

TSPEF PH-CH1 - Spécialité Physique-Chimie
Devoir en classe n°5 - Durée : 2h
Proposition de correction

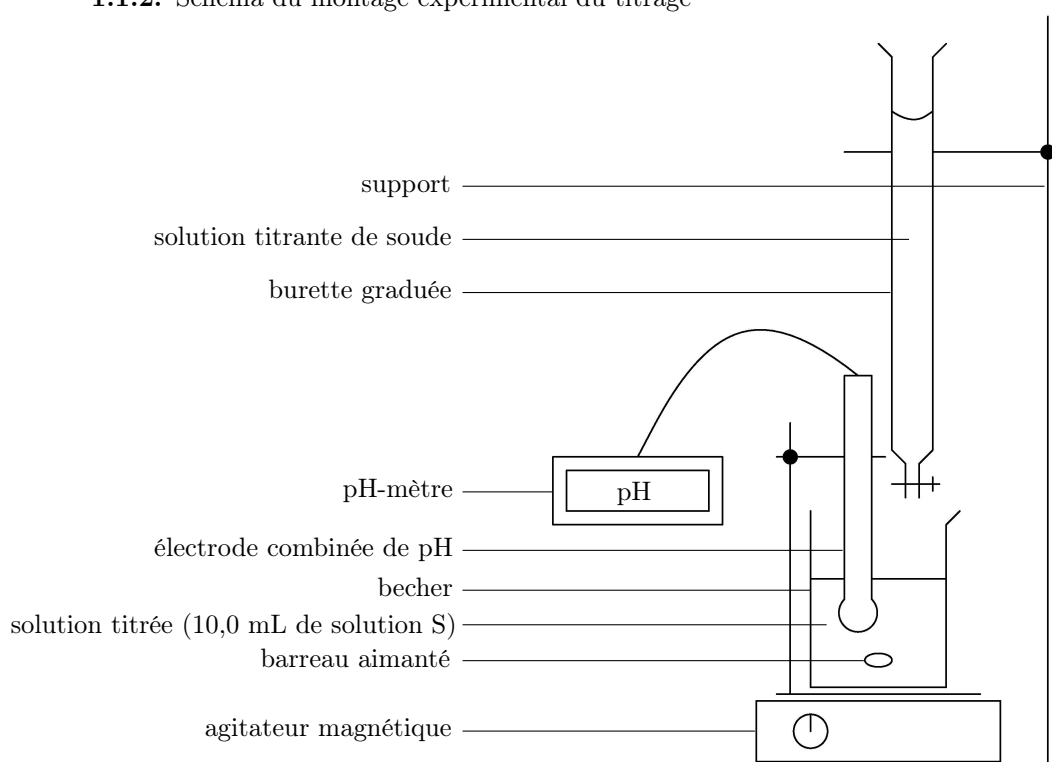
UN PEU DE VITAMINE C

1. TITRAGE PAR SUIVI pH-MÉTRIQUE D'UN COMPRIMÉ DE VITAMINE C

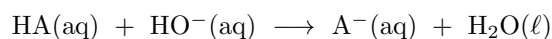
1.1. Préparation du titrage

1.1.1. La solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage est une solution de base forte pour laquelle $\text{pH} = 14 + \log c_B = 14 + \log(1,00 \cdot 10^{-2}) = 12$. Cette solution est donc fortement basique et sa manipulation nécessite le port de gants et de lunettes de protection ainsi que le port d'une blouse.

1.1.2. Schéma du montage expérimental du titrage



1.1.3. Équation de la réaction support du titrage qui doit être rapide, totale et unique :



1.2. Demi-équivalence : une bonne méthode pour identifier un acide faible

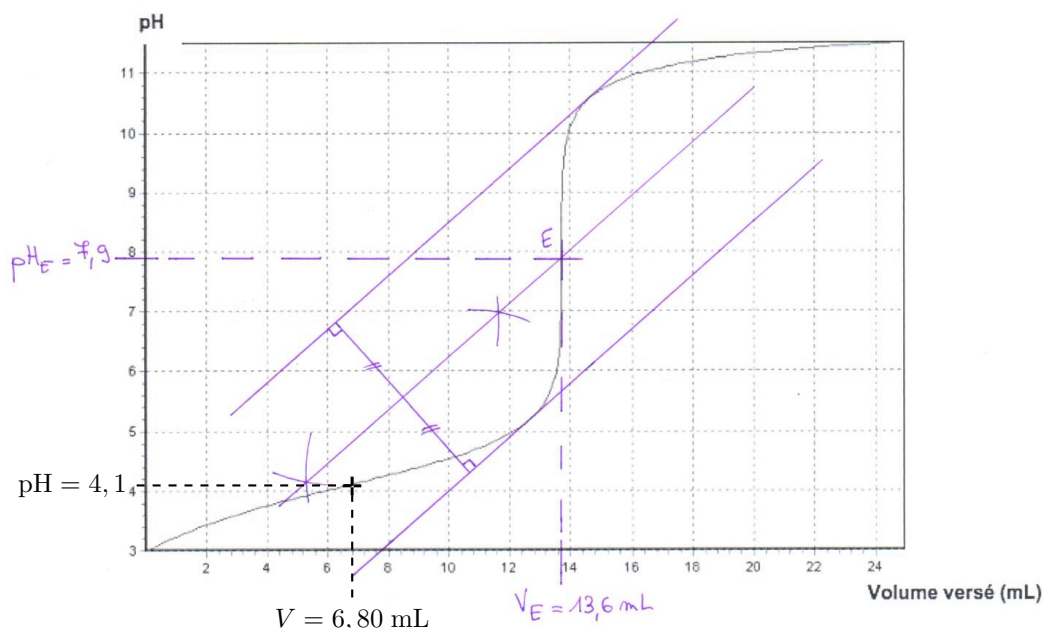
1.2.1. Tableau d'avancement :

Réaction support du titrage :		HA(aq)	+	HO ⁻ (aq)	→	A ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)
État initial	V = 0 mL	n ₀		0		≈ 0		excès
Demi-équivalence	V = $\frac{V_E}{2}$	$n_0 - \frac{x_{max}}{2} = \frac{n_0}{2}$		0		$\frac{x_{max}}{2} = \frac{n_0}{2}$		excès
Équivalence	V = V _E	$n_0 - x_{max} = 0$		0		$x_{max} = n_0$		excès

1.2.2. D'après le tableau précédent, à la demi-équivalence, les quantités de matière de HA et A⁻ sont identiques. Ces espèces étant contenues dans le même volume, on en déduit que, à la demi-équivalence, $[HA]_{1/2} = [A^-]_{1/2}$ d'où, d'après la relation fournie dans les données :

$$pH_{1/2} = pK_A + \log \left(\frac{[HA]_{1/2}}{[A^-]_{1/2}} \right) = pK_A + \log 1 = pK_A$$

1.2.3. Sur la courbe de titrage, on détermine, grâce à la méthode des tangentes, que l'équivalence se situe à V_E = 13,6 mL d'où $\frac{V_E}{2} = 6,80$ mL. Par lecture graphique, on détermine alors le pH à la demi-équivalence : pH_{1/2} = 4,1. Cette valeur est identique à la valeur du pK_A du couple de l'acide ascorbique fournie dans les données donc la courbe correspond bien au titrage de l'acide ascorbique.



1.3. Bilan de matière à l'équivalence et sources d'erreurs

1.3.1. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Or, d'après l'équation de la réaction, les réactifs réagissent mole à mole donc $n_0 = n_E(\text{HO}^-)$ ou encore $c_S \cdot V_{\text{titré}} = c_B \cdot V_E$. On en déduit la concentration de la solution S en acide ascorbique :

$$c_S = \frac{c_B \cdot V_E}{V_{\text{titré}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 13,6 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution S obtenue à partir d'un comprimé a un volume V_S = 200,0 mL d'où la quantité de matière d'acide ascorbique contenu dans un comprimé :

$$n_S = c_S \cdot V_S = 1,36 \cdot 10^{-2} \times 200,0 \cdot 10^{-3} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé est donc :

$$m = n_S \cdot M(\text{HA}) = 2,72 \cdot 10^{-3} \times 176 = 4,79 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 479 \text{ mg}$$

- 1.3.2.** Sources d'erreurs possibles : perte de masse lors de la phase de broyage dans le mortier, perte de matière lors du transvasement dans la fiole jaugée, précision de la concentration c_B , précision de la méthode graphique pour repérer l'équivalence, etc

Écart relatif entre la masse théorique et la masse expérimentale :

$$\epsilon = \left| \frac{m_{exp} - m_{théo}}{m_{théo}} \right| = \left| \frac{479 - 500}{500} \right| = 4,2\%. \text{ Cet écart est faible donc la valeur trouvée expérimentalement est compatible avec la valeur indiquée par le fabricant, aux imprécisions expérimentales près.}$$

- 1.3.3.** Si l'acide ascorbique avait été un acide fort, nous aurions eu, au début du titrage, $\text{pH} = -\log c_S$ soit $\text{pH} = -\log(1,36 \cdot 10^{-2}) = 1,87$. Or, sur la courbe du titrage, on voit que le pH au début du titrage vaut environ 3. On en déduit que tout l'acide HA n'est pas sous forme d'ions oxonium H_3O^+ au début du titrage et qu'il s'agit donc d'un acide faible.
- 1.3.4.** Pour qu'un indicateur coloré acido-basique soit adapté à un titrage, sa zone de virage doit contenir le pH à l'équivalence. Ici, le pH à l'équivalence vaut 7,9. D'après le tableau fourni, seul le rouge de crésol convient pour ce titrage. L'équivalence sera repérée lors du changement de couleur (jaune avant l'équivalence, rouge après l'équivalence).

2. TITRAGE PAR SUIVI CONDUCTIMÉTRIQUE

- 2.1.** Supposons que l'on décide de titrer le plus grand volume possible de S' , à savoir 25,0 mL puisque c'est la contenance de la plus grande pipette jaugée disponible. Nous aurions alors un volume à l'équivalence, comme démontré plus haut, qui serait égal à $V_E = \frac{c_{S'} \cdot V'_{\text{titré}}}{c'_B} = \frac{6 \cdot 10^{-3} \times 25,0 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-1}} = 1,5 \text{ mL}$. Cette valeur est bien trop faible pour espérer avoir une précision satisfaisant lors de ce titrage. L'utilisation des autres pipettes jaugées, dont le volume $V'_{\text{titré}}$ est encore plus petit, mènerait à un volume à l'équivalence encore plus petit. Le choix de c'_B n'est donc pas pertinent.
- 2.2.** En conservant un volume $V'_{\text{titré}} = 25,0 \text{ mL}$, on peut diluer d'un facteur 10 la solution de concentration c'_B . Ainsi, d'après la relation précédente, si c'_B est diminuée d'un facteur 10, le volume à l'équivalence est multiplié par un facteur 10 et nous aurions un volume à l'équivalence de 15 mL, ce qui est tout à fait acceptable. Pour effectuer la dilution, on peut utiliser la pipette jaugée de 10,0 mL et la fiole jaugée de 100,0 mL.
- 2.3.** Avant l'équivalence, chaque ajout de solution titrante apporte des ions HO^- qui sont consommés avec des molécules de HA pour former des ions A^- . Les ions Na^+ apportés par la soude s'accumulent dans le becher, au même titre que les ions A^- formés. Il y a donc augmentation de la concentration globale des ions avant l'équivalence donc la conductivité de la solution augmente.

La seule courbe présentant une augmentation de la conductivité avant l'équivalence (repérée par la rupture de coefficient directeur) étant la **courbe 1**, on en déduit que seule cette courbe peut correspondre à ce titrage.