

Transformations de la matière

TP

TP 19 : Dosage conductimétrique d'un mélange d'acides

Matériel (par groupe) : béchers de 50 mL et de 250 mL, pipette jaugée de 20 mL, le mélange d'acides, solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$, $c_B = 0,1 \text{ mol/L}$), burette graduée 25 mL, agitateur magnétique, conductimètre, lunettes.

Introduction

On dispose d'une solution préparée en utilisant trois acides :

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

Malheureusement les valeurs des trois concentrations ont été perdues... et vous allez devoir les retrouver.

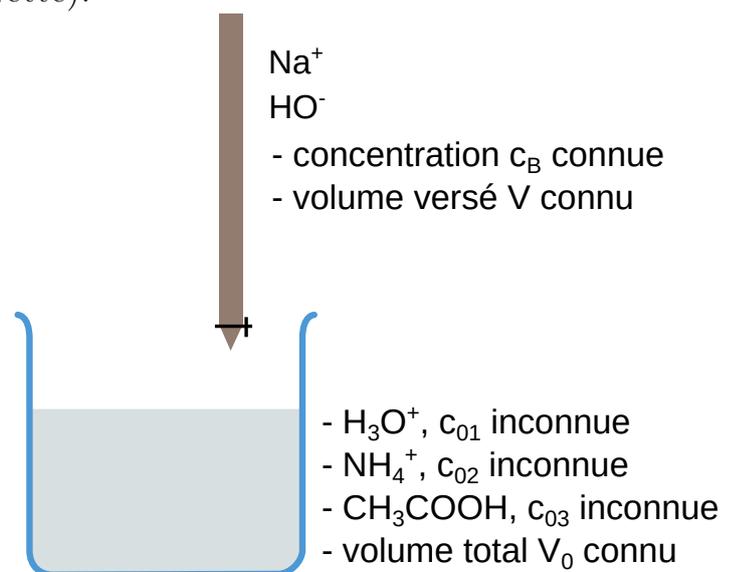
I Étude théorique

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).

On donne :

- 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^- .

Valeurs des conductivités molaires, à 25°C , de certains ions en solution aqueuse : voir fiche sur la conductimétrie.



(il y a aussi présence **minoritaire** des bases CH_3COO^- et NH_3 , et présence des ions spectateurs Cl^- qui proviennent de la préparation de l'acide chlorhydrique HCl et du chlorure d'ammonium NH_4Cl)

L'étude théorique a déjà été faite en **TD** (exercice III) : ressortez ce TD pour répondre sans calculs aux questions suivantes :

- 1 – Quelles sont les trois réactions qui vont avoir lieu successivement à mesure que l'on verse HO^- depuis la burette ? Dans quel ordre ?
- 2 – Rappeler l'allure attendue de la courbe de conductivité en fonction du volume versé, et indiquer où seront les volumes équivalents.

II Étude expérimentale

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.

- 3 – **Proposer un protocole** permettant titrer par conductimétrie le mélange d'acides. On décrira les différentes étapes, les volumes prélevés et le matériel et la verrerie utilisés (indication : vous n'avez qu'un matériel limité à disposition).

Appeler le professeur pour lui expliquer votre protocole.

- 4 – **Réaliser le protocole, puis exploiter vos mesures** pour en déduire les différents volumes équivalents. Lien pour Capytale : 5406-1403363.

Estimer la précision Δ de ces mesures (c'est-à-dire Δ tel qu'on soit quasiment certain que le volume équivalent est dans l'intervalle $[V_{\text{éq}} - \Delta, V_{\text{éq}} + \Delta]$).

- 5 – Enfin, déterminer les différentes concentrations inconnues (se référer aux résultats du TD).

On estimera aussi l'incertitude-type associée à chaque concentration. Cf pour cela la partie ci-dessous sur les incertitudes, à compléter.

Concernant le traitement des incertitudes :

Ne pas hésiter à revoir le petit poster sur les incertitudes.

Estimation des incertitudes :

- Concernant le volume prélevé V_0 , la précision est celle indiquée sur le matériel utilisé (s'il est utilisé correctement).

La noter ici : $\Delta(V_0) =$ D'où l'incertitude-type $u(V_0) = \frac{\Delta(V_0)}{\sqrt{3}} =$

Calculer l'incertitude-type relative $\frac{u(V_0)}{V_0} =$

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

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

La noter ici : précision $\Delta(V_{\text{éq}}) =$ D'où l'incertitude-type $u(V_{\text{éq}}) = \frac{\Delta(V_{\text{éq}})}{\sqrt{3}} =$

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-type relative $\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}} =$

En conclusion : étant donné les valeurs des trois incertitudes relatives ci-dessus, celle qui domine largement est celle sur $V_{\text{éq}}$. Donc 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 :

$$\frac{u(c_{01})}{c_{01}} = \sqrt{\left(\frac{u(c_B)}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}1})}{V_{\text{éq}1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2},$$

dans laquelle on ne prend en compte que l'incertitude sur $V_{\text{éq}}$ (donc il n'y a plus qu'un seul terme sous la racine).

Pour simplifier on supposera que les incertitudes sur c_{02} et c_{03} sont les mêmes que celle sur c_{01} .

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

(À faire à la fin s'il reste du temps)

On souhaite trouver l'expression théorique de la conductivité σ en fonction du volume versé V depuis la burette.

6 – Pour la première réaction on considère le tableau ci-dessous, qui réalise un bilan de matière pour le contenu du bécher. Le compléter.

	$\text{HO}_{(\text{aq})}^- +$	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ =$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$V = 0$	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		

7 – 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.

8 – 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 ?