

TP n°9

Mesure du degré acétique d'un vinaigre

Objectif :

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant essentiellement de l'acide acétique (acide éthanoïque, CH_3COOH) dissous, ainsi que de nombreux autres solutés en concentration beaucoup plus faible, la composition exacte dépendant du mode d'obtention (vinaigre de cidre, de vin rouge, de vin blanc, d'alcool...).

La teneur en acide acétique (éthanoïque) d'un vinaigre figure sur la bouteille sous forme d'une valeur exprimée en « % d'acidité » ou encore en « degré acétique ». Il s'agit en fait de la **teneur massique** en CH_3COOH . Ainsi, un vinaigre à « 12% d'acidité » ou à « 12° » contient 12 g de CH_3COOH pour 100 g de vinaigre.

Cette valeur est généralement exprimée sur la bouteille avec une valeur entière, ce qui implicitement correspond à une précision de $\pm 0,5$.



Votre objectif est de déterminer le degré acétique d'un vinaigre commercial, afin de vérifier la valeur figurant sur la bouteille, et de la connaître avec une meilleure précision.



Sécurité :

On rappelle que les solutions d'acides et de bases sont corrosives. On utilisera obligatoirement des lunettes de sécurité pendant toute la séance.

Protocole

- Compte tenu du degré acétique inscrit sur la bouteille de vinaigre et de la valeur de la concentration C de la solution titrante de soude fournie, déterminer un ordre de grandeur de la masse de vinaigre à prélever pour réaliser le titrage avec une bonne précision.
- Placer une fiole jaugée de $V_0 = 50$ mL sur une balance de précision et prélever une valeur m_0 de vinaigre. Noter la précision $u(m_0)$ de cette mesure. Compléter immédiatement au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Procéder alors au titrage de cette solution, en faisant simultanément un **suivi pH-métrique** et un **suivi conductimétrique**.

Remarque pour la pH-métrie : outre la détection de l'équivalence par le repérage du saut de pH, la pH-métrie sera également utilisée pour mesurer le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Il est donc nécessaire que les valeurs de pH affichées soient fiables, notamment au voisinage de la valeur $\text{pH} \approx 5$. Il est donc nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant de réaliser le titrage.

Remarque pour la conductimétrie : pour la conductimétrie, en revanche, il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre car la connaissance de la valeur de la constante de cellule n'est pas nécessaire pour l'exploitation. Ainsi, on mesurera uniquement la **conductance G** de la cellule. Toutefois, l'exploitation nécessitera de connaître le volume précis de la solution dans le becher : il n'est donc pas permis d'ajouter de l'eau distillée supplémentaire au cours de ce titrage.

- Exploiter vos résultats pour trouver le degré acétique du vinaigre et sa précision.
- Déterminer également le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Compte-rendu :

- 1) Rappeler l'objectif de l'expérience ; justifier l'utilisation de la méthode du titrage, écrire la réaction support de titrage et définir l'équivalence ; justifier l'utilisation d'une balance pour le prélèvement de vinaigre à analyser.
- 2) Déterminer l'ordre de grandeur de la masse de vinaigre à prélever.
- 3) Faire un tableau d'avancement pour la réaction de titrage avant et après l'équivalence et en déduire l'allure des courbes d'évolution des quantités de matière des différentes espèces dans le becher au cours du titrage.
- 4) Tracer sur LibreOffice_Calc le graphe de vos mesures de pH en fonction du volume V versé.
- 5) Exploiter ce graphe pour en déduire la meilleure valeur possible de V_E et de $u(V_E)$.
- 6) En déduire le degré acétique du vinaigre, assorti de son incertitude.
- 7) En rassemblant les résultats de tous les binômes du groupe de TP, déterminer par évaluation statistique la meilleure valeur du degré acétique possible, assortie de son incertitude. Comparer avec votre réponse à la question précédente.
- 8) En utilisant le tableau des indicateurs colorés ci-dessous, déterminer celui que l'on aurait pu choisir pour détecter l'équivalence.
- 9) En se plaçant en un point particulier du titrage, déterminer la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, assortie de son incertitude $u(pK_a)$. Comparer avec la valeur de la littérature.
- 10) En utilisant le bilan de matière de la réaction de titrage supposée quantitative, établir que la conductance corrigée des effets de la dilution (c'est-à-dire la fonction $G \times (V_0 + V)$) est en théorie une fonction affine du volume V versé dans chacun des intervalles $0 < V < V_E$ et $V > V_E$.
- 11) Grâce au tableur LibreOffice_Calc, placer sur un graphe les points expérimentaux $G \times (V_0 + V)$ en fonction de V .
- 12) Réaliser les régressions linéaires sur les portions adéquates. Commenter visuellement la validité des modèles affines (*on ne peut faire une étude basée sur les résidus normalisés ici, car l'incertitude sur l'abscisse et l'incertitude sur l'ordonnée sont du même ordre de grandeur*).
- 13) Par l'intersection des deux droites de régression précédemment déterminées, déterminer la valeur de V_E .
Au vu des résultats précédents, vous paraît-il pertinent d'estimer $u(V_E)$ comme étant sensiblement égale à l'incertitude $u_b(V)$ de lecture des volumes sur la burette ?
- 14) Comparer les valeurs de V_E obtenues par les méthodes pH-métriques et conductimétriques.

Les données concernant les indicateurs acido-basiques les plus courants sont rassemblées dans le tableau suivant :

| Nom | Couleur de la forme acide - basique | pH zone de virage | pK_a |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------|--------|
| Hélianthine | rouge - jaune orangé | 3,1 - 4,4 | 3,7 |
| Rouge de méthyle | rouge - jaune | 4,2 - 6,2 | 5,1 |
| Bleu de bromothymol | jaune - bleu | 6,0 - 7,6 | 7,1 |
| Bleu de thymol | jaune - bleu | 8,0 - 9,6 | 8,9 |

FICHE : La pH-métrie

Définition : La pH-métrie est une méthode potentiométrique permettant de mesurer le pH d'une solution aqueuse. Elle est basée sur la polarisation de la fine membrane de verre d'une électrode particulière : **l'électrode de verre**.

Constitution :

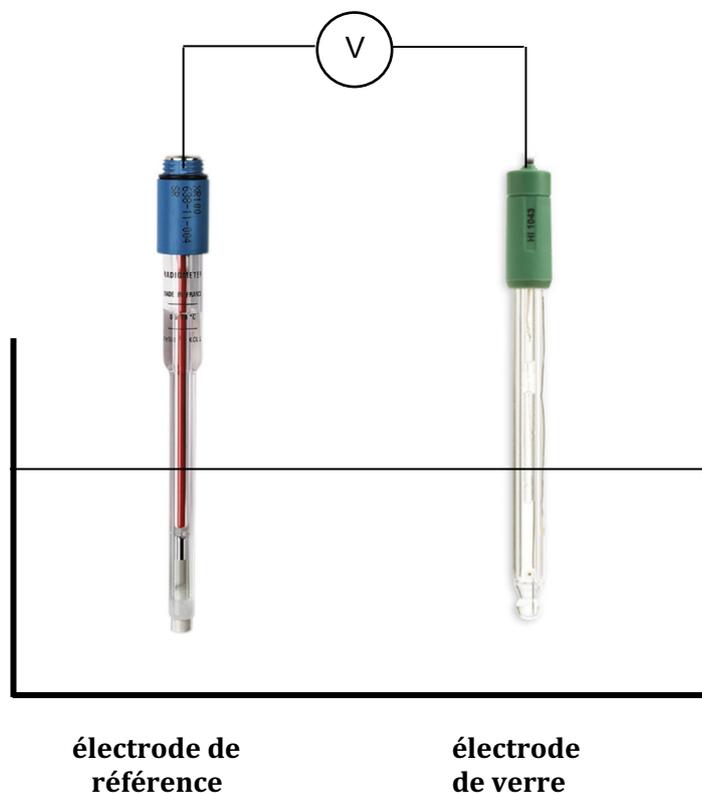
Le pH-mètre est un **voltmètre** mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes :

- **l'électrode de verre**, qui est reconnaissable par son extrémité arrondie en verre, qui est la partie active de l'électrode.
- une électrode de **référence** de la potentiométrie (par exemple l'électrode au calomel saturée) ;

*Remarque : Pour un usage plus pratique, il est fréquent que ces deux électrodes soient rapprochées et rassemblées en une « sonde » unique. Cela a en plus l'avantage de les protéger dans un manchon. On parle alors d'électrodes combinées. Il ne faut pas oublier que, même peu visibles, il y a bien toujours **deux** électrodes pour mesurer un pH.*

L'électrode de verre contient en son sein une électrode de référence dans une solution interne. Cette solution est séparée de la solution extérieure par une fine membrane de verre, d'environ $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ce verre a la propriété d'adsorber des ions H^+ à sa surface ; il en résulte l'apparition d'une différence de potentiel de part et d'autre de la membrane, dépendant directement de l'activité des ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ dans la solution extérieure, donc du pH de celle-ci.

On montre que la d.d.p. mesurée par ce montage est alors en relation affine avec le pH : $U = a + b\text{pH}$. Les constantes a et b dépendent de la température, de la nature et de l'état des électrodes. On les détermine lors de la procédure **d'étalonnage du pH-mètre**. Comme il y a deux constantes à déterminer, il faut **deux solutions tampon** (de pH connu et invariant) pour cela.



Mode d'emploi :

1. Retirer le capuchon rempli d'eau distillée de l'électrode de verre (sert à maintenir l'hydratation de la membrane de verre quand l'électrode n'est pas utilisée) et le capuchon rempli de solution saturée de KCl de l'ECS (sauf si les électrodes sont conservées dans des bechers remplis respectivement d'eau distillé ou de solution saturée de KCl).
2. Rincer à l'eau distillée et sécher délicatement les électrodes (à renouveler à chaque fois que l'on passe les électrodes d'une solution à une autre).
3. Étalonner le pH-mètre, d'abord avec la solution tampon de pH = 7,0 (standardisation), puis avec la solution tampon de pH voisin de la zone autour de laquelle on souhaite avoir les mesures les plus précises.
4. Introduire les électrodes dans le becher de mesure forme haute en faisant attention à ce que le barreau aimanté ne les heurte pas, notamment l'électrode de verre, la plus fragile.
5. Après utilisation, rincer et sécher les électrodes et replacer délicatement les capuchons.

Précision de la mesure et conséquence :

Les pH-mètres utilisés en TP donnent, lorsqu'ils sont correctement étalonnés, une précision de l'ordre de $u(\text{pH}) = 0,05$ unités de pH lors d'une mesure unique.

Par conséquent, le pH est habituellement arrondi à 1 chiffre après la virgule.

Notons que le pH étant une échelle logarithmique de la concentration en $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, la détermination de $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$ par le calcul de $10^{-\text{pH}}$ ne permet pas d'obtenir la concentration à mieux de 10% près à partir d'une mesure expérimentale de pH. **La pH-métrie, n'est pas une méthode précise de détermination de la concentration de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.**

On utilise donc la pH-métrie pour connaître *l'ordre de grandeur* de la concentration de $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$ (et donc de $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]$ qui s'en déduit).

Lors d'un **titrage**, un « saut » de pH révèle donc un changement brutal de l'ordre de grandeur de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et de $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$, ce qui traduit souvent la fin d'une réaction de titrage.

Grille d'évaluation TP n°9

| Compétences générales | | A | B | C | D |
|------------------------------|---|---|---|---|---|
| S'approprier | Identifier l'objectif d'un titrage Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole Rechercher les informations sur le matériel et les réactifs utilisés | | | | |
| Analyser | Proposer une stratégie pour réaliser un dosage et proposer un modèle associé (réaction support de titrage) Justifier un protocole de titrage, une méthode de suivi Évaluer des ordres de grandeur | | | | |
| Réaliser | Mettre en œuvre un protocole de titrage Mesurer le pH et la conductance d'une solution Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales | | | | |
| Valider | Exploiter des observations, des mesures, en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes Confronter ses résultats à ceux d'autres binômes ou à des données de la littérature Confronter ses résultats à un modèle affine Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle | | | | |
| Communiquer | Présenter ses résultats en s'appuyant sur des graphes Écrire le résultat d'une mesure ou d'une détermination avec un nombre adapté de chiffres significatifs, une incertitude associée et une unité | | | | |

| Capacités spécifiques |
|--|
| <i>mesures et incertitudes</i> |
| Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer des masses Identifier et estimer les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie du laboratoire (pipette, burette, balance) Évaluer une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A) Évaluer une incertitude-type de type B par composition des incertitudes-type, dans le cas d'un produit ou d'un quotient Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'un incertitude-type composée Comparer deux valeurs dont les incertitudes-type sont connues à l'aide de leur écart normalisé |
| <i>réalisation et exploitation d'un titrage</i> |
| Identifier et exploiter la réaction support de titrage Définir et repérer l'équivalence d'un titrage Recenser les espèces présentes et leur évolution dans le milieu au cours d'un titrage Justifier l'allure d'une courbe de suivi de titrage en pH-métrie Choisir ou justifier l'utilisation d'un indicateur coloré de fin de titrage Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique (constante d'acidité) Justifier un modèle affine pour la conductance lors d'un titrage Réaliser une régression linéaire avec un tableur Exploiter un titrage pour en déduire la quantité ou le titre d'une espèce dosée |

| | |
|---------------|--|
| Note : | |
|---------------|--|