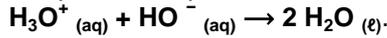


Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par titrage conductimétrique - CORRIGE

10- à 12- A l'équivalence, le réactif titré H_3O^+ et le réactif titrant HO^- sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation :



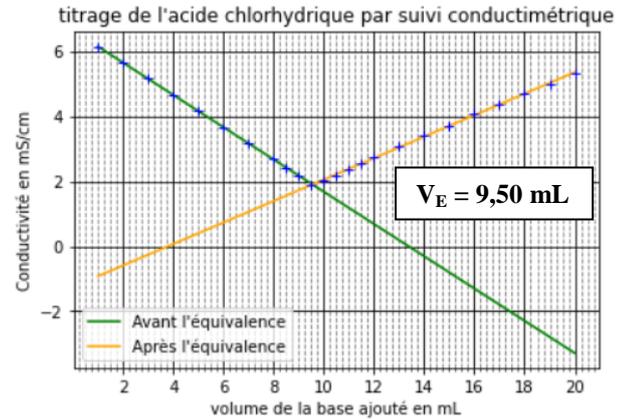
On a donc la relation :

$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}}{1}$$

$$\Leftrightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_E \quad \Leftrightarrow C_A = C_B \times \frac{V_E}{V_A}$$

AN : $C_A = 0,200 \times \frac{9,50}{20,0}$

soit $C_A = 9,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



13- La valeur de C_A étant obtenue en faisant le calcul $C_A = C_B \times \frac{V_E}{V_A}$, on en déduit d'après les formules de propagation des incertitudes que :

$$u(C_A) = C_A \times \sqrt{\left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

Or, l'incertitude $u(C_B)$ étant négligeable devant les autres, cette expression se simplifie et devient :

$$u(C_A) = C_A \times \sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V_A)}{V_A}\right)^2}$$

14- L'incertitude $u(V_A)$ sur le volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de solution titrée prélevée à la pipette jaugée est reliée à la tolérance $t = 0,03 \text{ mL}$ de cette pipette par la formule :

$$u(V_A) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}} = \frac{0,03 \text{ mL}}{\sqrt{3}} \quad \text{soit } u(V_A) = 0,0173 \text{ mL}$$

15- L'incertitude $u(V_E)$ sur le volume V_E de solution titrante versé à l'équivalence a une valeur qui dépend de plusieurs sources d'erreurs :

- Une **double erreur de lecture** sur les graduations de la burette graduée : quand on fait le zéro, puis quand on verse tel ou tel volume de solution titrante ; d'où le terme : $2 \times \left(\frac{\text{graduation burette}}{2\sqrt{3}}\right)^2$.
- Une **erreur intrinsèque e_3** à la burette graduée (tolérance) ; d'où le terme : $\left(\frac{\text{tolérance burette}}{\sqrt{3}}\right)^2$.
- Une **erreur e_4 liée à la méthode de détermination du volume équivalent** (dans notre cas, il s'agissait d'une détermination graphique via les graduations de l'axe des abscisses du graphique sigma = f(V_B)) ; d'où le terme : $\left(\frac{\text{lecture graphique}}{\sqrt{3}}\right)^2$.

$$u(V_E) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0,05 \text{ mL}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,03 \text{ mL}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,25 \text{ mL}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad \text{soit } u(V_E) = 0,0769 \text{ mL}$$

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.

$$u(C_A) = 0,0950 \times \sqrt{\left(\frac{0,0769}{9,50}\right)^2 + \left(\frac{0,0173}{20,0}\right)^2} \quad \text{soit } u(C_A) = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : $u(C_A) = 0,0950 \pm 0,0008 \text{ mol.L}^{-1}$

17- Le détartrant est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de densité 1,26 a une masse volumique de 1260 g.L^{-1} . Cela signifie qu'un volume **$V = 1,00 \text{ L}$ de solution pèse 1260 grammes**.

Or, ce détartrant ne contient du HCl qu'à hauteur de 29,0 %. On en déduit donc que dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de solution, le chlorure d'hydrogène HCl ne représente que 29,0 % de la masse de la solution, c'est-à-dire 29,0 % de 1260 g, ce qui correspond à une masse **$m_{\text{HCl}} = 365,4 \text{ grammes}$** .

Cela correspond à une quantité de matière de HCl telle que : $n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} / M_{\text{HCl}}$, soit $n_{\text{HCl}} = 365,4 / 36,5 =$ **$10,0 \text{ mol de HCl dans un volume } V = 1,00 \text{ L de solution}$** , d'où une **concentration molaire de $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en HCl dans le détartrant**.

Celui-ci ayant été dilué 100 fois avant d'être dosé, on en déduit donc que sa concentration a été divisée par 100, ce qui conduit bien à une **concentration molaire de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$** .

➔ **Autre méthode, plus théorique :**

Soit C_D la concentration molaire en HCl dans le détartrant pur et C_0 celle dans le détartrant dilué 100 fois.
On a donc la relation $C_0 = C_D / 100$.

$$\text{Par définition, } C_D = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{détartrant}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{détartrant}}} = \frac{w_{\text{HCl}} \times m_{\text{détartrant}}}{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{détartrant}}} = \frac{w_{\text{HCl}} \times \rho_{\text{détartrant}}}{M_{\text{HCl}}}$$

$$= \frac{w_{\text{HCl}} \times d_{\text{détartrant}} \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{HCl}}}$$

où : n_{HCl} représente la quantité de matière de HCl dans un volume de détartrant $V_{\text{détartrant}}$;
 m_{HCl} représente la masse de HCl dans un volume de détartrant $V_{\text{détartrant}}$;
 $m_{\text{détartrant}}$ représente la masse de détartrant associée au volume de détartrant $V_{\text{détartrant}}$;
 w_{HCl} représente la fraction massique en HCl dans le détartrant ;
 $\rho_{\text{détartrant}}$ représente la masse volumique du détartrant et $d_{\text{détartrant}}$ sa densité

$$\text{Finalement, } C_0 = \frac{w_{\text{HCl}} \times d_{\text{détartrant}} \times \rho_{\text{eau}}}{100 \times M_{\text{HCl}}} = \frac{0,290 \times 1,26 \times 1000}{100 \times 36,5} \quad \text{soit } C_0 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$$

➔ 18- On calcule l'écart normalisé en appliquant la relation :

$$\text{EN} = \frac{|C_A(\text{expérimentale}) - C_A(\text{théorique})|}{\sqrt{(u(C_A(\text{expérimentale})))^2 + (u(C_A(\text{théorique})))^2}} = \frac{|C_A(\text{expérimentale}) - C_A(\text{théorique})|}{u(C_A(\text{expérimentale}))}$$

$$\text{AN : EN} = \frac{|0,0950 - 0,100|}{0,0008} \quad \text{soit } \text{EN} = 6,3$$

Cet écart normalisé plus grand que 2 témoigne d'une non concordance de l'expérience avec la théorie.
Nous n'aurions pas dû négliger l'incertitude sur la concentration molaire de la solution titrante.

➔ 19- **AVANT** l'équivalence, c'est toujours **le réactif titrant qui est le réactif limitant**.

➔ 20- Tableau d'avancement (en mol)	Equation chimique			Espèces spectatrices	
	H_3O^+ (aq)	+ HO^- (aq)	$\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (l)	Cl^-	Na^+
Etat INITIAL	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	Solvant	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$
Etat FINAL	$C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B$	0	Solvant	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$

➔ 21- **APRES** l'équivalence, c'est toujours **le réactif titré qui est le réactif limitant**.

➔ 22- Tableau d'avancement (en mol)	Equation chimique			Espèces spectatrices	
	H_3O^+ (aq)	+ HO^- (aq)	$\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (l)	Cl^-	Na^+
Etat INITIAL	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	Solvant	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$
Etat FINAL	0	$C_B \cdot V_B - C_A \cdot V_A$	Solvant	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$

➔ 23- # Définition des variables :

- VE = 0.0095** # Volume de solution titrante versé à l'équivalence (en L)
- VA = 0.020** # Volume de solution titrée d'acide chlorhydrique (en L)
- CB = 0.200** # Concentration molaire de la solution titrante d'hydroxyde de sodium (en mol/L)
- CA = 0.095** # Concentration molaire expérimentale de la solution titrée

Evolution des quantités de matière AVANT l'équivalence :

- $\text{VB1} = \text{np.linspace}(0, \text{VE}, 20)$ # Formule qui crée 20 valeurs de VB comprises entre 0 mL et VE
- nOH_moins_1 = 0*VB1** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions HO⁻ (en mol) à partir de VB1
- nH3O_plus_1 = CA*VA - CB*VB1** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions H3O⁺ (en mol) à partir de VB1
- nNa_plus_1 = CB*VB1** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Na⁺ (en mol) à partir de VB1
- nCl_moins_1 = CA*VA + 0*VB1** # 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 0 mL et VE
- nOH_moins_2 = CB*VB2 - CA*VA** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions HO⁻ (en mol) à partir de VB2
- nH3O_plus_2 = 0*VB2** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions H3O⁺ (en mol) à partir de VB2
- nNa_plus_2 = CB*VB2** # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Na⁺ (en mol) à partir de VB2

$n_{Cl^-} \text{ moins } 2 = CA \cdot VA + 0 \cdot VB2$ # Formule pour calculer la quantité de matière en ions Cl^- (en mol) à partir de $VB2$

Tracé en rouge de $n(H_3O^+) = f(VB)$ au cours du titrage :

`plt.plot(VB1, nH3O_plus_1, color = 'red', label = 'H3O+')`

Tracé de $n(H_3O^+) = f(VB1)$ AVANT l'équivalence

`plt.plot(VB2, nH3O_plus_2, color = "red")`

Tracé de $n(H_3O^+) = f(VB2)$ APRES l'équivalence

Tracé en bleu de $n(OH^-) = f(VB)$ au cours du titrage :

`plt.plot(VB1, nOH_moins_1, color = 'blue', label = 'HO-')`

Tracé de $n(OH^-) = f(VB1)$ AVANT l'équivalence

`plt.plot(VB2, nOH_moins_2, color = "blue")`

Tracé de $n(OH^-) = f(VB2)$ APRES l'équivalence

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

`plt.plot(VB1, nNa_plus_1, color = 'green', label = 'Na+')`

Tracé de $n(Na^+) = f(VB1)$ AVANT l'équivalence

`plt.plot(VB2, nNa_plus_2, color = "green")`

Tracé de $n(Na^+) = f(VB2)$ APRES l'équivalence

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

`plt.plot(VB1, nCl_moins_1, color = 'black', label = 'Cl-')`

Tracé de $n(Cl^-) = f(VB1)$ AVANT l'équivalence

`plt.plot(VB2, nCl_moins_2, color = "black")`

Tracé de $n(Cl^-) = f(VB2)$ 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- Voir graphique ci-contre.

25- **AVANT l'équivalence**, tout se passe comme si l'ion H_3O^+ était remplacé par l'ion Na^+ . Or, la conductivité molaire ionique de l'ion Na^+ est bien plus faible que celle de l'ion H_3O^+ . Tout se passe donc comme si on remplaçait les ions H_3O^+ par des ions moins conducteurs qu'eux. **La conductivité du mélange réactionnel va donc diminuer.**

26- **APRES l'équivalence**, les seuls ions dont les concentrations varient sont des ions dont la concentration augmente (il s'agit de Na^+ et de OH^-). Conformément à la loi de Kohlraush, **la conductivité du mélange réactionnel ne peut donc qu'augmenter.**

27- **Question classique** : Rajouter de l'eau dans la solution titrée n'a **AUCUNE influence** sur la valeur du volume de solution titrante qu'il sera nécessaire de verser pour atteindre l'équivalence ! En effet, la quantité de matière de réactif titré ne change pas : il faudra donc verser la même quantité de réactif titrant pour le détruire intégralement.

