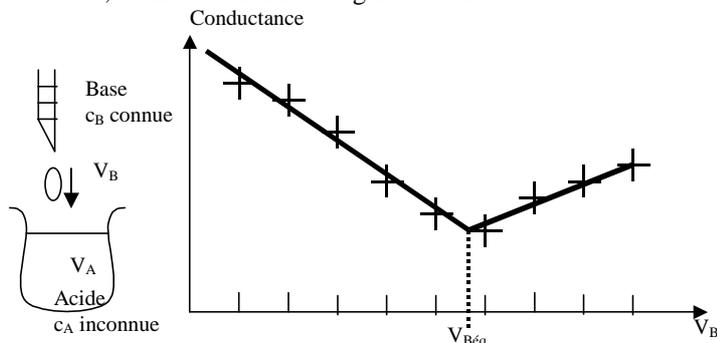


FICHE METHODE
Réaliser un dosage conductimétrique acide-base

Problème à résoudre

Enoncé

1 Un bécher contient un volume V_A d'un acide, de concentration c_A inconnue. Il est dosé en utilisant une solution titrante basique, de concentration c_B connue, placée dans une burette graduée. Le volume de solution titrante $V_{B\text{éq}}$ à l'équivalence est déterminée par une mesure de la conductance de la solution en fonction du volume V_B délivré par la burette, comme le montre la figure suivante.



2 Déterminer la concentration c_A ; indiquer la précision sur cette grandeur à partir des intervalles de confiance sur V_A , c_B et $V_{B\text{éq}}$.

Commentaires

1/ L'énoncé concerne le dosage d'un acide par une base mais le dosage d'une base par un acide s'effectue de la même façon en permutant les termes acide \leftrightarrow base et $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{HO}^-$.

2/ Le mot *titre* est un ancien mot un peu désuet pour concentration. Il est à l'origine du nom de *solution titrante* utilisé pour désigner la solution qui sert à déterminer la concentration cherchée.

Méthode

Idée de la méthode: le titrage se fait en trois temps.

3 1/ Détermination de la quantité de solution titrante qui assure l'équivalence. L'équivalence est l'état atteint lorsqu'est versé dans le bécher le nombre de moles n_B de HO^- de la solution titrante (réactif basique) qui consomme exactement tout le réactif (acide) de la solution à titrer – c'est-à-dire lorsque sont introduits autant d'ions HO^- qu'il y avait d' H_3O^+ dans le bécher. Le changement de sens de variation de la conductance (figure) fournit le volume $V_{B\text{éq}}$, d'où n_B .

2/ Elaboration du tableau d'avancement de la réaction chimique qui permet de trouver le nombre n_A de moles du soluté à titrer,

3/ Calcul de la concentration cherchée. Connaissant le volume de solution titrée V_A , la concentration est donnée par $c_A = n_A / V_A$.

Description de la méthode

1/ Le bécher contient l'acide en solution $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ et la burette graduée contient la solution titrante basique $\text{HO}^- + \text{B}^-$. Les ions A^- et B^- dépendent des réactifs considérés. La solution titrante est versée progressivement : chaque petite quantité de base versée neutralise une partie de la solution acide, tant qu'il en reste. Les ions A^- et B^- , ainsi que l'eau initialement présente dans les solutions, sont des spectateurs passifs et la seule réaction chimique qui se produit est la réaction de neutralisation acide-base $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Chaque HO^- versé fait disparaître un H_3O^+ et disparaît avec lui, en produisant du solvant (eau). Lorsque tous les H_3O^+ sont consommés, les HO^- versés ensuite restent en excès dans le bécher.

Le volume exact de base qui assure l'équivalence étant déterminé par conductimétrie, soit $V_{\text{Béq}}$, le nombre de moles d'ions HO^- versées jusqu'à l'équivalence est : $n_B = c_B \cdot V_{\text{Béq}}$.

2/ Le tableau d'avancement du dosage comporte, comme tout tableau d'avancement :

- une colonne pour nommer l'état de la réaction,
- une colonne pour la variation d'un paramètre d'avancement,
- les colonnes des réactifs qui disparaissent dans la réaction,
- les colonnes relatives aux produits de la réaction.

Pour un dosage acide - base, le tableau comporte 5 colonnes :

- les états : pour bien mettre en évidence la progression de la réaction, il est utile de considérer 3 états : (i) l'état initial, (ii) un état intermédiaire, (iii) l'état "final", qui est en fait celui de l'équivalence ; il est inutile d'aller au-delà puisque ce sont les données à l'équivalence qui permettent de déterminer la concentration cherchée (bien sûr, l'expérience de conductimétrie doit aller plus loin pour trouver l'équivalence, comme le montre la figure de l'énoncé).

- le paramètre d'avancement : le paramètre d'avancement choisi est le nombre x de moles d'ions HO^- versées avec la burette dans le bécher ; il va de $x=0$, dans l'état initial, à $x=x_{\text{éq}}$ à l'équivalence ;

- la quantité de réactif HO^- qui reste dans la burette : on fait **comme si, dans l'état initial, la burette contenait exactement la quantité de base utile pour juste atteindre l'équivalence, soit n_B** ; alors, lorsque x moles de HO^- sont versées, il en reste $n_B - x$ moles dans la burette ; par hypothèse, la quantité "initiale" dans la burette écrite dans le tableau est choisie pour que son reste devienne nul à l'équivalence ;

- la quantité (nombre de moles) de réactif H_3O^+ qui reste dans le bécher ; à l'instant initial, cette quantité est n_A inconnue ; comme 1 ion H_3O^+ disparaît chaque fois que 1 ion HO^- est versé dans le bécher, lorsque x moles ont été versées, le nombre de moles de H_3O^+ restant dans le bécher est $n_A - x$; cette quantité atteint 0 à l'équivalence (par

définition de l'équivalence) ;

1 - comme il y a un seul **produit de la réaction**, pour respecter la forme habituelle d'un tableau d'avancement, une cinquième colonne est introduite ; elle donne le nombre de moles d'eau créées par la réaction. Comme 2 molécules d'eau sont créées pour chaque ion HO⁻ introduit, ce nombre est égal à 2x : il est initialement nul et vaut 2 x_{éq} à l'équivalence. Il est à noter que l'eau produite par la réaction ne fait que s'ajouter au solvant déjà présent et cette colonne ne contribue pas à la résolution du problème posé.

Finalement, le tableau a toujours la forme suivante :

Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV	Col. V
État	moles HO ⁻ versées	moles HO ⁻ dans burette	moles H ₃ O ⁺ dans bécher	moles H ₂ O produites
Initial	0	n _B (= c _B ·V _B)	n _A (inconnu)	0
Interm.	x	c _B ·V _B -x	n _A -x	2x
Final	x _{éq}	c _B ·V _B -x _{éq} (=0)	n _A -x _{éq} (=0)	2x _{éq}

L'état final de la colonne III est nul parce que la quantité à l'état initial est prise égale à celle nécessaire à verser pour arriver juste à l'équivalence, donc **x_{éq} = c_B·V_B**.

Par définition, l'équivalence est atteinte lorsque le reste de H₃O⁺ dans le bécher est nul, c'est-à-dire lorsque n_A-x devient nul. L'état final de la colonne IV démontre donc que **n_A=x_{éq}**.

2 En rapprochant les deux égalités précédentes, finalement, la quantité de moles cherchée est **n_A = c_B·V_B**.

3/ La concentration de la solution dosée est alors : **c_A = n_A/V_A**, où V_A est le volume de la solution dosée (si cette dernière est une dilution de la solution à traiter, V_A est le volume de la solution à titrer qui contenait initialement la quantité n_A de soluté).

Précision du dosage

La concentration est donnée finalement par :

$$c_A = c_B \cdot V_B / V_A.$$

Si l'énoncé ne donne pas directement les intervalles de confiance de chaque grandeur du second membre, il faut les calculer à partir des incertitudes absolues ou relatives pour les encadrer comme suit :

$$\begin{aligned} c_{B\min} &\leq c_B \leq c_{B\max} \\ V_{B\min} &\leq V_B \leq V_{B\max} \\ V_{A\min} &\leq V_A \leq V_{A\max}. \end{aligned}$$

Il faut déterminer l'intervalle dans lequel c_A se trouve forcément.

3 Or la **plus petite valeur** de c_A est obtenue quand son **numérateur est minimal et quand son dénominateur est maximal**. Et sa **plus grande valeur** possible s'obtient dans les conditions inverses : **plus grand numérateur et plus petit dénominateur**.

En conséquence, l'intervalle de confiance de c_A est donné par l'encadrement :

$$(c_{B\min} \cdot V_{B\min} / V_{A\max}) \leq c_A \leq (c_{B\max} \cdot V_{B\max} / V_{A\min}).$$

Exemple d'application

Données

Le dosage de $V_A=10 \text{ mL} \pm 0,1 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{HO}^- + \text{K}^+$) de concentration $c_B=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (connue à 2% près) conduit à un volume de solution titrante consommé à l'équivalence $V_{\text{Béq}}=8,8 \text{ mL}$, avec un intervalle de confiance [8,7 mL ; 8,9 mL].

Déterminer la concentration c_A de l'acide et l'incertitude absolue sur cette valeur.

Résolution

La solution titrante est basique et on titre l'acide. La réaction chimique est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau d'avancement est donc le suivant :

Col. I	Col. II	Col. III	Col. IV	Col. V
Etat	moles HO^- versées	moles HO^- dans burette	moles H_3O^+ dans bécher	moles H_2O produites
Initial	0	$n_B (= c_B \cdot V_B)$	n_A (inconnu)	0
Interm.	x	$c_B \cdot V_B - x$	$n_A - x$	2x
Final	$x_{\text{éq}}$	$c_B \cdot V_B - x_{\text{éq}} (=0)$	$n_A - x_{\text{éq}} (=0)$	$2x_{\text{éq}}$

Le nombre de moles d'acide dans le bécher est :
 $n_A = x_{\text{éq}} = c_B \cdot V_{\text{Béq}} = (0,5 \text{ mol.L}^{-1})(8,8 \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

La concentration cherchée est alors :

$$c_A = n_A / V_A = (4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) / (10 \text{ mL}) = 0,44 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Précision

La concentration est en fait calculée par $c_A = c_B \cdot V_{\text{Béq}} / V_A$.

Pour c_B , on connaît l'incertitude relative (2%) donc on a :

$$(0,5 \text{ mol.L}^{-1}) \cdot (1-2\%) \leq c_B \leq (0,5 \text{ mol.L}^{-1}) \cdot (1+2\%)$$

$$(0,5 \text{ mol.L}^{-1}) \cdot 0,98 \leq c_B \leq (0,5 \text{ mol.L}^{-1}) \cdot 1,02$$

$$\mathbf{0,49 \text{ mol.L}^{-1} \leq c_B \leq 0,51 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Pour $V_{\text{Béq}}$, on directement l'intervalle de confiance :

$$\mathbf{8,7 \text{ mL} \leq V_{\text{Béq}} \leq 8,9 \text{ mL}}$$

Pour V_A , on a l'incertitude absolue : $\pm 0,1 \text{ mL}$ donc

$$10 \text{ mL} - 0,1 \text{ mL} \leq V_A \leq 10 \text{ mL} + 0,1 \text{ mL}$$

$$\mathbf{9,9 \text{ mL} \leq V_A \leq 10,1 \text{ mL}}$$

Au total :

$$0,49 \cdot 8,7 / 10,1 \leq c_A \leq 0,51 \cdot 8,9 / 9,9$$

$$\mathbf{0,42 \text{ mol.L}^{-1} \leq c_A \leq 0,46 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Autrement dit, avec l'incertitude absolue :

$$c_A = 0,44 \pm 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Vérification

La valeur de c_A trouvée au paragraphe précédent après le tableau d'avancement (0,44) est bien dans l'intervalle de confiance (0,42 – 0,46) ; remarque : elle n'en est pas forcément exactement le milieu mais doit en être très proche.