



Partie B - Chapitre 4 – Contrôle de la qualité par dosage

Activité 1 Comment évolue le pH quand on ajoute une base dans le vinaigre ?

À partir de l'exemple du vinaigre, on va suivre l'évolution du pH lors du mélange d'une solution contenant un acide et d'une solution contenant une base (c'est-à-dire réaliser un **suivi pH-métrique d'une réaction acido-basique**). On tentera ensuite de comprendre comment ce suivi permet de déterminer une concentration inconnue.

Les vinaigres sont des solutions d'acide éthanóique CH_3COOH dont la concentration en soluté apporté est directement liée au degré du vinaigre. On se propose de déterminer la concentration en acide éthanóique d'un vinaigre par titrage avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$), ou soude.

Act. 1 - 1. Questions préliminaires

Lors du mélange, une réaction a lieu entre l'acide éthanóique et l'ion hydroxyde.

a) Rappeler les couples acide-base dans lesquels sont présents CH_3COOH et HO^- :

• / • /

b) En déduire l'équation de la réaction associée à la transformation :

Lire le paragraphe A1 du modèle

La transformation chimique étudiée ici est **quasi-totale et instantanée**.

c) Compléter : le **réactif titré** est le **réactif titrant** est

d) D'après vous, au cours du titrage le pH va augmenter diminuer

e) Compléter le tableau ci-dessous (on néglige l'autoprotolyse de l'eau) :

Espèces chimiques présentes dans le bécher avant l'équivalence	
Espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence	
Espèces chimiques présentes dans le bécher après l'équivalence	

Act. 1 - 2. Préparation de la solution à titrer

La solution S de vinaigre est tellement concentrée qu'il faudrait, pour ne pas mettre un volume trop grand de soude, utiliser une solution de soude très concentrée (de l'ordre de 1 mol.L^{-1}), ce qui présente quelques risques. Pour utiliser une solution moins concentrée on utilise donc une solution de vinaigre diluée 10 fois, notée S'.

✍ Rédiger le protocole afin de préparer 50,0 mL de solution S' avec le matériel dont vous disposez.

✋ Appeler le professeur pour validation puis réaliser le protocole afin d'obtenir la solution S'.

Act. 1 - 3. Réalisation du montage pour le titrage

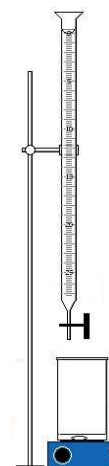
- Mettre la solution S' dans un bécher de 100 mL.
- Prélever un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S' à la pipette jaugée et verser cet échantillon dans un bécher propre. Compléter avec environ 20 mL d'eau distillée (cela permettra de faire plonger correctement la sonde).
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine (indicateur coloré acido-basique), dont la couleur varie en fonction du pH de la solution.
- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium de concentration en soluté apporté $C_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Faire le zéro et veiller à ce que la burette ne contienne pas de bulles d'air.
- Plonger la sonde dans la solution afin de réaliser le montage permettant de mesurer le pH en fonction du volume de soude versé.

Attention ! → L'agitation ne doit pas être trop rapide, afin d'éviter les projections.

→ L'électrode doit bien plonger sans être en contact avec le barreau ou la paroi.

→ La burette doit être située bien au-dessus du bécher.

✋ Appeler pour faire vérifier le montage.



Act. 1 - 4. Réalisation du titrage

On souhaite tracer la courbe d'évolution du pH en fonction de V_B , volume de solution d'hydroxyde de sodium versé, au cours du mélange. Le suivi est fait grâce à Regressi (Fichier → Nouveau → Clavier).

- Verser la soude au début de mL en mL puis diminuer le volume versé (jusqu'à 0,2 mL) lorsque le pH se met à varier plus rapidement. A chaque mesure, saisir le couple (V_B ; pH) sur le tableur en veillant à bien avoir à l'écran à la fois le tableau de valeurs et le système d'axe (V_B , pH) (Fenêtre → Mosaïque verticale).
- Noter la valeur du volume de soude pour lequel l'indicateur coloré change de couleur :
- Vider, rincer puis ranger le matériel.
- Imprimer le relevé de points et le tableau obtenus.



Act. 1 - 5. Exploitation du titrage

1. Faire une phrase qui rend compte de la particularité principale de la courbe.
2. Qu'y a-t-il de remarquable concernant le pH lorsque l'indicateur coloré change de couleur ?

Le volume versé pour atteindre le saut de pH est appelé *volume équivalent* (voir définition précise dans le modèle). Le point d'équivalence est en fait le point d'inflexion de cette courbe (point où la courbure de la courbe s'inverse).

On peut déterminer un tel point grâce à la **méthode dite "des tangentes"** (cf livre page 472).

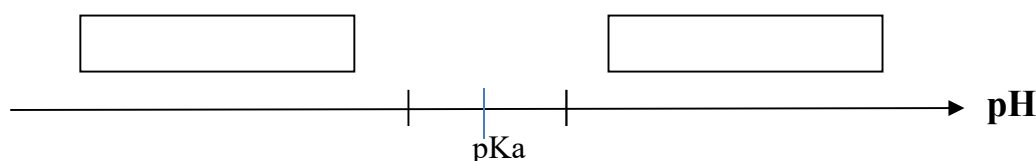
3. Modéliser graphiquement la courbe puis déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence à partir de la méthode des tangentes.

$$V_E = \dots\dots\dots \quad \text{pH}_E = \dots\dots\dots$$

4. Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base noté HInd/Ind^- dont les deux espèces conjuguées n'ont pas la même teinte. Donner les couleurs des formes acide et base de la phénolphtaléine.

La zone de pH de virage est l'intervalle de pH pour lequel on ne peut pas affirmer que l'indicateur a l'une ou l'autre de ces couleurs. La zone de virage de la phénolphtaléine est : 8,2 – 10,0.

5. Compléter le diagramme de prédominance suivant :



6. Déterminer graphiquement la valeur du pH à l'équivalence, noté pH_E .
7. Proposer un critère pour choisir un indicateur coloré adapté à un titrage acido-basique.

Lire et compléter le paragraphe A3 du modèle

8. Compléter le tableau d'évolution du système dans le cas étudié, en prenant comme état final l'état d'équivalence

Équation de réaction :					
E.I	x = 0				
État intermédiaire	x				
E.F.	x = x_E				

9. En exprimant x_E de deux façons différentes, donner la relation entre la quantité de matière d'acide éthanoïque initialement présente soit $n_i(\text{acide})$ et la quantité de matière d'ions hydroxyde versés à l'équivalence, soit $n_E(\text{HO}^-)$.
10. En déduire une expression de la concentration C' de la solution S'en fonction de V' , C_B et V_E .
11. Calculer la valeur de la concentration molaire C' de la solution S', puis celle de la concentration molaire C en soluté apporté dans le vinaigre.
12. Le degré du vinaigre est le pourcentage massique d'acide éthanoïque dans la solution. Calculer le degré trouvé expérimentalement et comparer à l'indication de la bouteille. Données : masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$; masse molaire CH_3COOH : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.



Activité 2 Combien de soude dans le Destop ? Titrage colorimétrique

On réalise dans cette activité un titrage colorimétrique pour déterminer la concentration des ions hydroxydes $\text{HO}^-_{(aq)}$ présents dans un déboucheur du commerce (Destop).


Document 1 : Le Destop
 Depuis 1969, le Destop est un liquide utilisé comme déboucheur. Il agit en 30 minutes, n'attaque ni l'émail ni les tuyauteries, même en plastique ; il est sans danger pour les fausses septiques.
 Le Destop est une solution de couleur violette et sentant l'ammoniac, mais qui peut être quasiment assimilée, chimiquement, à de la soude.



Document 2 : Composition du Destop

	Pourcentage massique	Symbole de danger	Risque
Soude caustique	10%	C	R35
Hydroxyde d'ammonium	1%	C, N	R34, 50

C : corrosif
 N : dangereux pour l'environnement
 R35 : provoque de graves brûlures
 R50 : très toxiques pour les organismes aquatiques
 Masse volumique : 1,217 g/cm³
 pH > 13,5



Analyse de la situation expérimentale

- Sachant qu'on réalise le titrage des ions hydroxydes par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté C_A , écrire l'équation chimique de la réaction support du titrage.
- Expliquer pourquoi cette réaction peut être considérée comme totale.
- Compléter le tableau ci-dessous (on note V de solution titrante versé et V_E le volume versé à l'équivalence) :

	le réactif en excès	Préciser si : pH < 7 ou pH = 7 ou pH > 7
$V < V_E$		
$V = V_E$		
$V > V_E$		

- A partir de la définition de l'équivalence et avec la méthode de votre choix donner la relation entre la quantité de matière d'ions hydroxyde initialement présents soit $n_i(\text{HO}^-)$ et la quantité de matière d'ions oxonium versés à l'équivalence, soit $n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$
- En déduire l'expression de la concentration molaire en ions hydroxyde, notée C , dans la solution utilisée, en fonction de V_B (volume de solution titrée), C_A et V_E .
- En tenant compte de la valeur approximative du pH que vous prévoyez à l'équivalence, indiquer l'indicateur coloré à choisir parmi ceux disponibles (voir livre ou document annexe à demander).

Indicateurs colorés	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de Bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Phénolphaléine	Incolore	8,2 – 10,0	Rose

Activité 2 – Réalisation du titrage

La solution commerciale est beaucoup trop concentrée pour qu'on puisse la titrer directement, elle a été diluée 25 fois. Rédiger le protocole qui permet d'obtenir $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution diluée S' .

Vous disposez de la solution diluée notée S' .

- Prélever avec précision $V_B = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée S' , pour procéder au titrage.
- Réaliser le montage sachant que l'on dose avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $C_A = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Faire vérifier le montage.

- Ajouter quelques gouttes de l'indicateur coloré acido-basique choisi à la question 6.
- Réaliser le titrage

Noter la valeur du volume équivalent correspondant au virage de l'indicateur coloré : $V_E = \dots\dots\dots$

Activité 2 – Analyse

Grâce à la valeur de V_E et au travail préparatoire (question 5), calculer la concentration C en ions hydroxyde dans la solution diluée puis la concentration molaire C_0 (concentration en hydroxyde de sodium du Destop)

Validation

- Calculer la concentration massique C_m en hydroxyde de sodium dans le Destop, puis en déduire la masse d'hydroxyde de sodium contenue dans 1L de Destop. Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Calculer la masse de 1L de Destop puis en déduire le **pourcentage massique p** de soude dans le Destop. Comparer à l'indication de l'étiquette.



Activité 3 Combien de soude dans le Destop ? Titrage conductimétrique

On utilise ici un suivi conductimétrique (suivi de l'évolution de la conductivité σ) pour réaliser le titrage des ions hydroxyde contenus dans le Destop.

Données

- **La conductivité électrique σ** est la capacité d'une solution ionique à conduire l'électricité. La conductivité d'une solution dépend de la nature et de la concentration des ions présents, selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i [X_i] \quad \text{où} \quad \begin{cases} \sigma \text{ est la conductivité de la solution, en } S.m^{-1} \\ [X_i] \text{ est la concentration en ions } X_i, \text{ en } mol.m^{-3} \\ \lambda_i \text{ est la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i, \text{ en } S.m^2.mol^{-1} \end{cases}$$

- **Conductivité molaire ionique d'un ion, noté λ_i** , caractérise la contribution de cet ion à la conductivité de la solution. Une solution contenant cet ion est d'autant plus conductrice que la conductivité molaire ionique de cet ion est grande. On donne la valeur de la conductivité molaire ionique de quelques ions :

Ion	H ₃ O ⁺	HO ⁻	Cl ⁻	Na ⁺
λ (S.m ² .mol ⁻¹)	35,0	19,9	7,6	5,0



I. Protocole du titrage

- Prélever avec précision un volume $V' = 10,0$ mL de la solution S' de Destop. Verser cet échantillon dans un bécher de 250 mL. Ajouter **environ** 100 mL d'eau distillée. *Les ajouts ultérieurs seront faibles en volume : on considèrera donc le volume du mélange constant pendant tout le titrage.*
- Introduire un barreau aimanté et mettre l'agitateur magnétique en marche.
- Plonger la cellule conductimétrique dans la solution en faisant bien attention qu'elle ne touche pas le barreau et que les électrodes soient bien immergées.
- Compléter la burette avec la solution d'acide chlorhydrique et ajuster le niveau au zéro.
- Avant d'ajouter la solution titrante ($V_A=0,0$ mL), relever la valeur de la conductivité initiale de la solution titrée.



Appeler le professeur.

- On souhaite tracer la courbe $\sigma = f(V_A)$. Le suivi est fait grâce à Regressi (Fichier→Nouveau→Clavier).
- Ajouter la solution titrante de mL en mL en relevant chaque fois la valeur de la conductivité une fois celle-ci stabilisée. A chaque mesure, saisir le couple ($V_A ; \sigma$) sur le tableur en veillant à bien avoir à l'écran à la fois le tableau de valeurs et le système d'axes (Fenêtre → Mosaique verticale).
- Après avoir versé les 25 ml, imprimer le relevé de points et le tableau obtenus.
- Vider, rincer puis ranger le matériel.

II. Exploitation

1. À partir des points de mesure obtenus, modéliser graphiquement l'évolution de la conductivité en fonction du volume versé.

Le volume équivalent V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droite à tracer.

2. Déterminer graphiquement la valeur de V_E :
3. En négligeant la dilution due à l'ajout de solution titrante, compléter le tableau ci-dessous puis interpréter l'évolution de la conductivité avant et après l'équivalence.

	Évolutions des concentrations : → ou ↑ ou ↓				Évolution de σ (observation)	Interprétation de l'évolution de σ
	[Na ⁺]	[HO ⁻]	[H ₃ O ⁺]	[Cl ⁻]		
$V < V_E$						
$V > V_E$						