfate jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. Noter le volume équivalent  $V_e$  obtenu ( $V_e \approx 5 \text{ mL}$ ).

### VI.9.3 Discussion

#### VI.9.3.1 PRINCIPE DU DOSAGE EN RETOUR

La vitamine C est un réducteur qui réagit lentement avec le diiode introduit. Il faut attendre donc 30 min avant de débuter le dosage. Le diiode étant introduit en excès, on peut supposer que l'on a une réaction quasi totale (déplacement d'équilibre par excès de réactif) qui transforme la vitamine C en sa forme oxydée (fig. VI.9-1).

On dose le diiode n'ayant pas réagi par le thiosulfate de sodium. Connaissant la quantité de diiode initiale ( $n_0$ ) et la quantité de diiode n'ayant pas réagi ( $n_{\text{excès}}$ ), on en déduit par différence la quantité de diiode ayant réagi avec la vitamine C ( $n_{\text{vit}} = n_0 - n_{\text{excès}}$ ). Cette technique est appelée communément *dosage en retour* ou *indirect*.

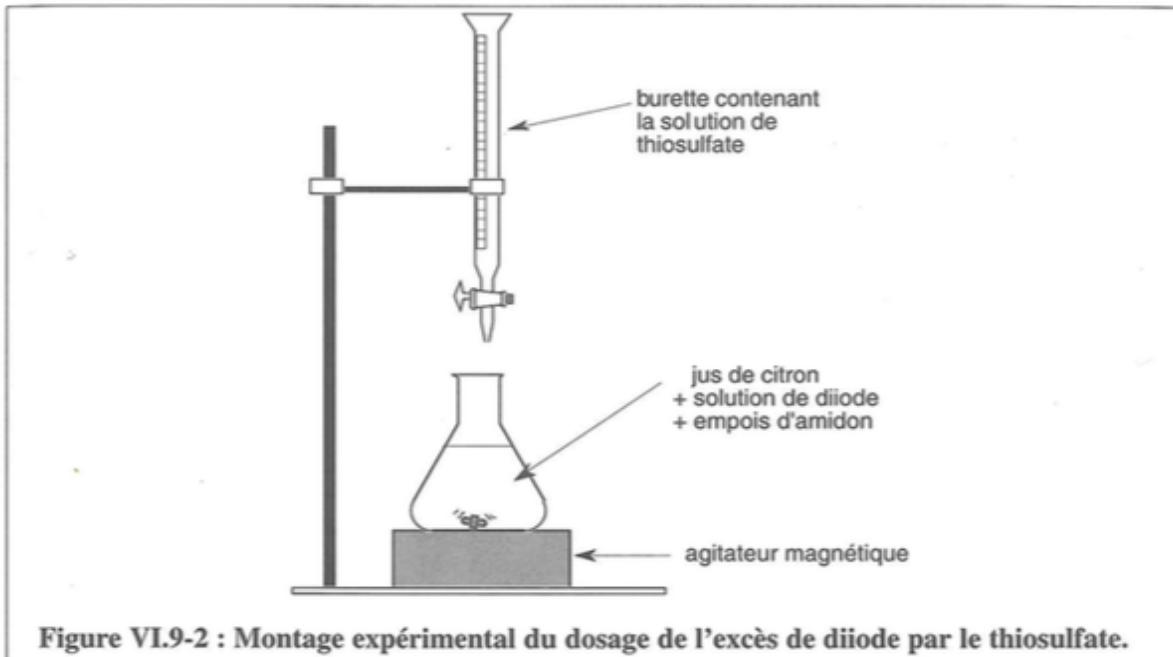


Figure VI.9-2 : Montage expérimental du dosage de l'excès de diiode par le thiosulfate.

*Remarque : On peut parfaitement appliquer ce protocole au dosage de la vitamine C contenue dans un cachet de 1000 mg. Pour cela, dissoudre 1 cachet dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau permutée. Diluer 10 fois la solution en prélevant 10,00 mL à la pipette jaugée, en les transvasant dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant avec de l'eau permutée. La solution de vitamine C est prête ( $C_{vit\ C} \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et le protocole peut être repris au § VI.9.2.2.*

#### VI.9.3.2 ÉTUDE DE LA COURBE DE DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIODE PAR LE THIOSULFATE

La première réaction quantitative qui a lieu est celle du glucose avec le diiode :



La deuxième réaction quantitative (réaction de dosage) est celle de l'excès de diiode avec le thiosulfate :



Lors du dosage, on obtient l'équivalence pour  $V_e = 5,0 \text{ mL}$ . On a :

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{excès} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

car :

$$[Na_2S_2O_3] = (5,03 + 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité  $I_2$  n'ayant pas réagi avec la vitamine C est :

$$n_{excès} = (1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{\Delta n_{excès}}{n_{excès}} = \frac{\Delta C_{Na_2S_2O_3}}{C_{Na_2S_2O_3}} + \frac{\Delta V_e}{V_e} = 6,77 \cdot 10^{-3} + \frac{0,09}{5,00} = 0,023$$

$$\Rightarrow \Delta n_{excès} = 0,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

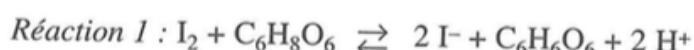
La quantité de vitamine C se déduit automatiquement :

$$\begin{aligned} n_{\text{vit}} &= n_0 - n_{\text{excès}} = 5 \cdot 10^{-5} - 1,26 \cdot 10^{-5} \\ &= (3,74 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \Rightarrow [C_6H_8O_6] = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule l'incertitude sur le résultat :

$$\frac{\Delta[C_6H_8O_6]}{[C_6H_8O_6]} = \frac{\Delta n_{\text{vit}}}{n_{\text{vit}}} + \frac{0,02}{10,00} = 0,02 \Rightarrow [C_6H_8O_6] = (3,74 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

#### VI.9.3.3 DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS DE DOSAGE



$K_1$

$$K_1 = \frac{[I^-]^2 [C_6H_6O_6] [H^+]^2}{[I_2] [C_6H_8O_6]}$$

On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_1 = E_{I_2/I^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \quad \text{pour } I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

$$E_2 = E_{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[C_6H_6O_6][H^+]^2}{[C_6H_8O_6]} \quad \text{pour } C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_8O_6$$

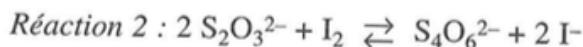
d'où :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = (0,54 - 0,13) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_1}$$

À l'équilibre :  $E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow \log K_1 = 13,89 \Rightarrow K_1 = 7,9 \cdot 10^{13}$ .  
Autre méthode :

$$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0 = -79\ 130 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = 7,4 \cdot 10^{13}$$



$K_2$

On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_3 = E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \quad \text{pour } S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$$

$$E_4 = E_{I_2/I^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$\Delta E = E_4 - E_3 = E_{(I_2 / I^-)}^0 - E_{(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-})}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2}$$

À l'équilibre :

$$\log K_2 = \frac{2.(0,54 - 0,08)}{0,059} \Rightarrow K_2 = 3,9 \cdot 10^{15}$$

Autre méthode :

$$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0 = -88\ 780 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = 3,6 \cdot 10^{15}$$

#### VI.9.3.4 BESOINS EN VITAMINE C

Les besoins journaliers sont de l'ordre de 75,0 mg, soit  $4,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/j}$ .

Un citron donne environ 20 mL de jus. Il contient en moyenne  $3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de vitamine C. Si l'apport en vitamine C ne provenait que du jus de citron, il faudrait en boire 114 mL, soit environ 6 citrons/j.

La carence en vitamine C donne lieu à des maladies comme le scorbut dont les symptômes sont, notamment, le déchaussement des dents, la perte des cheveux et une grande fatigue.

#### VI.9.4 Données relatives à l'expérience<sup>12</sup>

Produit	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Couple redox	E° (V) à 25 °C
Vitamine C forme réduite	176	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0,54
Dioxyde	254	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,080
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	258	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0,13

$$\Delta_r G^0 = -n \cdot F \cdot E^0$$

n      nombre d'électrons de la demi-équation redox

F      constante de Faraday (96 500 C.mol<sup>-1</sup>)

12 Tables de chimie, Tonneau, De Boeck.

**Questions auxquelles il faut savoir répondre :**

- a) Quelle est la définition de dosage en retour ?
- a) Quelle est la fonction de KI ?
- b) Pour quoi utilisez-vous l'empois d'amidon ?
- c) Ecrire l'équation de dosage.
- d) Calculer la concentration de la vitamine C.

## B- DOSAGE DU DIOXYGENE DANS L'EAU : METHODE DE WINKLER

Référence : JFLM, La chimie expérimentale 1. Chimie générale, page : 77, ISBN 2 10 048461 3

Techniques : Dosage iodométrie

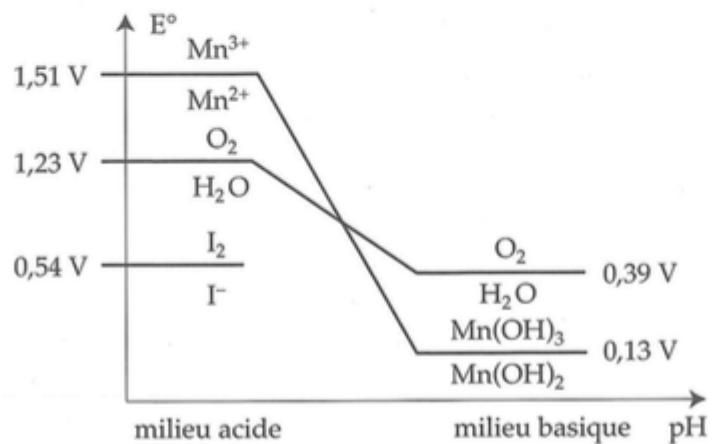
Durée : 1h 30

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 7 : Dosage
- LC 14 : Acide et bases (Lycée)

Il s'agit de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. À l'équilibre, sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, ..., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau ; l'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

### 5.4.1 Dosage de $O_2$ dans l'eau du robinet<sup>12</sup>



On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Les potentiels redox des couples mis en jeu sont :

- Mn(III)/Mn(II)      1,51 V à pH 0    0,13 V à pH 14
- O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O            1,23 V à pH 0    0,39 V à pH 14
- I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>            0,54 V à pH 0    I<sub>2</sub> n'existe pas à pH basique (dismutation en iodate et iodure)

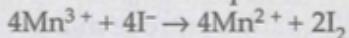
**Matériel et produits :** grand cristallisoir ou cuvette, erlen de 250 mL et son bouchon, pipette de 50 mL, burette, agitation magnétique, spatule, accès à une balance, coupelles de pesée, papier pH, pastilles de soude, chlorure de manganèse (solide), solution d'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup>, iodure de potassium (solide), solution de thiosulfate de sodium (0,010 mol.L<sup>-1</sup>), thiocyanate.

Mode opératoire	Signification
<ul style="list-style-type: none"> <li>• On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallisoir. On remplit à ras bord un erlen de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique.</li> <li>• <b>1<sup>re</sup> étape :</b> On ajoute ≈ 700 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide).</li> <li>• On bouche rapidement sans emprisonner d'air.</li> <li>• On agite pendant 30 minutes.</li> <li>• Un solide brun précipite.</li> <li>• <b>2<sup>e</sup> étape :</b> On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à pH &lt; 7.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C'est une expérience qui déborde toujours.</li> <li>• Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III), (voir les potentiels des couples en fonction du pH). À ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)<sub>2</sub> qui est dans le milieu et non pas l'ion Mn<sup>2+</sup> : <math display="block">\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2</math> </li> <li>• Si on laisse de l'air, celui-ci sera petit à petit dissous et on aura pour le dosage une valeur par excès.</li> <li>• Les concentrations sont faibles, la cinétique est lente.</li> <li>• C'est Mn(OH)<sub>3</sub> formé par la réaction : <math display="block">4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn}(\text{OH})_3</math> </li> <li>• Il faut faire vite pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage.</li> <li>• À pH &lt; 7, les hydroxydes se redissolvent : <math display="block">\text{Mn}(\text{OH})_3 \text{ formé} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">\text{et } \text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ excès} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}</math> </li> <li>• On se met à pH &lt; 7 pour pouvoir oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> à l'étape suivante. À ce pH, le dioxygène qui se dissout n'oxydera plus Mn(II), à cause du potentiel du couple en milieu acide.</li> </ul>

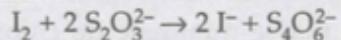
- 3<sup>e</sup> étape : Ajouter 3 g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

- Pipetter exactement  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_{\text{thio}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence de thiodène. Soit  $V_e$  le volume à l'équivalence.

- Il faut que tout Mn(III) soit réduit par un excès de I<sup>-</sup> suivant l'équation :



- On dose le diiode formé par le thiosulfate ; il s'en est formé d'autant plus qu'il y avait beaucoup de dioxygène dissous initialement.



Les équations chimiques intervenant lors de ce dosage sont nombreuses. En se limitant aux équations redox, on a (on symbolise par Mn(II) toutes les espèces de manganèse au degré d'oxydation 2) :

- Équation 1 :  $4\text{Mn}(\text{II}) + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}(\text{III}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- Équation 2 :  $4\text{Mn}(\text{III}) + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn}(\text{II}) + 2\text{I}_2$ ,
- Équation 3 :  $2\text{I}_2 + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 4\text{I}^- + 2\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

## CALCULS

On peut effectuer un calcul de proche en proche en utilisant toutes les équations redox ; on calcule la quantité de I<sub>2</sub> dosé, puis celle de Mn(III) impliqué et enfin celle de O<sub>2</sub> dissous.

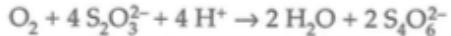
- Quantité de I<sub>2</sub> dosé =  $n_{\text{I}_2} = V_e \times C_{\text{thio}} / 2$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 3)
- Quantité de Mn(III) formé =  $n_{\text{Mn}(\text{III})} = n_{\text{I}_2} \times 2$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 2)
- Quantité de O<sub>2</sub> initialement présent  $n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn}(\text{III})} / 4$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 1)

La concentration du dioxygène initial dans l'eau est donc :

$$\begin{aligned} [\text{O}_2] &= n_{\text{O}_2} / V_0 = n_{\text{Mn}(\text{III})} / 4V_0 = 2n_{\text{I}_2} / 4V_0 = n_{\text{I}_2} / 2V_0 = V_e \times C_{\text{thio}} / 4V_0. \\ &[O_2] = 5 \cdot 10^{-5} \times V_e \text{ (avec } V_e \text{ en mL)}^{13} \end{aligned}$$

---

13. En ajoutant membre à membre les 3 équations chimiques 1, 2 et 3 du dosage, on trouve l'équation chimique fictive (fictive car au moment où on ajoute le thiosulfate, il n'y a plus du tout de dioxygène) :



Une mole de dioxygène correspond donc à 4 moles de thiosulfate.

On retrouve donc :  $[\text{O}_2] = V_e \times C_{\text{thio}} / 4V_0$ .

### 5.4.2 Tableau de la qualité d'une eau<sup>14</sup>

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d' excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité / mS.cm <sup>-1</sup> à 20 °C	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20° C	20 à 22° C	22 à 25° C	> 25° C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O <sub>2</sub> dissous / mg.L <sup>-1</sup>	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO / mg.L <sup>-1</sup>	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBO <sub>5</sub> / mg.L <sup>-1</sup>	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N / mg.L <sup>-1</sup> )	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O<sub>2</sub> ; c'est ce que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBO<sub>5</sub> = demande biochimique en O<sub>2</sub> en 5 jours ; c'est ce que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.

La concentration du dioxygène dans l'eau est donnée dans le tableau ci-après à différentes températures.

Température (°C)	0	20	25	40	60	80
Solubilité (mg de O <sub>2</sub> par kg d'eau)	69,4	43,4	39,3	30,8	22,7	13,8
Solubilité de O <sub>2</sub> / mmol.L <sup>-1</sup>	2,17	1,35	1,22	0,96	0,69	0,42

La conversion de g.kg<sup>-1</sup> en mol.L<sup>-1</sup> prend en compte la variation de la masse volumique ( $\rho$ ) de l'eau avec la température.

La formule utilisée est : concentration =  $\rho \times$  masse de O<sub>2</sub>/32, en prenant 32 pour la masse molaire de O<sub>2</sub>, en g.mol<sup>-1</sup>.

14. D'après J.-L. Vigne, G. André et F. Kapala, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7<sup>e</sup> éd., 1997-98, CRPC, ENS de Cachan, p. 86.

## C- TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE

**Références :** Danielle Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille ox-red, 2eme édition page : 404, ISBN:987-2-8041-6333-4

**Techniques :** Potentiométrie, méthode de MOHR (dosage par précipitation / colorimétrique)

**Durée : 40 mn**

**Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :**

- LC 7 : Dosage
- LC 12 : Molécules de la santé

<b>3 F.14</b>	<b>Titrage des ions chlorure dans le serum physiologique (potentiométrie, méthode de MOHR)</b>	
Durée :	Préparation 30 min Manipulation 10 min <sup>1</sup>	Bibliographie : [70]
<b>Prérequis</b>  Savoir : - effectuer un titrage potentiométrique.	<b>Objectifs</b>  - Doser un produit utilisé dans la vie courante.	<b>Thème d'enseignement</b>  - Dosages - Potentiométrie - Contrôle qualité
<b>Matériel</b>  3 A + :  ECS + allonge ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou ESM <sup>2</sup> électrode d'argent erlen gradué de 250 mL, avec bouchon ou film étirable ( $\text{AgNO}_3$ )		<b>Réactifs</b>  Sérum physiologique, $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ , 0,15 mol·L <sup>-1</sup> , 50 mL $\text{AgNO}_3$ , solution à 0,100 mol·L <sup>-1</sup> , 100 mL,   $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , chromate de potassium, solution à ~ 5 %   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , nitrate d'ammonium, solution saturée
<b>Principe</b>  On dose les ions chlorure du serum physiologique par la méthode de MOHR et par potentiométrie. Dans les deux cas, l'équation stœchiométrique de la réaction du titrage est :		$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$

## Mode opératoire

### a) Titrage de la solution d'ions chlorure par la méthode de MOHR

Prélever 10,00 mL de la solution de sérum physiologique (pipette jaugée) et les transvaser dans un bêcher ; ajouter 2 gouttes de solution de chromate de potassium.

Doser cette prise d'essai par la solution de nitrate d'argent placée dans la burette. Le titrage est terminé quand une coloration rouge brique<sup>3</sup> persiste dans la solution après agitation.

### b) Titrage de la solution d'ions chlorure par potentiométrie

Pour ce titrage potentiométrique, on veut suivre l'évolution du potentiel dans une solution ne contenant que des ions  $\text{Ag}^+$  (oxydant du couple  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$ ) ; on choisit donc :

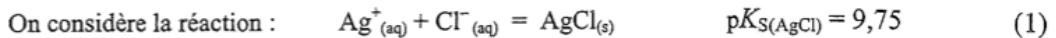
- électrode de **référence**, électrode au *calomel* (ECS) munie d'une *allonge* (solution saturée de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou, si possible, électrode au sulfate de mercure(II), ESM ;
- électrode de **mesure**, électrode d'**argent** deuxième membre du couple Ox / Rédu.

Prélever 10,00 mL de la solution de sérum physiologique (pipette jaugée) et les transvaser dans un bêcher. Ajouter 90 mL d'eau distillée (éprouvette).

Doser par la solution de  $\text{AgNO}_3$  (burette) en notant le potentiel de la solution après chaque addition de 1 mL de solution titrante. Faire des additions de 0,1 ou 0,2 mL à proximité du point équivalent (déterminé au préalable par la méthode de MOHR).

## Compléments théoriques

### Méthode de MOHR



La méthode de MOHR consiste à repérer le point de fin de réaction à l'aide d'un indicateur, le chromate de potassium qui donne avec les ions  $\text{Ag}^+$  un précipité rouge de chromate d'argent.



Les deux précipités n'ayant pas la même stœchiométrie, on doit comparer leurs solubilités et non leurs produits de solubilité.

#### Pour $\text{AgCl}$

Soit  $s_{\text{AgCl}}$  la solubilité de  $\text{AgCl}$ , on a  $s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  et  $K_{\text{S}(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s_{\text{AgCl}})^2$  d'où  $s_{\text{AgCl}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ .

#### Pour $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

Soit  $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , on a  $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+] / 2 = [\text{CrO}_4^{2-}]$  et  $K_{\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = [\text{Ag}^+] [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 (s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4})^3$  d'où  $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = (1/4 K_{\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)})^{1/3} = 6,54 \cdot 10^{-5}$ .

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est donc plus soluble que  $\text{AgCl}$  :  $\text{AgCl}$  précipite le premier.

Lors du titrage, les ions  $\text{Ag}^+$  réagissent immédiatement avec les ions  $\text{Cl}^-$  tant que le point d'équivalence n'est pas atteint. Au point d'équivalence,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rouge) commence à précipiter : la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  en solution est alors  $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2 s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$  soit  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution initialement jaune, vire au rouge. La coloration est atténuée par la présence du précipité ( $\text{AgCl}$ , blanc, virant progressivement au gris).

La quantité d'ions  $\text{Cl}^-$  restant en solution est alors  $[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = K_{\text{S}(\text{AgCl})} / [\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-6}$ .

### Titrage potentiométrique

On suit l'évolution du potentiel de la solution. Le couple à considérer est :



Le potentiel de la solution s'écrit :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log_{10} [\text{Ag}^+] \quad [1]$$

Tant que le point d'équivalence n'est pas atteint, la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  en solution est très faible, le potentiel varie très peu. Au point équivalent, on a une solution saturée en chlorure d'argent :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} \text{ et } E_{\text{éq}} / \text{V} = E_1^0 + 0,06 \log_{10} (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} = 0,508$$

Comme dans le cas de la manipulation 3 B.2, on peut utiliser un tableur pour calculer le potentiel de la solution après chaque ajout d'un volume  $V$  de solution à  $C_{\text{Ag}}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent.

On appelle  $V_{\text{sér}}$  et  $C_{\text{sér}}$  le volume et la concentration du sérum physiologique à doser. Une mole d'ions  $\text{Cl}^-$  réagit avec 1 mole d'ions  $\text{Ag}^+$  ; le volume à l'équivalence est donc  $V_{\text{éq}} = (V_{\text{sér}} C_{\text{sér}}) / C_{\text{Ag}}$ .

Dans le cas du titrage de 10,0 mL de sérum physiologique à  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ , par une solution à  $C_{\text{Ag}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent, on trouve  $V_{\text{éq}} = 15,0 \text{ mL}$ .

#### Avant le point équivalent

Pour calculer le potentiel, (relation [1]) il est nécessaire de connaître la concentration en ions  $\text{Ag}^+$ , bien qu'elle soit infiniment faible. Pour cela on doit déterminer la quantité d'ions chlorure restant en solution ; les ions  $\text{Ag}^+$  ajoutés ( $V C_{\text{Ag}}$ ) réagissent avec autant d'ions  $\text{Cl}^-$  ; il reste :  $V_{\text{sér}} C_{\text{sér}} - V C_{\text{Ag}}$  dans un volume total ( $V + V_{\text{sér}}$ ). On ne peut pas négliger la dilution dans la mesure où les concentrations des deux solutions sont du même ordre de grandeur.

On doit avoir, à tout moment du titrage,  $K_{S(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ .  $[\text{Cl}^-]$  est connu, on en déduit  $[\text{Ag}^+]$ :  $[\text{Ag}^+] = K_{S(\text{AgCl})} / [\text{Cl}^-]$  d'où le potentiel de la solution.

Lorsque  $V = V_{\text{éq}}$ , on a ajouté autant d'ions  $\text{Ag}^+$  que ce que la solution comportait d'ions  $\text{Cl}^-$ ; si les concentrations sont égales,  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{S(\text{AgCl})})^{1/2}$ .

#### Après le point équivalent

Il a réagi  $V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$  et l'on a un excès d'ion argent :  $[\text{Ag}^+] = V C_{\text{Ag}} - V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}}$  dans un volume total ( $V + V_{\text{Sér}}$ ).

C'est maintenant  $[\text{Cl}^-]$  que l'on déduit de la valeur de  $K_{S(\text{AgCl})}$  à partir de  $[\text{Ag}^+]$ :

$$[\text{Cl}^-] = (K_{S(\text{AgCl})}) / [\text{Ag}^+].$$

Le tableau 3 F.14a résume ces résultats.

Tab. 3 F.14a : tableau d'avancement de la réaction de titrage de 10 mL de solution à  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de serum physiologique par une solution à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent.

	$x$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\frac{C_{\text{Ag}^+}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{Cl}^-}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{n_{\text{AgCl}}}{\text{mol}}$
$t = 0, V = 0$	0		$V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$	0
$V < V_{\text{éq}}$	$x$	$\frac{K_{S(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}$	$\frac{V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}} - VC_{\text{Ag}}}{V_{\text{Sér}} + V}$	$VC_{\text{Ag}}$
$V = V_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$(K_{S(\text{AgCl})})^{1/2}$	$(K_{S(\text{AgCl})})^{1/2}$	$V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$
$V > V_{\text{éq}}$	$x$	$\frac{VC_{\text{Ag}} - V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}}{V_{\text{Sér}} + V}$	$\frac{(K_{S(\text{AgCl})})}{[\text{Ag}^+]}$	$V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$

La relation [1] et le tableau d'avancement 3 F.14a permettent de calculer le potentiel pris par la solution lors de tout ajout de solution de nitrate d'argent. À partir du tableau de valeurs (qui figure dans la fiche 4.1), on peut tracer, figure 3 F.14a, le graphe de la fonction  $E = f([\text{Ag}^+])$ :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log_{10} [\text{Ag}^+]$$

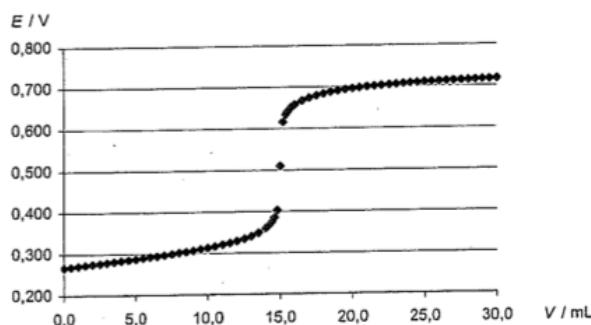


Fig. 3 F.14a : simulation du titrage de 10 mL de solution à  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de serum physiologique par une solution à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent.

On voit qu'il est facile de simuler ce titrage dès que l'on a établi le tableau d'avancement de la réaction d'équation stœchiométrique :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ .

#### Compléments pratiques

Au lieu d'utiliser une électrode « au calomel saturée » (en KCl) munie d'une allonge remplie de solution saturée de nitrate d'ammonium (ou de potassium), on peut utiliser une électrode « au sulfate mercureux » ( $E_{\text{ECS}}^0 = 0,241 \text{ V}$  pour ECS,  $E_{\text{ESM}}^0 = 0,658 \text{ V}$  pour ESM).

La méthode de MOHR<sup>1</sup> doit être appliquée en milieu neutre et à froid : en milieu acide, le chromate se transforme en dichromate, 200 fois plus soluble ; le chromate est plus soluble à chaud qu'à froid. Enfin, elle n'est exacte que si les solutions de chlorure à doser sont assez concentrées : elle ne donnera pas de résultats fiables lors du titrage des ions chlorure dans une eau peu minéralisée.

### Compléments culturels

Selon [69], p. 639, l'argentimétrie a été mise au point par GAY-LUSSAC en 1832. Il opérait sans indicateur coloré, avec la burette représentée p. 66... en laissant reposer la solution après chaque ajout d'une goutte de solution de chlorure de sodium de façon à voir si la goutte suivante donnait un précipité... MOHR a modifiée la méthode en 1856 en ajoutant du chromate de potassium (indicateur coloré) et la méthode a gardé son nom. Il a aussi « inventé » une burette plus pratique, « ancêtre » de nos burettes modernes. CHARPENTIER enfin, en 1871, a mis au point la méthode de titrage de l'argent par le thiocyanate de potassium en présence d'un sel de fer(III).



### Mesures

Concentration de la solution de  $\text{AgNO}_3$  :  $(0,092 \pm 0,001) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Volume de la prise d'essai :  $(10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$

Masse molaire  $\text{NaCl}$   $M_{\text{NaCl}} = 58,443 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

*Par méthode de MOHR* Volume équivalent moyen  $V_{\text{éqM}} = (16,2 \pm 0,1) \text{ mL}$

*Titrage potentiométrique* Volume équivalent  $V_{\text{éqp}} = (16,1 \pm 0,1) \text{ mL}$

Tab. 3 F.14b : évolution du potentiel lors du titrage de 10,0 mL de sérum physiologique par une solution à  $0,092 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent.

$V / \text{mL}$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$E / \text{mV}$	62	68	70	72	75	76	78	81	84	87	90
$E_{(\text{ENH})}$	306	312	314	316	319	320	322	325	328	331	334
$V_{\text{moyen}}$	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	
$\Delta E/\Delta V$	6	2	2	3	1	2	3	3	3	3	
$V / \text{mL}$	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,2	14,4	14,6	14,8
$E / \text{mV}$	95	97	99	102	106	110	114	116	119	123	127
$E_{(\text{ENH})}$	339	341	343	346	350	354	358	360	363	367	371
$V_{\text{moyen}}$	10,5	11,3	11,8	12,3	12,8	13,3	13,8	14,1	14,3	14,5	14,7
$\Delta E/\Delta V$	5	4	4	6	8	8	8	10	15	20	20
$V / \text{mL}$	15,0	15,2	15,4	15,7	15,9	16,1	16,3	16,5	16,7	17,0	17,5
$E / \text{mV}$	130	137	143	164	204	326	344	358	364	373	382
$E_{(\text{ENH})}$	374	381	387	408	448	570	588	602	608	617	626
$V_{\text{moyen}}$	14,9	15,1	15,3	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,9	17,3
$\Delta E/\Delta V$	15	35	30	70	200	610	90	70	30	30	18
$V / \text{mL}$	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,2				
$E / \text{mV}$	388	398	405	410	414	417	421				
$E_{(\text{ENH})}$	632	642	649	654	658	661	665				
$V_{\text{moyen}}$	17,8	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,6				
$\Delta E/\Delta V$	12	10	7	5	4	3	3				

### Calculs

$$C_{\text{Sér}} = V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} / V_{\text{Sér}} \quad \text{et} \quad \Delta C_{\text{Sér.}} = C_{\text{Sér}} \left[ \frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} + \frac{\Delta C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Ag}}} + \frac{\Delta V_{\text{Sér}}}{V_{\text{Sér}}} \right]$$

*Par méthode de MOHR*       $V_{\text{éqM}} = (16,2 \pm 0,1) \text{ mL}$  d'où :

$$C_{\text{Sér1}} = (0,149 \pm 0,003) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ soit } (8,7 \pm 0,2) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

*Titrage potentiométrique*       $V_{\text{éqp}} = (16,1 \pm 0,1) \text{ mL}$  d'où :

$$C_{\text{Sér2}} = (0,148 \pm 0,003) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ soit } (8,7 \pm 0,2) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les valeurs obtenues sont en accord avec la valeur affichée  $9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

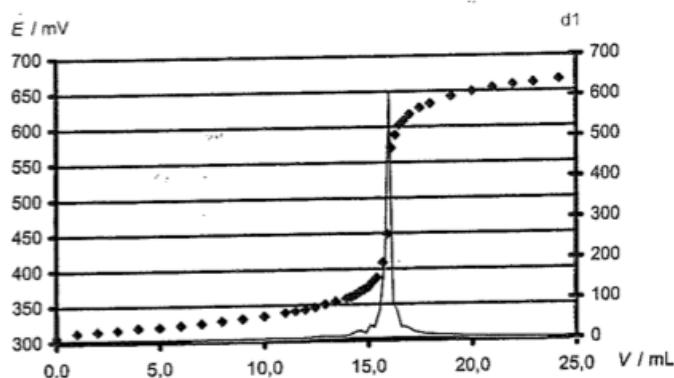


Fig. 3 F.14b : titrage de 10,00 mL de sérum physiologique par une solution à  $0,092 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent.

### Remarque

La méthode permet de déterminer de la même façon la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau. Cette solubilité étant importante, 35,7 g pour 100 g de solution selon [11], il convient de diluer 40 fois la solution saturée (pipette de 5 mL et fiole jaugée de 200 mL).

On effectue le titrage sur 10 mL de solution diluée. Avec une solution à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de nitrate d'argent, le volume à l'équivalence est de 12,5 mL.

On en déduit la concentration en ions chlorure de  $0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour la solution diluée.

La solution saturée contient donc  $5,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou encore  $(58,5 \cdot 5) = 292,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaCl.

On pèse 100 mL de solution saturée : la masse est égale à  $(119,2 \pm 0,1) \text{ g}$ .

Dans 100 mL il y a 29,3 g de chlorure de sodium. Il y a donc  $(119,2 - 29,3) = 89,9 \text{ g}$  d'eau.

La solubilité est donc de  $(29,3 / 89,9) \cdot 100 = 33,0 \text{ g}$  pour 100 g de solvant.

Cette valeur est en accord avec la valeur relevée dans « Usuel de chimie », [11] :

35,7 g pour 100g d'eau (à 0 °C).

## D- DOSAGE DE L'ACIDE ACÉTIQUE DANS UN VINAIGRE

**Référence :** Danielle Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille acide-base, 3eme édition page : 259, ISBN: 978-2-8041-1891-4

**Techniques :** Dosage colorimétrique, PH-métrie et conductimétrique

**Durée :** 30 min

**Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :**

- LC 7 : Dosage
- LC 14 : Acide et bases (Lycée)

Dosage de l'acide acétique dans un vinaigre (pH-métrie et conductimétrie)		3 F.15
CAPES : 3-(16)-24-26-27-28	Durée : Préparation 20 min Manipulation 10 min	Bibliographie : [M4] [M6] [M7] [M31] [M37] [M40]
Prérequis  Savoir : - préparer une solution étalon - effectuer et interpréter un dosage pH-métrique.	Objectifs  Doser un produit utilisé dans la vie courante.	Thème d'enseignement  - Acidité des boissons.
Matériel		Réactifs
<b>3 A + :</b>  bécher de 250 mL, (NaOH) 1 erlen de 150 mL, (vinaigre) 1 fiole jaugée de 100 mL, 1 pipette de 5 et 20 mL, 1		NaOH 1g, vinaigre d'alcool incolore, 10 mL phénolphthaleine (0,1% dans l'alcool) charbon actif ou celite®.  

## Compléments théoriques

On considère que le vinaigre est une solution aqueuse d'acide acétique de densité  $d \sim 1$ . Le  $pK_A$  de l'acide acétique est 4,75.

Le degré d'acidité du vinaigre est défini comme la masse d'acide acétique pur contenu dans 100 g de vinaigre. Comme  $d \sim 1$ , si  $D$  désigne le degré d'acidité du vinaigre,  $C_a$  la concentration en acide acétique et  $M_a$  la masse molaire de l'acide acétique, on a :

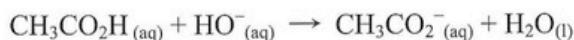
$$D = C_a M_a 0,1$$

## Compléments pratiques

Il est préférable d'utiliser du vinaigre d'alcool incolore. Si l'on ne dispose que de vinaigre de vin, on peut d'abord le décolorer en le traitant avec du charbon actif (adsorbant non polaire des composés non polaires), puis filtrer la solution. La filtration du charbon actif n'est pas aisée, aussi est-il préférable de faire passer lentement le vinaigre coloré sur un entonnoir muni d'un filtre contenant du charbon actif ou sur un bûchner contenant de la celite®, (terre d'infusoires, diatomées ou diatomacées – classe d'algues microscopiques à coque de silice – de haute pureté, lavée à l'acide pour la débarrasser des matières organiques).

## Principe

Pour mesurer son degré d'acidité, cf. p. 260, on dose du vinaigre commercial par une solution de NaOH. L'acide majoritaire du vinaigre est l'acide acétique, d'où la réaction de dosage :



## Mode opératoire

### a) Préparation de 250 mL de solution à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH et étalonnage

Préparer et étalonner 250 mL de solution à environ  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaOH (cf. fiche 3 B.1).

### b) Préparation d'une solution diluée de vinaigre

Prélever à la pipette jaugée 5 mL de vinaigre commercial et transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

### c) Dosage de l'acide acétique par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie

Doser 20 mL de la solution diluée de vinaigre en présence de phénolphthaleïne, avec la solution de NaOH étalonnée placée dans la burette. On peut suivre simultanément le dosage par pH-métrie et conductimétrie. Utiliser un bécher assez large et ajouter une quantité d'eau suffisante pour que les électrodes et la cellule soient correctement immergées.

## Mesures

### Préparation de la solution diluée de vinaigre

Masse molaire ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) :	$M_a = 60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume de vinaigre commercial :	$V_0 = (5,00 \pm 0,03) \text{ mL}$
Volume de solution :	$V = (100,0 \pm 0,1) \text{ mL}$
Dosage	
Volume de la prise d'essai :	$V_a = (20,00 \pm 0,06) \text{ mL}$
Volume équivalent par pH-métrie :	$V_e = (12,7 \pm 0,1) \text{ mL}$
Volume équivalent par conductimétrie :	$V_e = (12,7 \pm 0,1) \text{ mL}$

$V / \text{mL}$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0
pH	2,87	3,59	3,91	4,14	4,31	4,40	4,48	4,56	4,63	4,78
$G / \text{mS}$	0,395	0,500	0,787	1,077	1,330	1,458	1,576	1,699	1,798	2,006
$V / \text{mL}$	7,5	8,0	8,5	9,2	10,0	11,0	11,5	12,0	12,3	12,6
pH	4,86	4,94	5,02	5,16	5,32	5,61	5,85	6,25	6,95	10,11
$G / \text{mS}$	2,100	2,203	2,286	2,407	2,53	2,679	2,759	2,83	2,876	2,927
$V / \text{mL}$	12,8	13,0	13,6	14,1	14,5	15,0	16,0	17,0	18,0	
pH	10,84	11,28	11,73	11,92	12,02	12,13	12,27	12,38	12,46	
$G / \text{mS}$	2,997	3,113	3,409	3,680	3,880	4,140	4,590	5,070	5,460	

### Observations

Puisque la manipulation consiste à doser un acide faible par une base forte, on peut aussi déterminer la valeur du pH à demi-équivalence, c'est-à-dire le  $pK_A$  de l'acide acétique :

$$V_{1/2\text{eq}} = 6,35 \text{ mL} \quad \text{pH} = 4,7 \quad pK_A \text{ tabulé} = 4,8$$

### Calculs

Titre de la soude utilisée :  $C_b = (0,115 \pm 0,001) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Concentration d'acide acétique  $C_a$  dans le vinaigre commercial

$$C_a = \frac{C_b V_e}{V_a} \frac{V}{V_0} \quad \Delta C_a = C_a \left[ \frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_a}{V_a} + \frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta V}{V} \right]$$

$$C_a = (1,41 \pm 0,04) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Degré d'acidité  $D$  du vinaigre

$$D = C_a M_a 0,1 \quad \Delta D = D \frac{\Delta C_a}{C_a} \quad D = (8,8 \pm 0,3)^\circ$$

Cette mesure expérimentale est cohérente avec la valeur indiquée par le fabricant, 9 °.

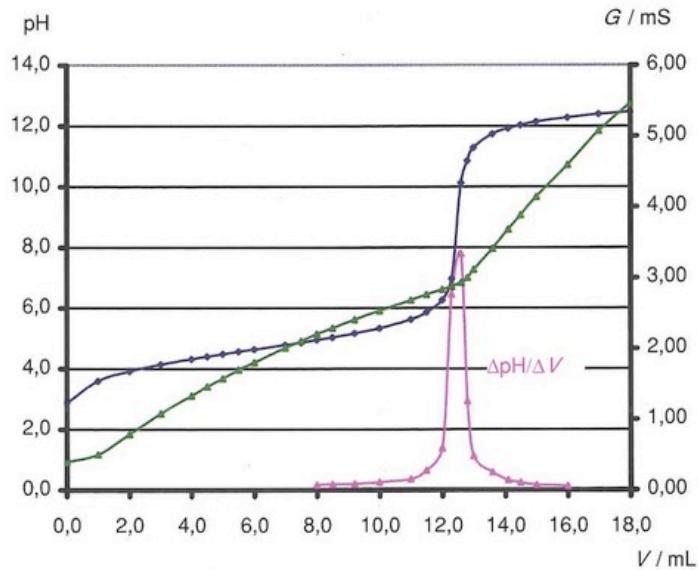


Fig. 3 F.15 : dosage de 20 mL de solution diluée de vinaigre par une solution à 0,115 mol·L<sup>-1</sup> de NaOH.

Si l'on veut représenter la valeur de  $G$  corrigée du facteur de dilution soit  $G' = G (V + V_0)$ , il convient, pour que les électrodes et la cellule soient correctement immergées, d'ajouter une quantité d'eau connue, mesurée à l'éprouvette.