

## TP titrage du vinaigre (correction et essentiel)

### 1. Définition de l'équivalence.

On rappelle que l'équivalence est définie comme l'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

L'équivalence d'un titrage est aussi définie par le changement de réactif limitant.

Pour trouver la concentration  $c_A$  d'une espèce chimique, on construit un tableau d'avancement :

	avancement	aA	+	bB	=	cC	+	dD
État initial	0	$n(A)_i$		$n(B)_{\text{versé}}$		0		0
État final	$x_f$	$n(A)_i - a \cdot x_f$		$n(B)_{\text{versé}} - b \cdot x_f$		$c \cdot x_f$		$d \cdot x_f$

On est à l'équivalence, si  $n(A)_i - a \cdot x_f = 0$  et si  $n(B)_{\text{versé}} - b \cdot x_f = 0$  simultanément

ce qui impose la relation :  $x_f = n(A)_i/a = n(B)_{\text{versé}}/b$

ou  $c_A \cdot V_{A_i}/a = c_B \cdot V_{B_{\text{versé}}}/b$ .

Dans cette dernière équation, tous les termes sont connus sauf  $c_A$  que l'on peut ainsi calculer.

C'est bien le but de ce TP: trouver la concentration molaire du vinaigre !!

### 2. Tracé de la courbe de titrage pH-métrique.

La courbe  $\text{pH} = f(v_{\text{versé}})$  peut prendre différentes formes, les couples en présence, et surtout selon que l'on verse l'acide dans la base ou le contraire. Mais dans tous les cas :

Le graphe  $\text{pH} = f(v_{\text{versé}})$  présente les caractéristiques suivantes :

- L'évolution du pH n'est pas linéaire.
- La variation du pH est la plus forte autour de l'équivalence.
- Le point d'équivalence peut se déterminer de deux manières :
  - En traçant le graphe de  $dpH/dv_{\text{versé}}$  qui présente un *extremum* pour  $v_{\text{versé}} = v_E$
  - En traçant deux tangentes parallèles avant et après l'équivalence et la médiane de ces tangentes (méthode des tangentes).

Voir le doc. 6 p.109. du livre.

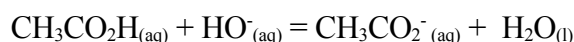
### 3. Le choix d'un indicateur coloré.

Le suivi pH-métrique est précis, mais un peu long. On peut obtenir une détermination plus rapide à l'aide d'un indicateur coloré, mais à condition de suivre quelques précautions :

- Par rapport au  $pK_A$  de l'indicateur coloré, le pH de l'équivalence doit être dans la fourchette  $pK_A - 1 / pK_A + 1$ . Concrètement, l'indicateur doit avoir sa zone de virage comprise dans le saut de pH qui entoure l'équivalence.
- La quantité d'indicateur utilisée doit rester faible pour ne pas perturber la transformation étudiée.
- Le changement de couleur de l'indicateur doit être net et se faire en quelques gouttes versées.

### 4. Qu'en est-il de l'avancement de la réaction ?

L'équation de la réaction est :



On veut que la transformation puisse être considérée comme totale pour qu'à chaque ajout de soude les ions  $\text{HO}^-$  réagissent complètement avec l'acide éthanoïque. Il faut donc choisir une solution titrante pour que  $K$  soit un nombre grand (en pratique  $K \geq 10^2$  ou  $10^3$ )

### 5. Vérification sur notre cas pratique

$$pK_{A_{(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}} = 4,8 \quad pK_{A_{(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)}} = 14$$

$$\text{Or } K = \frac{K_e}{K_A}$$

Donc  $K \approx 10^{9,2}$  qui est très grand. La transformation est donc totale.

**Vérifions le à n'importe quel moment du titrage.**

Prenons par exemple sur notre graphique, les valeurs suivantes  $\text{pH} = 5,1$  pour  $V_{\text{versé}} = 13 \text{ mL}$ .

On déduit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ; d'où :  $[\text{HO}^-] = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

Or  $v = V_A + V_{\text{versé}} = 33 \text{ mL}$ ,

soit  $n_{\text{restant}}(\text{HO}^-) = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$

alors qu'on a introduit

$n_{\text{initial}}(\text{HO}^-) = c_B \cdot V_{\text{versé}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

On a donc

$$\tau = \frac{1,3 \cdot 10^{-4} - 4,2 \cdot 10^{-11}}{1,3 \cdot 10^{-4}} \approx 1$$

La réaction est bien totale à chaque ajout de soude !!