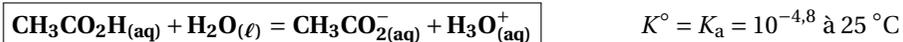


## DOSAGE D'UN VINAIGRE FRELATÉ

## I. Étude préliminaire et révisions de sup

**Question 1** - Écrire la réaction de dissociation de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  dans l'eau. Indiquer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ .

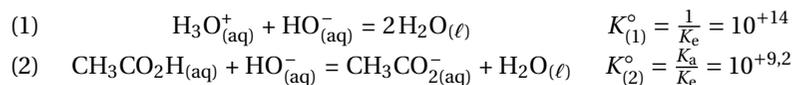


**Question 2** - Écrire la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Indiquer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$ .



**Question 3** - Déterminer les réactions de titrage ayant lieu lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium dans un vinaigre frelaté. Calculer leurs constantes thermodynamiques d'équilibre et indiquer leur ordre de déroulement. Conclure quant à la séparation des titrages.

Dans un vinaigre frelaté, les espèces acides sont donc :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ( $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  étant un acide fort, il est quantitativement dissocié dans l'eau). Ainsi, les réactions de titrages sont donc les suivantes :



Puisque  $\left| \frac{K_{(1)}^\circ}{K_{(2)}^\circ} \right| > 4$ , les réactions se déroulent de façon successives. La réaction (1) se déroule avant la réaction (2).

**Question 4** - Rappeler la loi de KOHLRAUSCH dans le cas général en précisant les grandeurs introduites et leurs unités. L'appliquer ensuite à la solution à l'état initial (avant le début du titrage).

La loi de KOHLRAUSCH s'écrit :

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

avec  $c_i$  la concentration en quantité de matière de l'ion  $i$  et  $\lambda_i^\circ$  la conductivité ionique molaire de l'ion.

Avant le début du titrage, la solution contient les ions suivants :  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ .

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ c_{\text{Cl}^-}$$

**Question 5** - Prévoir l'allure de l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé  $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ . Une étude détaillée est attendue.

espèce ionique	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$	
$\lambda^\circ / \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	35,0	7,63	19,8	5,01	4,1	
$V < V_{\text{éq},1}$	$\searrow$	$\rightarrow$	$\approx 0$	$\nearrow$	$= 0$	donc $\sigma'$ $\searrow$
$V_{\text{éq},1} < V < V_{\text{éq},2}$	$\approx 0$	$\rightarrow$	$\approx 0$	$\nearrow$	$\nearrow$	donc $\sigma'$ $\nearrow$
$V > V_{\text{éq},2}$	$\approx 0$	$\rightarrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	$\rightarrow$	donc $\sigma'$ $\nearrow \nearrow$

## II. Protocole du dosage

**Question 6** - Détailler le protocole du titrage conductimétrique. Ajouter un schéma du montage.

Le titrage consiste à relever la conductivité de la solution après chaque mL de titrant versé. L'équivalence (ou les équivalences) est (sont) repérée(s) grâce à un changement de pente sur le tracé de  $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ .

**Question 7** - Détailler le protocole du titrage pH-métrique. Ajouter un schéma du montage.

Le titrage consiste à relever le pH de la solution après chaque mL de titrant versé. L'équivalence (ou les équivalences) est (sont) repérée(s) grâce à un saut de pH (descendant ou montant selon la réaction de titrage) sur le tracé de  $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ .

### III. Exploitation

**Question 8** - Justifier l'ordre dans lequel se déroulent les réactions de titrage.

À la **Question 3**, les constantes thermodynamiques d'équilibre des deux réactions de titrages ont été calculées. L'une est plus importante que l'autre d'une part et leur rapport est plus élevé que  $10^4$  donc elle se font successivement. La réaction de plus grande constante a lieu en premier. Ainsi, le titrage des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  a lieu avant celui de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ .

**Question 9** - Expliciter les relations à l'équivalence permettant de déterminer les valeurs des concentrations. Déterminer alors les concentrations en  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  ainsi qu'en  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  puis le véritable degré du vinaigre. Chaque résultat doit évidemment être accompagné d'une incertitude-type.

- *Exploitation de la première équivalence* : titrage des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{éq},1}}}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{titrées}}}{1}$$

(En français : « à la première équivalence, une quantité suffisante d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  a été versée pour consommer la quantité d'ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  présents initialement dans le bécher »)

- *Exploitation de la seconde équivalence* :

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versées}}^{V_{\text{éq},1} \rightarrow V_{\text{éq},2}}}{1} = \frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_{\text{titrées}}}{1}$$

(En français : « entre la première et la seconde équivalence, une quantité suffisante d'ions hydroxydes  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  a été versée pour consommer la quantité d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  présents initialement dans le bécher »)

**⚠ Erreur classique : ne pas oublier la différence entre les deux volumes équivalents!**

**Ce qui a été versé avant  $V_{\text{éq},1}$  a été utilisé pour consommer les autres ions!**

**Question 10** - Comparer la pertinence de deux méthodes (pH-métriques et conductimétrique) pour suivre ce titrage.

saut	détection en pH-métrie	détection en conductimétrie
premier	médiocre	bonne
second	bonne	médiocre

Ainsi, il semble nécessaire d'utiliser les deux méthodes pour déterminer les deux volumes à l'équivalence correctement.

**Question 11** - Expliquer pourquoi la courbe  $\sigma = f(V_{\text{versé}})$  est constituée de portions d'hyperboles et non de portions de droite. Proposer une méthode pour pallier ce problème.

Pour pallier ce problème, il est possible d'ajouter une large quantité d'eau dans le bécher avant de commencer le titrage.