

TP 11 : Dosage conductimétrique d'un mélange d'acides

Objectifs

- Prédire l'ordre dans lequel des réactions acide-base vont avoir lieu lors du titrage d'un mélange d'acides.
- Faire l'acquisition d'une courbe de conductivité lors d'un titrage.
- Exploiter cette courbe pour en déduire les volumes équivalents puis les concentrations respectives des acides présents initialement.

I Étude théorique

Position du problème

L'objectif de ce TP est de déterminer les concentrations d'une solution contenant trois acides :

- de l'acide éthanoïque (aussi appelé acide acétique) (concentration c_{03}),
- des ions ammonium (concentration c_{02}),
- de l'acide chlorhydrique (concentration c_{01}).

On utilise un suivi par conductimétrie, car dans ce cas un titrage pH-métrique ne permet pas de visualiser toutes les équivalences. La solution servant à titrer (et donc présente dans la burette) est une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$), de concentration connue notée c_B (B pour burette).

Données

- Couple acide base impliquant l'acide acétique : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pK}_{a1} = 4.8$.
- Couple acide base impliquant l'ion ammonium : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{pK}_{a2} = 9.2$.
- L'acide chlorhydrique est constitué d'ions H^+ et d'ions Cl^- .

Les valeurs des conductivités molaires, à 25°C, de certains ions en solution aqueuse sont données dans le II du photocopié de rappel sur les "méthodes expérimentales de suivi d'une réaction".

On donne également un extrait de la notice du conductimètre :

Gamme	0.0 à 199.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ / 0 à 1999 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 0.00 à 19.99 mS/cm / 0.0 à 199.9 mS/cm
Résolution	0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ / 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 0.01 mS/cm / 0.1 mS/cm
Exactitude	$\pm 1\%$ pleine échelle (sauf erreur de la sonde) (@20°C)
Etalonnage	Manuel en un point à l'aide d'un potentiomètre
Temperature	Manuelle de 0 à 50°C
Compensation	avec $\beta = 2\%/^\circ\text{C}$
Sonde (incluse)	HI 76300, capteur platine avec 1 m de câble
Alimentation	12 Vdc (adaptateur inclus)
Conditions d'utilisation	0 à 50°C HR max 95% sans condensation
Dimensions	235 x 222 x 109 mm
Poids	1.3 Kg

Rappels sur la conductimétrie

Voir l'encadré du II du polycopié de rappel sur les "méthodes expérimentales de suivi d'une réaction".

Questions

1 – Première étape indispensable : faire un schéma avec les espèces chimiques présentes dans la burette et le bécher de la solution. Noter les concentrations connues et inconnues.

a/ Quels sont les critères que doit vérifier une réaction de titrage ?

b/ Il y a trois acides dans la solution à titrer, donc la base HO^- (présente dans la burette) va réagir successivement avec chacun d'entre eux.

Ainsi HO^- va réagir avec un acide 1 jusqu'à épuisement de cet acide, puis avec un acide 2 jusqu'à épuisement de cet acide, et enfin avec l'acide 3 jusqu'à épuisement de l'acide 3.

Dans quel ordre ceci a-t-il lieu ?

Écrire les réactions correspondantes, et calculer les constantes d'équilibre correspondantes.

Ces réactions peuvent-elles être supposées quasi-totales ?

Méthode à suivre pour le **b** : sur une échelle verticale des pKa, faire figurer les différents couples acide/base présents, puis encadrer les espèces chimiques présentes, et en déduire avec lesquelles la base HO^- va réagir en premier.

2 – On rappelle la définition de l'équivalence lors d'un titrage dans le I du poly de rappel sur les "méthodes expérimentales de suivi d'une réaction", que l'on doit consulter.

Exprimer le volume équivalent $V_{\text{éq1}}$ pour la première réaction de titrage en fonction de c_B , c_{01} , et du volume initial V_0 de solution.

Faire ensuite de même pour les réactions 2 et 3.

3 – Prédiction de l'évolution de la conductivité de la solution.

Méthode : Faire un tableau qui comporte une colonne pour chaque espèce chimique chargée présente, sur les lignes indiquer si la concentration en chaque espèce chimique augmente ou diminue en fonction de l'étape du dosage ($V < V_{\text{éq1}}$, $V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$, $V_{\text{éq2}} < V < V_{\text{éq3}}$, $V_{\text{éq3}} < V$).

En déduire quand la conductivité augmente, diminue ou reste constante.

Expression de la conductivité de la solution en fonction du volume versé

(À faire seulement si vous avez le temps)

4 – Pour la première réaction on considère le tableau d'avancement ci-dessous. Le compléter.

	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} =$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	0	$c_{01} V_0$	excès
$V < V_{\text{éq1}}$			
$V = V_{\text{éq1}}$			
$V > V_{\text{éq1}}$	c'est la réaction 2 qui a lieu		

5 – En utilisant la formule donnant la conductivité, $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [A_i]$, ainsi que le tableau d'avancement ci-dessus, donner l'expression de la conductivité σ pour $V < V_{\text{éq1}}$.

Remarque : On pourrait obtenir l'expression de σ pour $V > V_{\text{éq1}}$ également, mais pour cela il faut dresser un tableau d'avancement pour la seconde et la troisième réaction également. On ne le fera pas.

6 – On voudrait, pour simplifier l'exploitation des mesures, que la conductivité soit une fonction affine par morceaux.

Que faut-il faire expérimentalement pour que σ soit une fonction approximativement affine en V ?

II Étude expérimentale

Liste du matériel à votre disposition :

- 2 pots yaourt pour poubelle ou pour rincer
- Eau distillée
- La solution d'acides à doser
- Soude ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+, \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à $c_B = 0.10 \text{ mol/L}$
- Conductimètre et documentation
- Agitateur magnétique
- Burette graduée 25 mL
- Pipette jaugée 20 mL
- Bécher 250 mL

Attention : La soude à 0.1 mol/L est dangereuse pour les yeux. De même pour la solution d'acides à titrer. Port des lunettes obligatoire pendant toutes les manipulations.

7 – **Proposer un protocole** permettant titrer par conductimétrie le mélange d'acide. On décrira les différentes étapes, les volumes prélevés, et le matériel utilisé.

Votre description doit permettre de comprendre tout ce que vous avez fait. Il faut en particulier préciser le type de verrerie utilisé.

Appeler le professeur pour lui expliquer votre protocole.

8 – **Grandes étapes du protocole finalement retenu :**

Remarque : Au concours, ce protocole serait donné après l'appel précédent, une fois que vous avez expliqué ce que vous comptiez faire.

Verser $V_0 = 20 \text{ mL}$ de la solution à titrer dans un bécher de 250 mL et ajouter suffisamment d'eau pour que la cellule du conductimètre soit immergée jusqu'au trait (et de plus, ceci permet à V_{total} d'être assez grand pour pouvoir être considéré constant, cf question 6).

Il n'est pas utile d'étalonner le conductimètre, car on est uniquement intéressé par les variations de la conductance, pas par sa valeur absolue. On choisira aussi un calibre approprié et on n'en changera pas pendant tout le dosage : il faut donc un calibre assez grand pour ne pas passer hors limites, mais assez petit pour être précis.

Effectuer le titrage de cette solution à l'aide de la soude à $c_B = 0.10 \text{ mol/L}$ et tracer la conductivité sur Régressi. Après chaque versement de soude, on agite un peu (agitateur magnétique), puis on coupe l'agitation et on prend la mesure de la conductance (l'agitation perturbe cette mesure).

Remarque : Ce protocole est assez vague. À vous de choisir par exemple la verrerie à utiliser. Dans tous les cas, précisez bien vos choix et ce que vous faites sur votre compte rendu.

9 – **Exploiter vos mesures** pour en déduire les différents volumes équivalents et leur incertitude, et enfin les différentes concentrations inconnues. On exprimera ces concentrations avec une incertitude, sous la forme $c = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (c'est un exemple), et on lira pour cela la partie ci-dessous sur les incertitudes.

Concernant le traitement des incertitudes :

Estimation des incertitudes :

- Concernant le volume V_0 , l'incertitude est celle indiquée sur le matériel utilisé (s'il est utilisé correctement).

La noter ici : $\Delta V_0 =$

Calculer l'incertitude relative $\frac{\Delta V_0}{V_0} =$

- Concernant la solution de soude, l'incertitude sur c_B est liée à sa préparation. On donne l'incertitude relative $\frac{\Delta c_B}{c_B} = 1\%$.

- Concernant les volumes équivalents $V_{\text{éq}1}$, $V_{\text{éq}2}$, et $V_{\text{éq}3}$, l'incertitude associée est à estimer en fonction de votre lecture du graphique sous Régressi. On prendra la même incertitude pour les trois.

La noter ici : $\Delta V_{\text{éq}} =$

En prenant $V_{\text{éq}1} \simeq V_{\text{éq}2} \simeq V_{\text{éq}3} \simeq 10 \text{ mL}$ pour avoir une estimation approchée, calculer l'incertitude relative $\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} =$

En conclusion : Étant donné les valeurs des trois incertitudes relatives ci-dessus, on ne prendra en compte que celle sur $V_{\text{éq}}$ pour les calculs de propagation des incertitudes.

Propagation des incertitudes :

La valeur théorique des concentrations inconnues est du type $c_{01} = \frac{c_B V_{\text{éq}1}}{V_0}$. L'incertitude sur c_{01} est alors donnée par la formule de propagation des incertitudes correspondante :

$$\frac{\Delta c_{10}}{c_{10}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_B}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}1}}{V_{\text{éq}1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2},$$

Pour simplifier on supposera que les incertitudes sur c_{20} et c_{30} sont les mêmes que celle sur c_{10} .