

**Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par titrage conductimétrique - CORRIGÉ**

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 ( $\text{HO}^-$ ) et le réactif titré ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

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)  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  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  $\text{HO}^-$  à la concentration  $C_B = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$

(6) burette graduée

(7) potence

(8) bêcher

(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
```

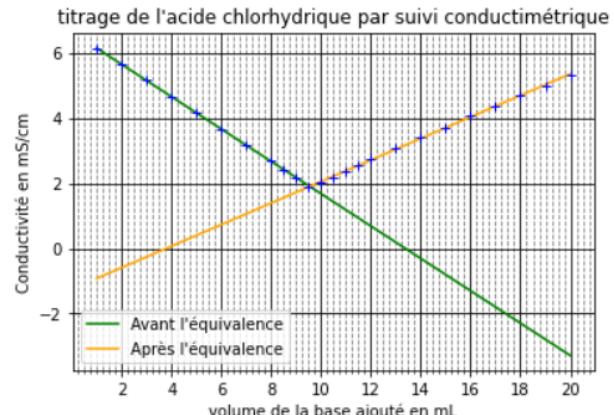
5- Voir ci-contre

6- Une première droite semble relier le 1<sup>er</sup> au 12<sup>ème</sup> point, c'est-à-dire du rang 0 au rang 11.

7- Une deuxième droite semble relier le 13<sup>ème</sup> au 24<sup>ème</sup> 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et le réactif titrant  $\text{HO}^-$  sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation :



$$\text{On a donc la relation : } \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_\text{dosé}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_\text{versé}}{1}$$

- 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** 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 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 :

$$u\_VE = np.sqrt(2*((0.05/(2*np.sqrt(3)))**2+(0.03/np.sqrt(3))**2+(0.25/(2*np.sqrt(3)))**2))$$

- 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 :

$$u\_CA = CA * np.sqrt((u\_VE/VE)**2+(u\_VA/VA)**2)$$

- 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  $u(C_A) = 0.00076126 \text{ mol.L}^{-1}$ .
```

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

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

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

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

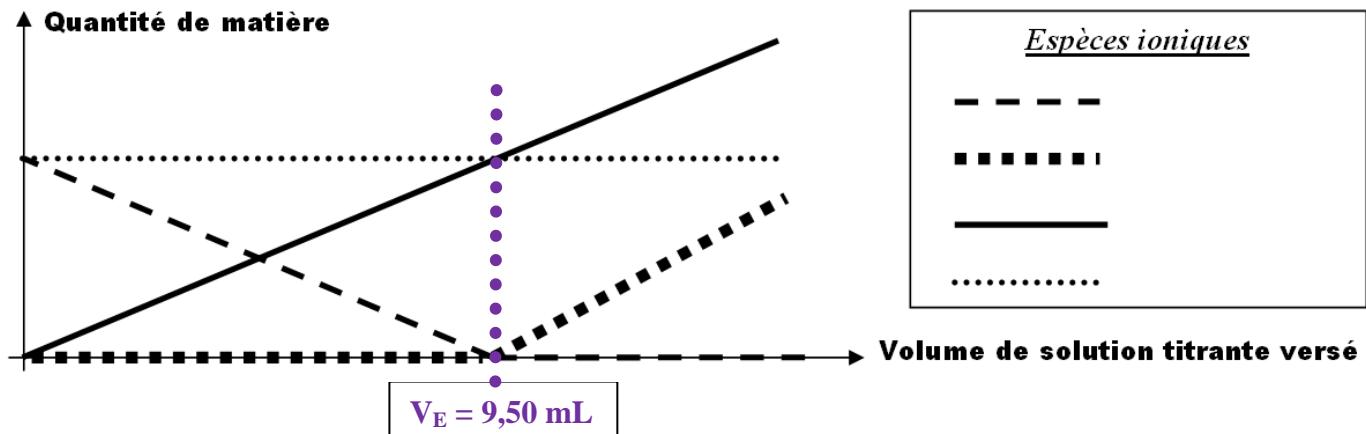
Or, la concentration théorique est donnée sans incertitude. On considère donc que  $u(C_A(\text{théorique})) = 0$  et :

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

AN :  $EN = \frac{|0,0950 - 0,100|}{0,0008}$  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.

- 18- Quantité de matière



— — — correspond à une espèce qui est initialement présente dans le mélange réactionnel (il s'agit donc soit de  $\text{H}_3\text{O}^+$  soit de  $\text{Cl}^-$ ) et qui va être détruite au fur et à mesure qu'on verse de la solution titrante. Il s'agit donc du **réactif titré  $\text{H}_3\text{O}^+$** .

■ ■ ■ ■ ■ correspond à une espèce qui n'est pas initialement présente dans le mélange réactionnel (il s'agit donc soit de  $\text{HO}^-$  soit de  $\text{Na}^+$ ) et qui n'apparaît dans le mélange réactionnel qu'une fois que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont disparu : il s'agit donc du **réactif titrant  $\text{HO}^-$** . En effet, cet ion n'existe pas dans le mélange réactionnel tant qu'il y a des  $\text{H}_3\text{O}^+$  car ils sont immédiatement consommés par ces derniers.

— — — correspond à une espèce qui n'est pas initialement présente dans le mélange réactionnel (il s'agit donc soit de  $\text{HO}^-$  soit de  $\text{Na}^+$ ) et qui apparaît dans le mélange réactionnel à chaque ajout de solution titrante : il s'agit donc de **l'ion spectateur  $\text{Na}^+$** . En effet, à chaque ajout de solution titrante, cet ion s'accumule dans le mélange réactionnel sans être consommé.

..... correspond à une espèce qui est initialement présente dans le mélange réactionnel (il s'agit donc soit de  $\text{H}_3\text{O}^+$  soit de  $\text{Cl}^-$ ) et dont la quantité de matière ne varie pas au cours du titrage : il s'agit donc de **l'ion spectateur  $\text{Cl}^-$** .

- 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  $\text{H}_3\text{O}^+$**  (dont la concentration diminue) et **les ions  $\text{Na}^+$**  (dont la concentration augmente).

b) Avant l'équivalence, **tout se passe comme si l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  était remplacé par l'ion  $\text{Na}^+$** .

c) La conductivité molaire ionique de l'ion  $\text{Na}^+$  est **bien plus faible** que celle de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

d) Avant l'équivalence, tout se passe comme si on remplaçait les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{Na}^+$  et de  $\text{HO}^-$ ).

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**.