

TP 9 révisions : Dosage conductimétrique d'un mélange d'acides

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^- .

On donne des valeurs des conductivités molaires, à 25°C, de certains ions en solution aqueuse :

Anion	λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Cation	λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+ ou H^+	35.0	HO^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.64
K^+	7.35	I^-	7.68
NH_4^+	7.34	NO_3^-	7.15
Ca^{2+}	11.90	CH_3COO^-	4.09
Mg^{2+}	10.60	SO_4^{2-}	16.00

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

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.

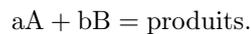
★ Quels sont les critères que doit vérifier une réaction de titrage ?

★ 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. Avec un premier jusqu'à épuisement de celui-ci, puis avec le suivant, etc. 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 dernier point : sur une échelle verticale des pK_a , 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 :

Considérons une espèce chimique A à titrer (concentration c_A inconnue, volume prélevé V_0 connu). On utilise pour cela dans la burette une espèce chimique B (concentration c_B connue, volume versé depuis la burette V connu), et la réaction de titrage



L'équivalence est atteinte lorsque l'espèce chimique que l'on titre (celle de la solution inconnue) et l'espèce chimique servant au titrage (celle de la burette) ont été introduites en proportions stœchiométriques.

L'équivalence est donc le moment où l'espèce à titrer vient d'être entièrement consommée.

- La quantité de matière initiale de l'espèce A à titrer est $n_{A\text{ini}} = c_A \times V_0$.
- La quantité de matière d'espèce titrante versée, est $n_{B\text{versé}} = c_B \times V_{\text{versé}}$, avec $V_{\text{versé}} = V_{\text{éq}}$ à l'équivalence.

Alors à l'équivalence
$$\frac{n_{A\text{ini}}}{a} = \frac{n_{B\text{versé}}}{b}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_0}{a} = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{b}.$$

Attention, lorsqu'il y a plusieurs réactions de titrage successives, le volume versé à prendre en compte est celui depuis que l'espèce de la burette B réagit avec A .

Exprimer le volume équivalent $V_{\text{éq}1}$ 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 – Pour la première réaction faire un tableau d'avancement, avec une ligne pour l'état initial, une pour $V < V_{\text{éq}1}$, une pour $V = V_{\text{éq}1}$, une pour $V > V_{\text{éq}1}$.

4 – 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 ($V < V_{\text{éq}1}$, $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$, $V_{\text{éq}2} < V < V_{\text{éq}3}$, $V_{\text{éq}3} < V$).

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

5 – Concernant le protocole expérimental :

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

En utilisant la formule donnant la conductivité, $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [A_i]$, ainsi que le tableau d'avancement, donner

l'expression de la conductivité pour $V < V_{\text{éq}1}$.

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

b. Un autre problème expérimental est qu'il faut que l'on choisisse c_B et V_0 (volume initial du mélange d'acide à titrer) tels que les volumes équivalents ne soient ni trop petits ($V_{\text{éq}1} = 1 \text{ mL}$ serait par exemple difficile à mesurer) ni trop grands ($V_{\text{éq}1} = 10 \text{ L}$ serait par exemple fastidieux à mesurer avec des burettes de 20 mL).

En sachant que les concentrations initiales dans la solution inconnue sont de l'ordre de $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, que l'on dispose de soude à $c_B = 0.1 \text{ mol/L}$, et d'une burette de 20 mL, en déduire un volume raisonnable V_0 de solution inconnue à prélever.

II Étude expérimentale

Liste du matériel à votre disposition :

- 2 pots yaourt pour poubelle ou pour rincer
- Une éprouvette 100 mL
- Thermomètre
- Eau distillée
- La solution 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 et propipette
- Bêchers 250 mL et 50 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.

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

Appeler le professeur pour lui expliquer votre protocole.

7 – **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).

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).

8 – **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 $V_{\text{éq}} \simeq 10 \text{ mL}$, calculer l'incertitude relative $\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} =$

Étant donné les valeurs des incertitudes relatives, 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} .