

Intitulé du sujet :



On dispose d'une solution diluée 10 fois de vinaigre (composé acide CH_3COOH) à la concentration C_a inconnue d'ordre de grandeur $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le but est de déterminer par titrage par de la soude $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ à $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration en acide pour vérifier le degré d'acidité 12° sur la bouteille. Le volume prélevé sera de $V_a = 10,0 \text{ mL}$.

On procédera par différentes techniques pour obtenir l'équivalence.

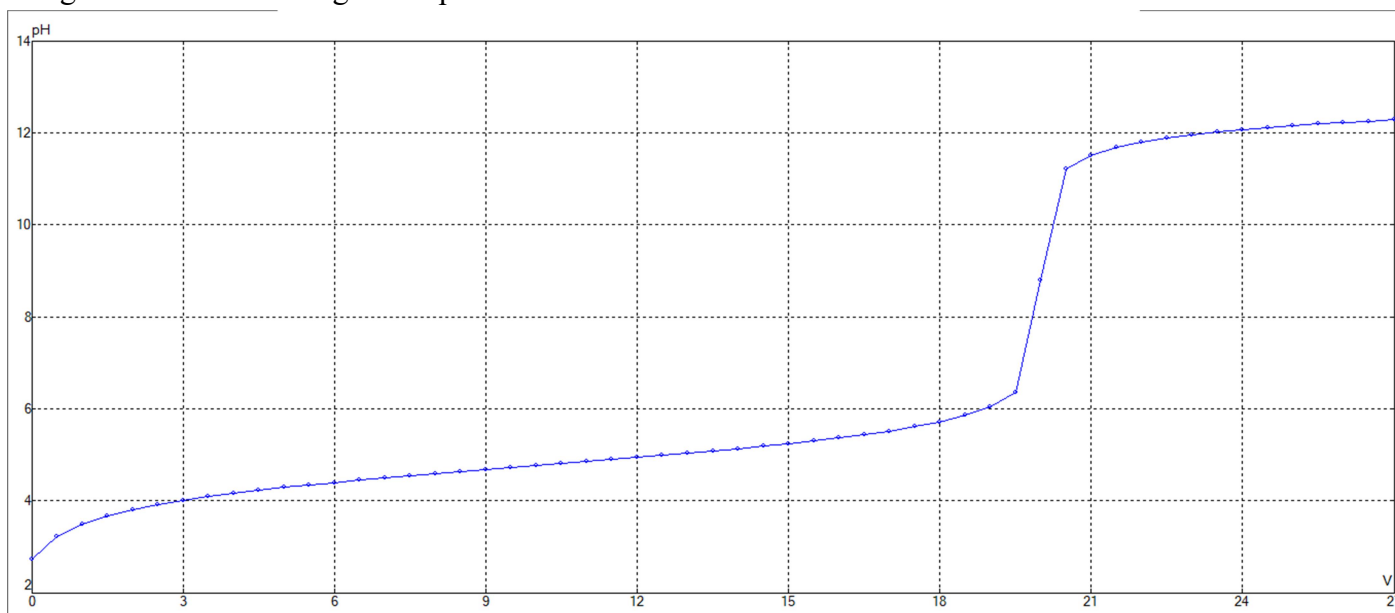
I. Réaction-support du titrage

Donnée : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

- 1) Déterminer la réaction de titrage.
- 2) Calculer sa constante d'équilibre K et conclure quant à son caractère quasi-total.

II. Titrage pH-métrique de l'acide du vinaigre

La mesure du pH pour différents volumes V (en mL) de soude versée constitue le suivi pH-métrique du titrage. La courbe de titrage est représentée ci-dessous :



- 1) Grâce à la méthode des tangentes, déterminer avec le plus de précision possible la valeur du volume V_e de soude versée à l'équivalence du titrage.
- 2) A l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques. En déduire l'expression puis la valeur de C_a en fonction de C_b , V_a et V_e .
- 3) En déduire la concentration C du vinaigre non dilué. Est-ce compatible avec le degré d'acidité noté sur la bouteille ? « 12° » signifie « 12 g d'acide dans 100 g de vinaigre ». $M_{\text{acide}} = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- 4) Il est possible de « lire le pK_a d'un couple acido-basique sur une courbe de titrage acido-basique ». Pour cela il faut se placer à la demi-équivalence (là où la moitié du réactif titré a été consommé, et la moitié de sa base conjuguée a été formée) $V = V_e/2$ et lire le pH correspondant. Retrouve-t-on ici $\text{pK}_a = 4,8$?

III. Titration colorimétrique du vinaigre

Grâce à la courbe de titrage pH-métrique et le tableau des indicateurs colorés ci-dessous, déterminer l'indicateur coloré que l'on peut utiliser lors de ce titrage pour effectuer un suivi colorimétrique plus rapide :

Indicateur	Zone de virage et couleurs	pK _a et couleurs
Bleu de Thymol	1 ^e virage : 1,2-2,8 (rouge-jaune) 2 ^e virage : 8,0-9,6 (jaune-bleu)	
Hélianthine		3,7 (rouge-jaune)
Vert de bromocrésol	3,8-5,4 (jaune-bleu)	
Bleu de bromothymol		6,8 (jaune-bleu)
Rouge de crésol	7,0-8,8 (jaune-rouge)	

Indication : En l'absence d'indication sur la zone de virage d'un indicateur coloré, on estime que celle-ci correspond à l'intervalle : $[pK_{a,indicateur} - 1 ; pK_{a,indicateur} + 1]$

IV. Titration conductimétrique

La technique pH-métrique présente l'inconvénient certain d'un manque de précision sur la lecture de V_e lorsque l'on ne réduit pas le pas des volumes versés autour de l'équivalence. Une technique plus robuste vis-à-vis de ce problème est le suivi conductimétrique qui donne de bons résultats même avec un pas élevé (par exemple 1 mL) entre 2 volumes versés successifs.

V(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
σ (mS.cm ⁻¹)	2.3	2.0	2.3	3.0	3.8	4.5	5.3	6.1	6.8	7.6	8.3	9.1

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
9.8	10.5	11.2	11.9	12.5	13.2	13.9	14.5	15.2	17.1	19.0	20.8	22.6	24.5

- 1) Tracer la courbe de titration conductimétrique.
- 2) Chaque partie de courbe est modélisable par une portion de droite. L'intersection des 2 portions de droite donne l'équivalence. Déterminer V_e par cette technique.
- 3) Comparer les techniques pH-métrique et conductimétrique :
 - a) Retrouve-t-on bien le même volume équivalent V_e ?
 - b) Avec un pas de 1 mL sur les volumes ajoutés, la courbe pH-métrique permettrait-elle aussi facilement de déterminer l'équivalence ?
- 4) Question plus difficile : Remplir le tableau d'évolution incomplet suivant au cours du titrage (avec des flèches de tendance à l'augmentation ↗, à la diminution ↘, à la stagnation = ou si cette quantité est nulle 0) et conclure à propos de la conductivité:

Dans le bécher de titrage :	[Na ⁺]	[HO ⁻]	[CH ₃ COO ⁻]	σ (= λ(Na ⁺).[Na ⁺] + λ(HO ⁻).[HO ⁻] + λ(CH ₃ COO ⁻).[CH ₃ COO ⁻])
Au tout début du titrage	0	0	0	0
Avant l'équivalence		0		
Après l'équivalence	↗		=	

Données en mS.m².mol⁻¹ : λ(Na⁺) = 5,0 λ(HO⁻) = 19,8 λ(CH₃COO⁻) = 4,1

Pourquoi la conductivité augmente-t-elle davantage dans la 2^e partie du titrage ?