

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

1- L'équation chimique qui sert de support au titrage s'écrit : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Elle fait apparaître le réactif titrant (HO^-) et le réactif titré (H_3O^+).

2- Des ions seront présents dans le mélange étudié : la conductivité du mélange sera donc non nulle.

D'autre part, la concentration de certains d'entre eux va varier du fait de leur consommation ou de leur apparition : conformément à la loi de Kohlrausch, la conductivité du mélange réactionnel va donc varier !

- 3- (1) agitateur magnétique
 (2) $V_A = 20,0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration C_A + grand volume d'eau
 (3) sonde conductimétrique
 (4) conductimètre
 (5) solution titrante d'hydroxyde de sodium contenant les ions HO^- à la concentration $C_B = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$
 (6) burette graduée
 (7) potence
 (8) bécher
 (9) barreau aimanté / turbulent

4- # Importation des bibliothèques utiles :

```
import numpy as np          # Pour faire des calculs, des tableaux
import matplotlib.pyplot as plt  # Pour créer des graphiques
```

Tableau des volumes de réactif titrant versés (en mL) :

```
V=np.array([1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,8.5,9.0,9.5,10.0,10.5,11.0,11.5,12.0,13.0,14.0,15.0,16.0,17.0,18.0,19.0,20.0])
```

Tableau des conductivités (en mS/cm) :

```
Sigma=np.array([6.13,5.64,5.16,4.64,4.17,3.65,3.17,2.68,2.42,2.19,1.89,2.01,2.19,2.35,2.56,2.72,3.08,3.39,3.69,4.07,4.38,4.69,5.00,5.31])
```

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

```
plt.plot(V,Sigma,'b+')
plt.title("titrage de l'acide chlorhydrique par suivi conductimétrique")
plt.xlabel("volume d'hydroxyde de sodium ajouté en mL")
plt.ylabel("Conductivité en mS/cm")
plt.show()
```

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- Voir ci-contre

6- Une première droite semble relier le 1^{er} au 12^{ème} point, c'est-à-dire du rang 0 au rang 11.

7- Une deuxième droite semble relier le 13^{ème} au 24^{ème} point, c'est-à-dire du rang 12 au rang 23.

8- # 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.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
```

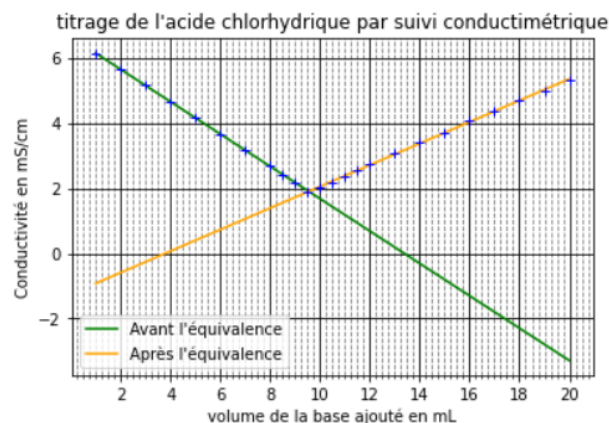
Modélisation de la première partie du graphique par une droite + Tracé :

```
p=np.polyfit(V[0:11],Sigma[0:11],1)  # Régression linéaire de Sigma en fonction de V
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
```

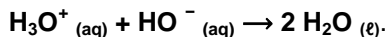
Modélisation de la deuxième partie du graphique par une droite + Tracé :

```
q=np.polyfit(V[12:23],Sigma[12:23],1)  # Régression linéaire de Sigma en fonction de V
Sigma2 = q[0]*V + q[1]  # Expression de Sigma en fonction de V
plt.plot(V,Sigma2,color='orange',label="Après l'équivalence")  # Tracé en orange de Sigma en fonction de V + Légende
```

9- On lit la valeur du volume équivalent au niveau de l'abscisse du croisement des deux portions de droite. On obtient ici $V_E = 9,50 \text{ mL}$



- 10- 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 :

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

- 11- La relation précédente s'écrit aussi : $C_A \times V_A = C_B \times V_E \leftrightarrow C_A = C_B \times \frac{V_E}{V_A}$

- 12- 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 précision/tolérance de la pipette jaugée est renseignée sur celle-ci : on lit une valeur de **0,03 mL**.

On en déduit donc l'incertitude $u(V_A)$ sur le volume V_A de solution titrée prélevée avec cette pipette jaugée par la formule :

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

Le programme Python à renseigner est donc : **`u_VA = 0.03 / np.sqrt(3)`**

- 14- 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 : $2 \times \left(\frac{\text{graduation burette}}{2\sqrt{3}} \right)^2$; dans cette expression, la « **graduation de la burette** » vaut **0,05 mL**.
- Une **erreur intrinsèque** e_3 à la burette graduée (tolérance) ; d'où le terme : $\left(\frac{\text{tolérance burette}}{\sqrt{3}} \right)^2$; dans cette expression, la « **tolérance de la burette** » vaut **0,03 mL**.
- 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 : $\left(\frac{\text{graduation axe horizontal}}{2\sqrt{3}} \right)^2$; dans cette expression, la « **graduation de l'axe horizontal** » vaut **0,25 mL**.

Le calcul à réaliser pour calculer l'incertitude $u(V_E)$ sur le volume V_E de solution titrante versé à l'équivalence serait donc le suivant :

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

C'est pourquoi le programme Python à renseigner est donc :

$$u_VE = \text{np.sqrt}(2*((0.05)/(2*\text{np.sqrt}(3)))**2 + (0.03/\text{np.sqrt}(3))**2 + ((0.25)/(2*\text{np.sqrt}(3)))**2)$$

- 15- 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 :

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

C'est pourquoi le programme Python à renseigner est donc :

$$u_CA = CA*\text{np.sqrt}((u_VE/VE)**2 + (u_VA/VA)**2)$$

- 16- Le programme Python complet est donc le suivant :

```
VE = 9.5 # Volume VE de solution titrante versé à l'équivalence (en mL)
VA = 20 # Volume VA de solution titrée d'acide chlorhydrique (en mL)
CA = 0.095 # Concentration molaire expérimentale CA de la solution titrée
u_VA = 0.03/np.sqrt(3) # Incertitude sur le volume VA (en mL)
u_VE = np.sqrt(2*((0.05)/(2*np.sqrt(3)))**2 + (0.03/np.sqrt(3))**2 + ((0.25)/(2*np.sqrt(3)))**2) # Incertitude sur le volume VE (en mL)
u_CA = CA*np.sqrt((u_VE/VE)**2 + (u_VA/VA)**2) # Incertitude sur la concentration molaire expérimentale CA (en mol/L)
print('Incertitude sur CA (en mol/L) = ', u_CA) # Affichage de la valeur de l'incertitude u_CA (en mol/L)
Son application conduit à une incertitude-type u(CA) = 0.00076126 mol.L-1.
```

Conclusion : en ne conservant qu'un seul chiffre significatif pour l'incertitude, on a donc :

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

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

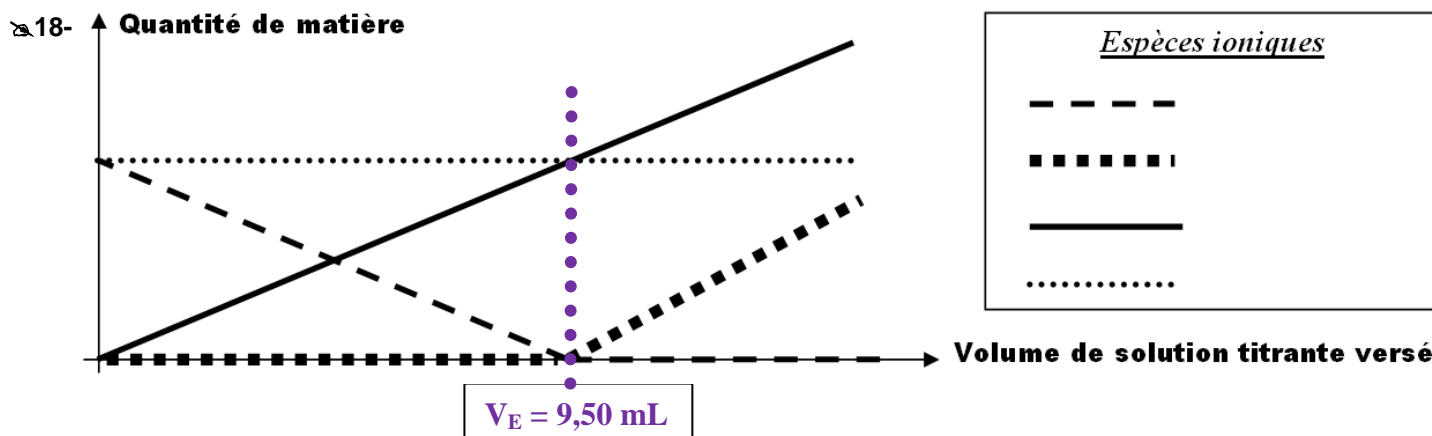
$$EN = \frac{|C_A(\text{expérimentale}) - C_A(\text{théorique})|}{\sqrt{(u(C_A(\text{expérimentale})))^2 + (u(C_A(\text{théorique})))^2}}$$

Or, la concentration théorique est donnée sans incertitude. On considère donc que $u(C_A(\text{théorique})) = 0$ et :

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

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

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



19- Le volume équivalent correspond à **l'abscisse pour laquelle on observe une rupture de pente** pour certaines des droites tracées sur le graphique précédent.

20- Pour négliger l'effet de la dilution lié à l'ajout de réactif titrant, le protocole expérimental demande de **rajouter un grand volume d'eau** au volume V_A de solution titrée.

21- a) Avant l'équivalence, les seuls ions dont la concentration varie sont **les ions H_3O^+** (dont la concentration diminue) et **les ions Na^+** (dont la concentration augmente).

b) Avant l'équivalence, **tout se passe comme si l'ion H_3O^+ était remplacé par l'ion Na^+** .

c) La conductivité molaire ionique de l'ion Na^+ est **bien plus faible** que celle de l'ion H_3O^+ .

d) Avant l'équivalence, tout se passe comme si on remplaçait les ions H_3O^+ par des ions moins conducteurs qu'eux. **La conductivité du mélange réactionnel va donc diminuer.**

22- a) **APRES l'équivalence**, les seuls ions dont les concentrations varient sont des ions dont la concentration augmente (il s'agit de **Na^+** et de **HO^-**).

b) Conformément à la loi de Kohlraush, les seuls ions dont la concentration étant des ions dont la concentration augmente, **la conductivité du mélange réactionnel ne peut donc qu'augmenter.**