

Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par titrage conductimétrique

• **But du TP :** Déterminer la concentration molaire d'une solution d'acide chlorhydrique en réalisant un dosage par titrage conductimétrique.

I- Premières notions sur les dosages

Doser une espèce chimique dans un échantillon consiste à déterminer la masse, la quantité de matière et/ou la concentration molaire de cette espèce chimique dans l'échantillon. C'est une opération de très grande importance dans de nombreux secteurs comme l'environnement (contrôle de la qualité d'une eau ou de l'air), l'agroalimentaire (contrôle des pesticides...), la pharmacie (composition d'un médicament) ...

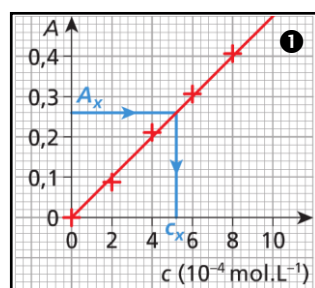
1) Les deux types de dosages

a/ Les dosages par ETALONNAGE

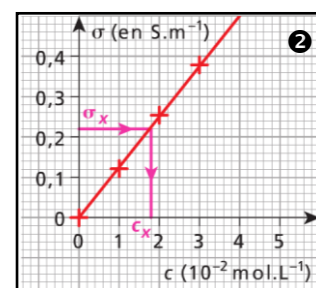
Cette méthode consiste à **réaliser une gamme de solutions étalons contenant la même espèce chimique que celle étudiée à des concentrations connues**. Pour chaque solution étalon, on mesure alors une grandeur caractéristique comme son absorbance (dosage spectrophotométrique), sa conductivité (dosage conductimétrique) ...

En reportant l'évolution de cette grandeur physique en fonction de la concentration de l'espèce étudiée, on obtient une courbe d'étalonnage : pour des solutions diluées, on obtient généralement des droites, conformément aux lois de Beer-Lambert (absorbance, graphe ①) et de Kohlraush (conductance ou conductivité, graphe ②).

La mesure de cette même grandeur physique dans l'échantillon à doser permet d'obtenir la concentration par simple lecture graphique et ce, sans détruire l'espèce chimique étudiée : le dosage par étalonnage est donc une **méthode NON DESTRUCTIVE**.



Etalonnage spectrophotométrique



Etalonnage conductimétrique

b/ Les dosages par TITRAGE

Un dosage par titrage s'appuie sur une **réaction chimique entre l'espèce à doser** (également appelée « réactif titré ») **et une autre espèce appelée le réactif titrant** ; contrairement à un dosage par étalonnage, le dosage par TITRAGE est une **méthode DESTRUCTIVE**.

La réaction mise en jeu doit être :

- ♦ **TOTALE** : l'espèce à doser ne doit plus être présente à l'issue du dosage : **pour cela, on estime que la constante d'équilibre de la réaction de dosage doit être supérieure à 10^3** ;
- ♦ **RAPIDE** : la réaction entre l'espèce à doser et le réactif titrant doit être quasi-instantanée ;
- ♦ **UNIQUE** : le réactif titrant ne doit réagir qu'avec une seule espèce (l'espèce à doser), sauf dans quelques cas.

Considérons une **réaction entre un réactif titré (A) et un réactif titrant (B)** réagissant selon l'équation : $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$.

En pratique, un volume V_A de réactif titré (de concentration C_A inconnue) est prélevé avec précision (donc avec une pipette) et introduit dans un bécher ; le réactif titrant (de concentration C_B connue) est placé dans une burette pour être progressivement ajouté sur le réactif titré. **Le titrage se déroule alors en 3 parties :**

♦ Première partie du titrage :

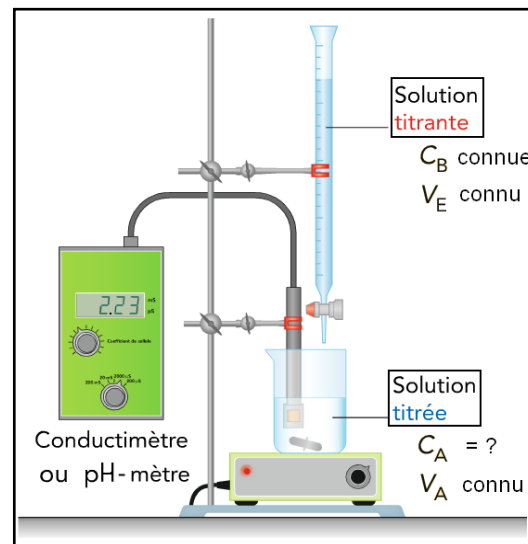
Le volume de réactif titrant (B) versé sur le réactif titré (A) n'est pas suffisant pour détruire la totalité du réactif titré (A) ; autrement dit, **avant l'équivalence, le réactif titrant (B) est le réactif limitant**.

♦ Deuxième partie du titrage : l'EQUIVALENCE

C'est le moment le plus important du titrage. **A l'équivalence, les réactifs titrant et titré sont introduits en proportions stœchiométriques** : ils sont alors tous les deux entièrement consommés.

Si on note V_E le volume de réactif titrant (B) versé à l'équivalence, on a alors les relations suivantes :

$$\frac{n_A(\text{dosé})}{\alpha} = \frac{n_B(\text{versé})}{\beta} \Leftrightarrow \frac{C_A \times V_A}{\alpha} = \frac{C_B \times V_E}{\beta}$$



On se rend donc compte qu'on peut accéder la valeur de C_A , à condition qu'on puisse évidemment repérer avec suffisamment de précision l'équivalence et son volume V_E qui la caractérise. Une première technique permettant d'y parvenir sera développée dans ce TP et d'autres seront vues dans les TP suivants.

♦ Troisième partie du titrage :

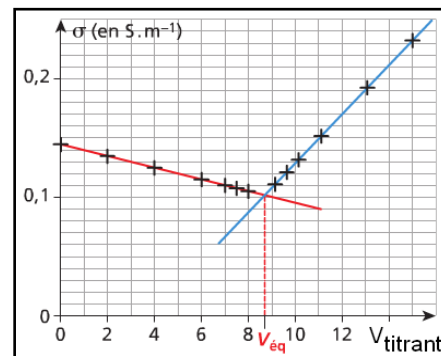
A l'équivalence, on a détruit la totalité du réactif titré (A). Autrement dit, le réactif titrant (B) qu'on verse à partir de l'équivalence s'accumule dans le bécher, sans être détruit. On peut donc dire **qu'après l'équivalence, le réactif titrant (B) est en excès** (ou que le réactif titré (A) est le réactif limitant).

2) Une première méthode de suivi pour les dosages par titrage

Il existe différentes techniques pour repérer l'équivalence d'un titrage avec précision : c'est le **suivi conductimétrique** qui sera évoqué dans ce TP.

La conductimétrie étant une technique basée sur la détection des ions, ce type de suivi est recommandé **si la réaction de titrage fait intervenir des ions** dont les concentrations varient au cours du titrage.

Si le volume de solution présent dans le bécher est très grand devant le volume de solution titrante versé à l'équivalence, le graphique représentant l'évolution de la conductance ou de la conductivité du mélange en fonction du volume de réactif titrant versé est modélisable par deux portions de droite : une première avant l'équivalence et une seconde, de pente différente, après l'équivalence (cette différence de pente peut s'interpréter en étudiant les variations des concentrations des ions sur chaque partie du titrage) ; de ce fait, **on repèrera l'équivalence par une rupture de pente**.



On rajoute toujours un grand volume d'eau (≈ 100 mL) au contenu du bécher de dosage pour négliger l'effet de la dilution engendré par l'ajout de réactif titrant dans le mélange. De plus, on verse le réactif titrant millilitre par millilitre : il est alors impossible de rater l'équivalence !!!

II- ÉTUDE EXPERIMENTALE

1) La réaction étudiée et sa méthode de suivi

On dispose dans ce TP d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté C_A inconnue. On souhaite la doser par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_B = 0,200 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La réaction mise en jeu sera une réaction acido-basique au cours de laquelle les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ vont perdre un proton H^+ qui sera récupéré par les ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$. Les ions chlorure et sodium sont quant à eux spectateurs.

1- Ecrire l'équation chimique qui sera le support de la réaction de titrage décrite ci-dessus (ne pas faire apparaître les espèces chimiques spectatrices). Quel est le réactif titrant ? le réactif titré ?

Le suivi du titrage se fera par conductimétrie : à chaque ajout de la solution titrante sur la solution titrée, on relèvera ainsi la conductivité σ du mélange réactionnel.

2- Justifier que la conductivité du mélange ne sera pas nulle puis expliquer pourquoi celle-ci va effectivement varier au fur et à mesure qu'on va verser la solution titrante sur la solution titrée.

2) Mise en place du dispositif expérimental

• Préparation de la burette graduée :

Placer la solution titrante dans la burette graduée et faire le zéro en éliminant les éventuelles bulles d'air.

• Préparation du bécher de titrage :

A l'aide du matériel disponible, prélever précisément $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution à doser puis les verser dans un bécher de 250 mL.

Rajouter un grand volume d'eau, au moins jusqu'à la graduation 100 mL du bécher.

Disposer le bécher muni d'un barreau aimanté sur un agitateur magnétique et placer l'ensemble sous la burette graduée.

• Préparation du conductimètre :

Si cela n'est pas déjà fait, brancher la sonde conductimétrique au dos du conductimètre TACUSSEL CDRV 62.

Rincer abondamment la sonde conductimétrique avec de l'eau distillée puis avec un peu de solution étalon de chlorure de potassium à $0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. **Ne pas essayer la cellule conductimétrique !**

Immerger la sonde dans la solution étalon.

Allumer l'appareil à l'aide du bouton **M/ON** puis basculer le bouton **ZERO** vers la gauche afin que l'appareil affiche une conductivité (en $S \cdot cm^{-1}$, $mS \cdot cm^{-1}$ ou $\mu S \cdot cm^{-1}$).

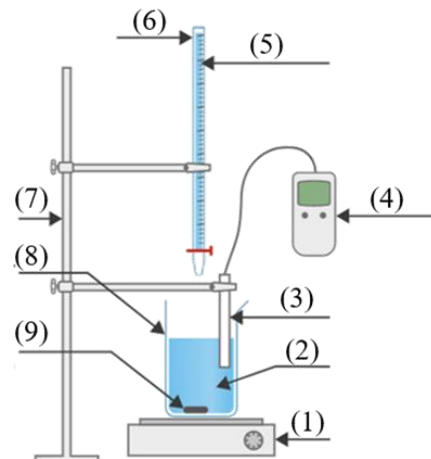
- 👉 Tourner le bouton **GAMME RANGE** pour qu'il s'aligne avec le 2^{ème} calibre en partant du haut, c'est-à-dire la gamme de mesure « 20 mS - 200 Ω » ; la conductivité de la solution étalon à 25 °C étant 12,88 mS.cm⁻¹, c'est en effet le calibre le plus adapté.
- 👉 Tourner le bouton **CONSTANTE de CELLULE** pour que le conductimètre affiche 12,88 mS.cm⁻¹.
- 👉 Retirer la sonde de la solution étalon, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et **ne pas l'essuyer**.
- 👉 Fixer la sonde conductimétrique sur un support puis l'immerger dans le bécher contenant l'acide chlorhydrique **en veillant à ce que le barreau aimanté ne la touche pas !**



Pour réaliser un titrage conductimétrique, il est normalement inutile d'étalonner le conductimètre : mais nous le faisons quand même ici pour vérifier que le matériel fonctionne correctement.

3- Indiquer la signification des légendes (1) à (9) ci-dessous :

- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)
- (6)
- (7)
- (8)
- (9)



3) Mesures expérimentales et traitement

- 👉 Tourner le bouton **GAMME RANGE** du conductimètre pour qu'il s'aligne avec la gamme de mesure la plus adaptée.
- 👉 Relever alors la première valeur de conductivité indiquée par le conductimètre (pour un volume $V_{\text{titrant}} = 0$).
- 👉 Verser $V_B = 1,00$ mL de réactif titrant dans le bécher puis, après stabilisation de la conductivité indiquée par le conductimètre, relever sa valeur.
- 👉 Répéter le processus précédent jusqu'à avoir versé au total $V_B = 20,00$ mL de réactif titrant dans le bécher. On regroupera les résultats au fur et à mesure dans le fichier Python ci-dessous.

<https://colab.research.google.com/drive/1ZctiHHQlvNGjXoNx5lpq7my5XY0S86UT>

4- Compléter le fichier Python sur ce lien et dans les différents cadres ci-dessous en vous référant éventuellement aux différentes consignes déjà vues dans les TP précédents. **ATTENTION AUX UNITES !!**

Importation des bibliothèques utiles :

- # Pour faire des calculs, des tableaux
- # Pour créer des graphiques

Tableaux de données expérimentales :

- V = # Volume de réactif titrant versé (en mL)
- Sigma = # Conductivités (en mS/cm)

Tracé du graphique Sigma = f(V) avec des croix bleues :

- # Choix de l'abscisse, de l'ordonnée et du style de points
- # Titre du graphique
- # Titre de l'axe des abscisses
- # Titre de l'axe des ordonnées
- # Affichage du graphique

5- Exécuter cette première partie du programme et reproduire l'allure de la répartition du nuage de points sur le graphique ci-contre.

6- Quels points expérimentaux semblent aligner selon une première droite ? Pour la programmation Python qui va suivre, les identifier par leur RANG (sachant que la première mesure correspond au rang 0 et que la n-ième mesure correspond au rang n-1).

7- Même question pour les points expérimentaux semblant alignés selon une deuxième droite.



8- Compléter la deuxième partie du fichier Python précédent et dans les différents cadres ci-dessous.

```
# Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :
from matplotlib.ticker import MultipleLocator # Importation de l'outil permettant d'afficher un quadrillage complet
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2)) # Espacement des lignes verticales principales tous les 2 mL
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.25)) # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 0,25 mL
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2)) # Espacement des lignes horizontales principales tous les 2 mS/cm
plt.grid(which='major', axis='x', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des abscisses
plt.grid(which='minor', axis='x', color='grey', linestyle='dashed') # Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des abscisses
plt.grid(which='major', axis='y', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des ordonnées

# Modélisation de la PREMIERE PARTIE du graphique par une droite verte + Tracé :
p=np.polyfit(V[ ..... : ..... ],Sigma[ ..... : ..... ],1) # Régression linéaire de Sigma en fonction de V
# (On renseigne dans les crochets le rang du premier et du dernier point expérimental faisant partie de la droite)
Sigma1 = p[0]*V + p[1] # Expression de Sigma en fonction de V
plt.plot(V,Sigma1,color='green',label="Avant l'équivalence") # Tracé en vert de Sigma en fonction de V + Légende

# Modélisation de la DEUXIEME PARTIE du graphique par une droite orange + Tracé :
q=np.polyfit(V[ ..... : ..... ],Sigma[ ..... : ..... ],1) # Régression linéaire de Sigma en fonction de V
# (On renseigne dans les crochets le rang du premier et du dernier point expérimental faisant partie de la droite)
Sigma2 = ..... # Expression de Sigma en fonction de V
plt.plot(.....) # Tracé en orange de Sigma en fonction de V + Légende

# Superposition des droites modèles avec les points expérimentaux :
..... # Choix de l'abscisse, de l'ordonnée et du style de points
..... # Titre du graphique
..... # Titre de l'axe des abscisses
..... # Titre de l'axe des ordonnées
plt.legend() # Affichage des légendes des deux droites modèles
..... # Affichage du graphique
```

9- Exécuter le programme puis reproduire l'allure du graphique à la question 5-. Repérer notamment la valeur V_E de l'abscisse du point de croisement des deux droites en zoomant éventuellement sur le graphique.

III- EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Détermination de la concentration inconnue et de son incertitude

Le point de croisement des deux droites relevé précédemment correspond à l'EQUIVALENCE du dosage.

- 10- A partir de la définition de l'EQUIVALENCE donnée dans la partie I-1.b) et de l'équation chimique écrite à la question 1-, déterminer la relation qui existe entre la quantité de matière $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{dosés}}$ d'ions oxonium dosés et la quantité de matière $n(\text{HO}^-)_{\text{versés}}$ d'ions hydroxyde versés à ce moment particulier du dosage.
- 11- En déduire la relation qui existe entre la concentration molaire C_A de l'acide chlorhydrique dosé, le volume V_A d'acide chlorhydrique dosé, la concentration molaire C_B de l'hydroxyde de sodium versé et le volume V_E d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.
- 12- En déduire la valeur de la concentration molaire C_A de l'acide chlorhydrique dosé.

Pour calculer l'incertitude $u(C_A)$ sur la valeur de la concentration molaire C_A déterminée précédemment, il faut s'interroger sur les différentes sources d'erreurs lors de la manipulation.

- 13- En négligeant l'incertitude $u(C_B)$ sur la concentration molaire C_B de la solution titrante, exprimer $u(C_A)$ en fonction de C_A , V_A , V_E et de leurs incertitudes respectives $u(V_A)$ et $u(V_E)$.

Rappel :

Produit	$G = X \times Y$	$u(G) = G \times \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2}$
Rapport	$G = \frac{X}{Y}$	
Relation affine	$G = a \times X + b$	$u(G) = a \times u(X)$

- 14- Comment calculer $u(V_A)$? Faire l'application numérique et conserver 3 chiffres significatifs.
- 15- Justifier l'expression de $u(V_E)$ donnée ci-dessous puis faire l'application numérique en conservant 3 chiffres significatifs.

$$u(V_E) = \sqrt{2 \times \left(\frac{\text{graduation burette}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\text{tolérance burette}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\text{lecture graphique}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

- 16- En déduire la valeur de $u(C_A)$ puis annoncer alors la valeur de C_A en l'accompagnant de son incertitude-type $u(C_A)$ avec un nombre de chiffres significatifs adapté.
- 17- L'acide chlorhydrique qui a été dosé est en fait issu d'un détartrant qui a été dilué 100 fois. Ce détartrant porte les informations suivantes :

Solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl ; Densité = 1,26 ; Fraction massique en HCl = 29,0 %

Montrer que la concentration molaire théorique de cet acide vaut $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 18- Calculer l'écart normalisé entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. Commenter.

2) Evolution des quantités de matière au cours du titrage

On s'intéresse dans un premier temps aux espèces chimiques présentes dans le mélange lorsqu'on est **AVANT l'équivalence**, c'est-à-dire pour un **volume V_B de réactif titrant versé inférieur au volume équivalent V_E** .

- 19- Dans ce cas, lequel des réactifs est le réactif limitant : le réactif titré $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ ou le réactif titrant $\text{HO}^-_{(aq)}$?
- 20- Compléter alors le tableau d'avancement ci-dessous en indiquant l'équation chimique, la formule des espèces chimiques spectatrices, puis en complétant les autres cases uniquement avec C_A , V_A , C_B , V_B et 0.

Tableau d'avancement (en mol)	Equation chimique			Espèces spectatrices	
Etat INITIAL			Solvant		
Etat FINAL			Solvant		

On s'intéresse dans un second temps aux espèces chimiques présentes dans le mélange lorsqu'on est **APRES l'équivalence**, c'est-à-dire pour un **volume V_B de réactif titrant versé supérieur au volume équivalent V_E** .

- 21- En se rappelant qu'à l'équivalence, le réactif titrant $\text{HO}^-_{(aq)}$ et le réactif titré $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ ont été totalement consommés, en déduire lequel des réactifs est le réactif limitant après l'équivalence.
- 22- Compléter alors le tableau d'avancement ci-dessous en indiquant l'équation chimique, la formule des espèces chimiques spectatrices, puis en complétant les autres cases uniquement avec C_A , V_A , C_B , V_B et 0.

Tableau d'avancement (en mol)	Equation chimique			Espèces spectatrices	
Etat INITIAL			Solvant		
Etat FINAL			Solvant		

En renseignant le contenu des cases « Etat Final » AVANT et APRES l'équivalence dans un fichier Python, nous allons pouvoir visualiser comment évoluent les quantités de matière de chaque espèce chimique présente dans le mélange au cours du titrage. C'est ce que propose la troisième partie du programme Python précédent.

- 23- Compléter le fichier Python sur ce lien et dans les différents cadres ci-dessous. **ATTENTION AUX UNITES !!!**

Définition des variables :

VE = # Volume de solution titrante versé à l'équivalence (en L)
 VA = # Volume de solution titrée d'acide chlorhydrique (en L)
 CB = # Concentration molaire de la solution titrante d'hydroxyde de sodium (en mol/L)
 CA = # Concentration molaire expérimentale de la solution titrée

Evolution des quantités de matière AVANT l'équivalence :

VB1 = np.linspace(0,VE,20) # Formule qui crée 20 valeurs de VB comprises entre 0 mL et VE
 nOH_moins_1 = # Formule pour calculer la quantité de matière en ions HO- (en mol) à partir de VB1
 nH3O_plus_1 = # Formule pour calculer la quantité de matière en ions H3O+ (en mol) à partir de VB1
 nNa_plus_1 = # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Na+ (en mol) à partir de VB1
 nCl_moins_1 = # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Cl- (en mol) à partir de VB1

Evolution des quantités de matière APRES l'équivalence :

```
VB2 = np.linspace(VE,0.020,20) # Formule qui crée 20 valeurs de VB comprises entre VE et 20 mL
nOH_moins_2 = ..... # Formule pour calculer la quantité de matière en ions HO- (en mol) à partir de VB2
nH3O_plus_2 = ..... # Formule pour calculer la quantité de matière en ions H3O+ (en mol) à partir de VB2
nNa_plus_2 = ..... # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Na+ (en mol) à partir de VB2
nCl_moins_2 = ..... # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Cl- (en mol) à partir de VB2
```

Tracé en rouge de $n(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{VB})$ au cours du titrage :

```
plt.plot(VB1,nH3O_plus_1,color = 'red',label = 'H3O+') # Tracé de  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{VB}_1)$  AVANT l'équivalence
plt.plot(VB2,nH3O_plus_2,color = "red") # Tracé de  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{VB}_2)$  APRES l'équivalence
```

Tracé en bleu de $n(\text{HO}^-) = f(\text{VB})$ au cours du titrage :

```
plt.plot(VB1,nOH_moins_1,color = 'blue',label = 'HO-') # Tracé de  $n(\text{HO}^-) = f(\text{VB}_1)$  AVANT l'équivalence
plt.plot(VB2,nOH_moins_2,color = "blue") # Tracé de  $n(\text{HO}^-) = f(\text{VB}_2)$  APRES l'équivalence
```

Tracé en vert de $n(\text{Na}^+) = f(\text{VB})$ au cours du titrage :

```
plt.plot(VB1,nNa_plus_1,color = 'green',label = 'Na+') # Tracé de  $n(\text{Na}^+) = f(\text{VB}_1)$  AVANT l'équivalence
plt.plot(VB2,nNa_plus_2,color = "green") # Tracé de  $n(\text{Na}^+) = f(\text{VB}_2)$  APRES l'équivalence
```

Tracé en noir de $n(\text{Cl}^-) = f(\text{VB})$ au cours du titrage :

```
..... # Tracé de  $n(\text{Cl}^-) = f(\text{VB}_1)$  AVANT l'équivalence
..... # Tracé de  $n(\text{Cl}^-) = f(\text{VB}_2)$  APRES l'équivalence
```

Légendes et quadrillage du graphique :

```
plt.xlabel('Volume de solution titrante (en L)') # Légende de l'axe des abscisses
plt.ylabel('Quantité de matière (en mol)') # Légende de l'axe des ordonnées
plt.legend() # Affiche la légende de chaque courbe sur le graphique
plt.grid() # Affiche un quadrillage sur le graphique
plt.show() # Affiche le graphique
```

- 24- Exécuter le programme puis visualiser les courbes obtenues et reproduire leur allure ci-contre (légèrer chaque courbe !). Faire également apparaître le volume V_E sur ce graphique.



- 25- **AVANT l'équivalence**, tout se passe comme si un ion remplaçait progressivement un autre ion : de quels ions s'agit-il ? Comparer leur conductivité molaire ionique et justifier alors pourquoi la conductivité du mélange réactionnel diminue dans la première partie du titrage.

Conductivités molaires ioniques λ_i
(en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C

Ion	H_3O^+	Na^+	HO^-	Cl^-
λ_i	34,98	5,01	19,86	7,63

- 26- **APRES l'équivalence**, comment varie la conductivité du mélange réactionnel ? Proposer une explication basée sur le graphique obtenu à la question 24-.



Les réponses aux questions 25- et 26- ne sont en réalité valables que si on peut négliger l'effet de la dilution occasionné par l'ajout de réactif titrant dans le mélange réactionnel. C'est le cas si le volume de solution présent dans le bécher est très grand devant le volume total de réactif titrant versé. C'est pourquoi on vous a fait rajouter un grand volume d'eau dans le bécher de dosage avant de commencer celui-ci.

- 27- **Question classique** : Avant de commencer le titrage, un binôme de TP rajoute beaucoup plus d'eau que ses voisins. Quelle sera la conséquence sur la valeur du volume équivalent ?