

Mesure du degré d'acidité d'un vinaigre

Objectifs

- ▷ Préparer des solutions en utilisant le matériel adapté à la précision requise.
- ▷ Utiliser un conductimètre en s'aidant d'une notice, étalonnage inclus.
- ▷ Mettre en œuvre un titrage direct.
- ▷ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- ▷ Justifier le protocole d'un titrage en s'appuyant sur des données fournies.

Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Conductimètre et cellule de conductimétrie;
- ▷ Burette graduée;
- ▷ Pipette jaugée de 10 mL et propipette;
- ▷ Fiole jaugée de 100 mL;
- ▷ Une éprouvette graduée de 50 mL;
- ▷ Quatre béchers de 100 mL;
- ▷ Agitateur magnétique;
- ▷ Eau distillée.

Matériel sur le bureau :

- ▷ Vinaigre du commerce;
- ▷ Solution de soude à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ Solutions d'étalonnage du conductimètre.

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire tant que vous êtes dans la salle, en particulier lorsque vous manipulez la soude ou qu'un bécher de soude est sur votre paillasse.

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanóique CH_3COOH , aussi appelé acide acétique. Le degré d'acidité d'un vinaigre correspond à la masse d'acide éthanóique contenue dans 100 g de vinaigre. Les vinaigres du commerce ont un degré d'acidité de l'ordre de 6 à 8°. L'objectif de ce TP est ainsi de déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre en titrant l'acide acétique par la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$). La transformation se modélise par l'équation bilan



Données :

- ▷ Masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,02 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ Masse molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M_{\text{H}} = 1,0$; $M_{\text{C}} = 12,0$ et $M_{\text{O}} = 16,0$;
- ▷ Constante d'acidité : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
- ▷ Conductivités molaires ioniques standard à 25 °C en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1 \qquad \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0 \qquad \lambda^\circ(\text{HO}^-) = 20,0.$$

Document 1 : Protocole expérimental

- ▷ Effectuer une dilution au dixième du vinaigre commercial.
- ▷ Prélever 10,0 mL de la solution diluée, les introduire dans un bécher et plonger la cellule de conductimétrie.
- ▷ Ajouter un volume V_{eau} d'eau distillée mesuré à l'éprouvette graduée pour que la cellule soit complètement immergée.
- ▷ Avec la burette, ajouter la solution de soude par millilitre et mesurer après chaque ajout la conductivité de la solution avec un conductimètre préalablement étalonné.

I - Étude préalable

1 - Dédire des indications de l'étiquette la valeur attendue de la concentration molaire en acide acétique. En déduire la nécessité de la dilution comme première étape du protocole. Rédiger le protocole de dilution, en indiquant précisément la verrerie à utiliser.

2 - Faire un schéma de principe du titrage, en particulier pour définir les notations utiles (volumes, concentrations).

Définir la solution titrante et la solution titrée. Justifier que la réaction utilisée peut bien servir de support à un titrage.

3 - Lors de la préparation de la solution titrée, les 10,0 mL de solution diluée doivent-ils être prélevés avec précision ? Même question pour le volume V_{eau} . Pourquoi ?

4 - Écrire le bilan de matière de la réaction de titrage. Distinguer trois types d'états finaux possibles en fonction du volume V de soude versé : $V < V_E$, $V = V_E$, $V > V_E$ où V_E est le volume équivalent, qu'on définira.

5 - En s'appuyant sur le bilan de matière précédent, établir la loi d'évolution $\sigma(V)$ de la conductivité de la solution en fonction du volume versé.

Plutôt que la conductivité $\sigma(V)$, on préfère représenter la conductivité corrigée définie par

$$\sigma' = \frac{V_{\text{eau}} + V_0 + V}{V_{\text{eau}} + V_0} \sigma.$$

6 - Quelle est l'allure attendue de la courbe $\sigma'(V)$? Que note-t-on au voisinage de l'équivalence ? En déduire que la conductimétrie est une méthode adaptée au repérage de l'équivalence.

7 - Il est parfois nécessaire de verser la solution contenue dans la burette par quantités plus faibles au voisinage de l'équivalence. Est-ce le cas ici ? Pourquoi ?

II - Réalisation et exploitation

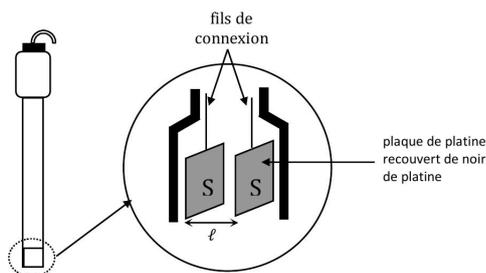
Mettre en œuvre le protocole présenté document 1. Tracer la courbe $\sigma'(V)$ sur Regressi et estimer le volume équivalent. Estimer également l'incertitude sur le volume équivalent.

En déduire le degré d'acidité du vinaigre dosé en estimant l'incertitude. Comparer à l'indication portée sur l'étiquette.

Document 2 : Principe de la conductimétrie

Comme les électrons libres n'existent pas en solution (contrairement aux métaux, par exemple), seuls les ions contribuent au transport du courant électrique en solution. Les effets des anions et des cations s'ajoutent, et ne se compensent pas comme on pourrait l'imaginer à tort.

La conductivité d'une solution se mesure en la faisant traverser par un courant *alternatif*. En effet, en présence d'un courant continu, soit les ions migreraient mais pour garantir l'électroneutralité il y aurait une réaction d'électrolyse, ce qui gênerait les mesures, soit il n'y aurait pas d'électrolyse mais il n'y aurait aucun déplacement d'ions, donc aucune mesure possible.



Un conductimètre mesure la conductance G de la solution, ou plus précisément il mesure l'admittance à la fréquence du courant de la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule conductimétrique. Cependant, la grandeur intéressante car intrinsèque à la solution n'est pas la conductance mais la conductivité σ de la solution. Les deux grandeurs sont proportionnelles,

$$\sigma = kG,$$

où k est la **constante de cellule**, qui dépend des dimensions de la cellule mais aussi de l'état de surface des plaques. Comme elle peut légèrement varier d'une utilisation à l'autre, elle doit toujours être étalonnée avant usage. La conductance s'exprime en siemens S, la constante de cellule en m^{-1} , et donc la conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Dans la limite où la solution n'est pas trop concentrée (inférieure à 10^{-1} ou $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), sa conductivité est reliée aux concentrations des différents ions en solution par la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^\circ c_i$$

où λ_i° est la conductivité molaire ionique de l'ion i (grandeur tabulée s'exprimant en $\text{S} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$) et c_i sa concentration. **Attention**, les grandeurs tabulées le sont en unités SI, et les concentrations doivent donc être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

III - Solution de l'exercice

1 - Pour un vinaigre à $\tau = 8^\circ$, la quantité de matière n d'acide acétique contenue dans $m = 100$ g de vinaigre vaut

$$n = \frac{\tau m}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Par ailleurs, ces mêmes 100 g occupent un volume

$$V = \frac{m}{\rho}.$$

On en déduit alors la valeur attendue de la concentration,

$$C_{0,\text{att}} = \frac{n}{V} = \frac{\tau \rho}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On est largement au delà des limites de validité de la loi de Kohlrausch, il faut donc diluer.

Protocole de dilution : Prélever 10 mL de la solution mère de vinaigre avec une pipette jaugée de 10 mL préalablement rincée avec la solution mère; les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL rincée à l'eau distillée. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution en agitant.

2 - Solution titrée = solution de concentration C_0 inconnue et volume V_0 , ici placée dans le bécher. Solution titrante = solution de concentration connue C_1 , placée dans la burette et versée progressivement avec volume V .

Calcul de la constante d'équilibre : $K = K_a/K_e = 10^{14-4,8} = 10^{9,2}$

3 - Dans un titrage, ce sont les quantités de matière qui comptent, pas les concentrations. Ainsi, les 10,0 mL doivent être prélevés précisément car ils déterminent la quantité de matière de réactif titré, mais les 50 mL d'eau distillée ne font que diluer et n'ont donc pas à être prélevés précisément (mais ils servent à la conductivité corrigée, donc il faut le connaître pas trop mal quand même).

4 - On imagine initialement un volume V de réactif titrant versé, éventuellement en plusieurs étapes. Le volume équivalent est le volume théorique pour lequel le réactif titrant et le réactif titré sont versés dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils sont tous les deux limitants. Ici c'est simple, mais ne pas hésiter à identifier $\xi_{\text{max}} = \dots$ si besoin.

	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O
état initial	C_0V_0		C_1V		0		excès
état final si $V < V_E$	$C_0V_0 - C_1V$		$\simeq 0$		C_1V		excès
état final si $V = V_E$	$\simeq 0$		$\simeq 0$		C_1V_E		excès
état final si $V > V_E$	$\simeq 0$		$C_1(V - V_E)$		C_0V_0		excès

5 - Une erreur courante serait d'oublier le contre-ion Na^+ , qui ne participe pas à la transformation ... mais est ajouté en même quantité que l'ion HO^- . Comme le vinaigre contient certainement des ions, on note σ_0 sa conductivité initiale, avant tout ajout de soude. D'après le bilan de matière, on a donc

▷ pour $V < V_E$:

$$\sigma(V) = \sigma_0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_1V}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_1V}{V_{\text{tot}}} = \left[\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_1 + \lambda_{\text{Na}^+} C_1 \right] \frac{V}{V_{\text{tot}}} + \sigma_0.$$

▷ pour $V > V_E$:

$$\begin{aligned} \sigma(V) &= \sigma_0 + \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C_1(V - V_E)}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_0V_0}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{C_1V}{V_{\text{tot}}} \\ &= \left[\lambda_{\text{HO}^-} C_1 + \lambda_{\text{Na}^+} C_1 \right] \frac{V}{V_{\text{tot}}} + \left[\sigma_0 - \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C_1V_E}{V_{\text{tot}}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{C_0V_0}{V_{\text{tot}}} \right]. \end{aligned}$$

6 - Le volume total de l'équation précédente implique V , ce qui n'est pas très pratique. Deux droites mais avec un changement de pente net au voisinage de l'équivalence car $\lambda_{\text{HO}^-} = 5\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, donc facile à repérer. Bon choix.

7 - Il n'est pas nécessaire de verser la solution titrante par plus petites quantités : le but n'est pas de repérer un point particulier, p.ex. un saut, mais une rupture de pente. On exploite donc l'ensemble des points pris au cours du titrage et pas seulement ceux au voisinage de l'équivalence.