

COMMENT DOSER UN ACIDE OU UNE BASE ?

Un dosage se définit d'une part par la technique mise en jeu (mesure pHmétrique, conductimétrique, spectrophotométrique, etc.), d'autre part, par la méthode (par étalonnage, par transformation chimique, etc.) et enfin par le type de transformation chimique mise en œuvre (acido-basicité, oxydo-réduction, etc.) lorsqu'il y a réaction.

Objectifs

- On se propose dans ce TP de doser un acide espèce chimique par des méthodes différentes :
- dosage d'un acide « fort » (acide chlorhydrique) par colorimétrie (avec un indicateur coloré) en se posant comme question préalable : quel indicateur choisir ? quel protocole suivre ? avec quelle précision peut-on écrire le résultat ?
 - dosage d'une espèce ionique par mesure conductimétrique, suivant un dosage par étalonnage

On dispose des solutions suivantes :

- Acide chlorhydrique S_a à doser donc C_a inconnue (*on admettra environ décimolaire $\approx 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$*)
- acide chlorhydrique soude chlorure de sodium de concentration molaire : $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- de trois indicateurs colorés : l'hélianthine le BBT (bleu de bromothymol) la phénolphtaléine
- de la verrerie nécessaire. (pipette, burette, etc.)

A. dosage colorimétrique (avec indicateur coloré)

- 1) Généralités sur le dosage *Réponses aux questions a) à g)*

- 2) Quel indicateur choisir ? (*analyse collective avec le logiciel Titrab*) *Réponses aux questions h) à l)*
 - Observations de la courbe pHmétrique simulée du dosage de l'acide chlorhydrique environ centimolaire
 - Observations du positionnement des zones de virages des trois indicateurs colorés

- 3) Quel protocole pour doser l'acide de façon la plus précise possible (avec indicateur coloré) ? *Réponses aux questions m) à p)*

- 4) Manipulation
Faire les manipulations correspondant au protocole défini ci-dessus.

- 5) Exploitation
Faire le traitement statistique pertinent après avoir mis en commun les résultats obtenus par tous les binômes.
(utiliser les données statistiques vues en début d'année et rappelées en annexe)
Calculer le volume équivalent en admettant un intervalle de confiance à 95 % et exprimer le résultat sous la forme : $V_E = (\dots \pm \dots) \text{ mL}$
Puis calculer la concentration molaire de la solution à doser en écrivant le résultat sous la forme :
 $C_a = (\dots \pm \dots) \text{ mol.L}^{-1}$
... en précisant les détails du calcul (grandeurs intermédiaires nécessaires aux calculs, etc.)

B. dosage par étalonnage (conductimétrie)

Démarche générale :

Chaque binôme s'appariera avec un autre binôme pour travailler sur deux espèces chimiques en solution. Dans la suite du document, les binômes s'appellent binôme A et binôme B et les solutions sur lesquelles travaillent les deux binômes s'appellent les solutions S et S'.

Les solutions S et S' ont toutes une concentration molaire $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- solution de chlorure de sodium : $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$;
- solution de soude : $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$;
- solution d'acide chlorhydrique : $\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$.

Terminale S

Les binômes A et B étudient S et S' telles que les électrolytes comportent un ion commun.

Chaque binôme prépare une série de solutions (donc S ou S') et après les mesures faites avec la série de solutions préparée échange ses solutions avec celles de l'autre binôme : il convient donc de travailler avec soin pour ne pas polluer les solutions transmises à l'autre groupe.

En résumé, chaque binôme **prépare une série** de solutions mais **mesure deux séries** : SA série et la série échangée avec l'autre binôme.

Liste des combinaisons :

	<i>A : Solution S</i>	<i>B : Solution S'</i>
<i>A₁ - B₁ et A₃ - B₃</i>	chlorure de sodium	acide chlorhydrique
<i>A₂ - B₂ et A₄ - B₄</i>	chlorure de sodium	soude

1) Établissement des courbes d'étalonnage

Solution S

a) Protocole

- Laver à l'eau distillée deux burettes. Rincer une des burettes avec un peu de solution S.
- Remplir les deux burettes respectivement avec de l'eau distillée et la solution S.
- Nettoyer, rincer et sécher 10 tubes à essai.
- Allumer le conductimètre.
- Préparer 10 solutions dans les 10 tubes à essai ci-dessus en diluant la solution mère S suivant le tableau I

Ⓢ Attention d'être rigoureux lors du prélèvement des volumes à la burette notamment pour les petits volumes car une petite incertitude absolue sur le volume représente alors une incertitude relative importante.

- Mesurer la conductivité de la solution contenue dans le tube à essai en y plongeant la cellule conductimétrique et compléter le tableau ci-dessus. Chaque groupe effectue toutes les mesures avec son propre conductimètre (en conséquence, les binômes A et B échangent leurs séries de tubes).

Ⓢ Commencer par la solution la moins concentrée et entre deux mesures, placer la cellule conductimétrique dans un bécher rempli d'eau distillée et la sécher avec du papier essuie-tout.

Solution S'

- Laver à l'eau distillée deux burettes. Rincer une des burettes avec un peu de solution S'.
- Remplir les deux burettes respectivement avec de l'eau distillée et la solution S'.
- Nettoyer, rincer et sécher 10 tubes à essai.
- Allumer le conductimètre. Préparer 10 solutions dans les 10 tubes à essai ci-dessus en diluant la solution mère S' suivant le tableau II :

b) Exploitation

- Établir la relation permettant de calculer C à partir de C_0 , V_{eau} et V_S . puis remplir la ligne C du tableau
- Calculer les concentrations de toutes les solutions (compléter la dernière ligne du tableau).
- Tracer le graphe $\sigma = f(C)$ sur le papier millimétré fourni en annexe (à faire également sur la calculatrice et sur Excel pour le compte rendu)

Questions :

- Quelle est la nature de la relation entre la conductivité σ et C ? A partir du graphe, déterminer les paramètres de la relation mathématique entre σ et C en faisant le traitement mathématique pertinent.
- Quelle est la solution la plus conductrice : S ou S' ? Interpréter ce résultat.
- Que pouvez-vous en déduire sur la mobilité comparée des différents ions intervenant dans les différentes solutions étudiées ? Détailler votre raisonnement.
- Pour les mêmes solutions, les binômes appariés (donc ayant étudié les mêmes solutions mais avec des conductimètres différents) ont-ils les mêmes relations $\sigma \Leftrightarrow C$? (Les groupes appariés doivent échanger leurs résultats et le compte rendu doit clairement faire apparaître les résultats du groupe A et celle du groupe B). Justification.

2) Exploitation de la courbe d'étalonnage pour faire un dosage

On dispose de solutions d'acide chlorhydrique S_a (de la partie **Colorimétrie**), de sérum physiologique et de Destop (produit du commerce servant à déboucher les canalisations) ; ces deux dernières solutions sont respectivement constituées pour l'essentiel par du chlorure de sodium et de la soude à des concentrations de l'ordre de $C_0 \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour le chlorure de sodium et $C_0 \approx 5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la soude.

Pour doser ces solutions, il convient de les diluer de façon à obtenir une solution fille de concentration d'ordre de grandeur correspondant au domaine étudié pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. La solution de sérum physiologique a été diluée 20 fois et le Destop 1000 fois. (*les dilutions ont été faites par le/la technicien(ne) de laboratoire*). La solution S_a a normalement été diluée au $1/10^{\text{ème}}$ dans la partie **Colorimétrie**.

Protocole

Pour traiter cette partie du TP on utilisera l'une des courbes réalisées par binômes et on effectuera l'une des mesures de concentrations selon les solutions de référence étudiées.

➤ Mesurer la conductivité des solutions à doser suivant le tableau ci-dessous :

A mesurer :	Solution diluée de sérum (tous les binômes)	Solution S_a d'acide chlorhydrique ($A_1 - B_1$ et $A_3 - B_3$)	Solution diluée de Destop ($A_2 - B_2$ et $A_4 - B_4$)
-------------	---	--	--

Questions :

- e) A partir de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration C_f de la solution fille. (*Remplir la ligne correspondante du tableau*). Expliquer la méthode utilisée et la faire apparaître sur le graphique.
- f) En tenant compte de la dilution, en déduire les valeurs de C, concentrations molaires respectives de la solution d'acide chlorhydrique (dosé également dans la première partie du TP) de la solution mère de sérum physiologique et de Destop.

COMMENT DOSER UN ACIDE OU UNE BASE ?

Feuille réponse

A. Dosage colorimétrique

1) Généralités sur le dosage

- a) Nature de l'espèce titrante ? (*Justifier !*)

- b) Equation servant de la transformation chimique associée au dosage :

- c) Quelles propriétés doit posséder cette transformation chimique pour servir de base au dosage ?

- d) Quelle propriété peut-on en déduire sur x_{eq} : la valeur de l'avancement de réaction à l'équilibre ?

e) Tableau d'avancement *remplir le tableau (indice b pour l'espèce titrante)*

	<i>Equation :</i>	=			
<i>départ</i>	$x = 0$	$C_a V_a$			
<i>équilibre</i>	x_{eq}				

f) Réactif limitant ?

<i>situation</i>	<i>Réactif limitant</i>	<i>Relation sur x_{eq}</i>	<i>Expression de x_{eq}</i>
<i>Avant l'équivalence</i>			
<i>Après l'équivalence</i>			
<i>A l'équivalence</i>			

- g) Rappeler la définition de l'équivalence dans un dosage direct et la relation à l'équivalence.

2) Quel indicateur coloré choisir ?

- h) Dans la simulation, quelle est grandeur représentée en abscisse ? Expliquer l'intérêt de cette grandeur.

- i) Comment se traduit l'équivalence sur la courbe pHmétrique simulée ? (*Justifier !*)

Terminale S

- j) L'allure de la courbe change-t-elle notablement si on fait varier la concentration molaire de l'espèce titrante de 0,002 à 0,1 mol.L⁻¹ ?
- k) Quelle grandeur **expérimentale** (non visible sur la simulation !) change notablement lorsque l'on fait varier la concentration molaire de l'espèce titrante de 0,002 à 0,1 mol.L⁻¹ ?
- l) En superposant les zones de virage respectives des trois indicateurs proposés à la courbe pHmétrique, quelle conclusion peut-on tirer sur le choix de l'indicateur coloré à étudier dans ce dosage ?

3) **Quel protocole suivre ?**

- m) L'énoncé indique : « S_a à doser donc C_a inconnue (on admettra **environ** décimolaire - $\approx 10^{-1}$ mol.L⁻¹ -) »
Comment cet ordre de grandeur de la concentration molaire a-t-il été déterminé ?
- n) Pour le dosage, on fera une prise d'essai de $V_a = 10$ mL : quelle verrerie faut-il utiliser ? (Justifier !)
- o) D'après la relation à l'équivalence, quel sera l'ordre de grandeur du volume équivalent avec les solutions fournies ? Quelle opération faut-il faire sur la solution à doser ? (Justifier !) (**Conserver la solution résultat de cette opération pour la partie B. du TP !**)
- p) Il est recommandé de faire deux dosages : un dosage grossier et un dosage précis (deux dosages précis concordants seraient mieux mais faute de temps, on se contentera d'un dosage précis et on mettra en commun les résultats des différents binômes). Préciser le protocole à suivre pour ces deux dosages.

4) **Manipulation**

Dosage grossier : $V_E = \dots\dots\dots$

Dosage précis : $V_E = \dots\dots\dots$

5) *Exploitation*

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
V_E / mL								

$V_{E \text{ moy}} = \dots\dots\dots$ $\sigma(V_E) = \dots\dots\dots$

$V_E = (\dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots) \text{ mL}$.

Préciser les formules de calcul, les grandeurs intermédiaires, etc. nécessaires au calcul de C_a et de $U(C_a)$

D'où $C_a = (\dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots) \dots\dots\dots$

Relation entre C , C₀ , V_{eau} et V_S :

Solution S

tableau I :

Solution N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume S (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Veau (mL)	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
σ (.....)	≈ ε									
Concentration (.....)	0									

Solution S' :

tableau II :

Solution N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume S' (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Veau (mL)	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2
σ (.....)	≈ ε									
C (.....)	0									

Questions

a) Relation mathématique entre σ et C :

Paramètre(s ?) de la relation pour chlorure de sodium
acide chlorhydrique
soude

b) Solution la plus conductrice ?

c) Mobilité comparée des différents ions ?

d) Comparaison entre les binômes A et B. Justification.

2) Exploitation de la courbe d'étalonnage pour faire un dosage

Résultats

	Solution diluée de sérum (tous les binômes)	Solution S _a d'acide chlorhydrique (A ₁ - B ₁ et A ₃ - B ₃)	Solution diluée de Destop (A ₂ - B ₂ et A ₄ - B ₄)
σ (.....)			
C _f (.....)			
C (.....)			

e) Méthode pour déterminer C_f ?

A large grid of graph paper, consisting of 20 columns and 25 rows of small squares, intended for drawing tables and graphs.

Annexe I sur la précision des instruments de verrerie :

Normes de tolérance et d'exécution

Ces normes regroupées dans le tableau ci-dessous se trouvent dans les catalogues de matériel de laboratoire :

Elles peuvent varier d'un catalogue à l'autre selon le fabricant :

bien lire les indications du fabricant sur la verrerie utilisée

(tous les volumes ci-dessous sont exprimés en mL et sont cités ici pour donner des ordres de grandeur))

- burettes

Capacité	25	25	50
Graduation	1/10	1/20	1/10
Classe A	0.030	0.030	0.050
Classe B	0.045	0.075	0.075

- pipettes graduées

Capacité	1	2	5	10	20	25
Classe A	0.010	0.010	0.020	0.040	0.060	0.060
Classe B	0.015	0.015	0.030	0.060	0.060	0.090

- pipettes jaugées

Capacité	1	2	5	10	20	25	50	100
Classe A	0.006	0.008	0.010	0.015	0.020	0.025	0.035	0.050
Classe B	0.009	0.012	0.015	0.0225	0.030	0.0375	0.0525	0.075
couleur	bleu	orange	blanc	rouge	jaune	bleu	rouge	jaune

- fioles jaugées

Capacité	50	100	200	250	500	1000	2000
Classe A	0.060	0.10	0,16	0.20	0.25	0.40	0.60
Classe B	0.090	0.15	0,30	0.30	0.40	0.60	0.90

Annexe II sur l'incertitude absolue sur une grandeur calculée

On se limite ici aux quatre opérations arithmétiques. Soient les symboles suivants :

x ; le résultat du calcul permettant de calculer la grandeur X qui est une fonction des paramètres **a, b et c.**

s_x ; l'incertitude absolue sur x

Rappel : x est estimé à partir de la moyenne sur la série de valeur x_i

s_{x_i} ; est estimé par l'écart-type

s_a , s_b & s_c ; les incertitudes absolues sur les paramètres a, b et c.

L'addition et la soustraction :

$$x = a + b - c$$

$$s_x = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2 + \dots}$$

La multiplication et la division :

$$x = a \times b / c$$

$$s_x = x \cdot \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2 + \dots}$$

Annexe III (optionnelle) sur la mesure et son traitement statistique :

Une approche plus élaborée pour l'estimateur de l'incertitude absolue :

Le calcul statistique montre que l'on peut définir l'incertitude absolue U(x) :

$$U(x) = t \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{avec } s \text{ (ou } \sigma) = \text{écart-type d'échantillon}$$

dans laquelle *t* représente une variable qui suit une loi statistique précise appelée loi de Student à (N – 1) degré de liberté.

Intervalle de confiance :

En admettant que toute incertitude systématique a été écartée, on peut définir un intervalle de confiance de la forme :

$$X_e - U(X) \leq X \leq X_e + U(X) \quad \text{associé à un niveau de confiance donné (x \%)}$$

Par exemple (pour un nombre de mesures N différent de 10, voir la table ci-dessous) :

Les tables statistiques donnent pour N = 10 mesures:

pour un niveau de confiance de 95 % : $t = 2,26$

pour un niveau de confiance de 99 % : $t = 3,25$

Loi de Student

Pour N mesures et l'intervalle à X %, on trouve la valeur du coefficient *t* :

N mesures	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
degré liberté	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
à 90 %	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,89	1,86	1,83	1,81
à 95 %	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23
à 99 %	63,66	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

N mesures	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
degré liberté	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
à 90 %	1,80	1,78	1,77	1,76	1,75	1,75	1,74	1,73	1,73	1,72
à 95 %	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09	2,09
à 99 %	3,11	3,05	3,01	2,98	2,95	2,92	2,90	2,88	2,86	2,85

N mesures	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
degré liberté	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
à 90 %	1,72	1,72	1,71	1,71	1,71	1,71	1,70	1,70	1,70	1,70
à 95 %	2,08	2,07	2,07	2,06	2,06	2,06	2,05	2,05	2,05	2,04
à 99 %	2,83	2,82	2,81	2,80	2,79	2,78	2,77	2,76	2,76	2,75

Les valeurs ci-dessus ont été obtenues en utilisant la fonction Loi de Student inverse dans Excel.

Exemple :

Supposons que l'on veuille calibrer une pipette de 20 mL en pesant 10 fois le contenu de la pipette sur une balance au centième de gramme. Après avoir vérifié que la balance est juste, on obtient alors dix mesures de masse:

M (g)

19,92	M moy (g)=	19,98
19,98		
19,94	s (g) =	0,045215533
19,95		arrondi à
19,97	$s/\sqrt{n} =$	0,014298407 0,0143
20,02	avec n =	10
20,06		
20,03		
19,94		
19,99		

Les tables statistiques donnent pour 10 mesures:

pour un niveau de confiance de 95 % : $t = 2,26 \Rightarrow U(m) = 0,03 \text{ g}$

pour un niveau de confiance de 99 % : $t = 3,25 \Rightarrow U(m) = 0,05 \text{ g}$