

# TP n°1 Chimie des solutions: Détermination d'une constante thermodynamique - dosage acide-base

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES EXIGIBLES:

- Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.
- Réaliser un titrage ayant pour réaction support une réaction acide-base.

OBJECTIFS CONNEXES:

- réaliser une dilution; connaître et manipuler la verrerie essentielle de laboratoire.

Le but de la manipulation est de déterminer la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $CO_{2(aq)} / HCO_{3(aq)}^-$  **par dosage acide-base** des ions hydrogénocarbonate  $HCO_{3(aq)}^-$  présents dans l'eau de Contrex par une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O_{(aq)}^+, Cl_{(aq)}^-$ ). Dans cette partie on note  $C_b, V_b$  les grandeurs concentrations et volumes relatives à la base  $HCO_{3(aq)}^-$  et  $c_a, V_a$  celles relatives à l'acide  $H_3O_{(aq)}^+$ .

## 1 Matériel disponible

- Eau de Contrex.
- Solution d'acide chlorhydrique à la concentration  $c_a = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Fioles jaugées de 50 mL et 100 mL.
- Pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL.
- pH-mètre et les solutions tampon de  $pH = 4$  et  $pH = 7$  pour étalonnage.
- Burette graduée de volume maximal 25 mL.
- Indicateurs colorés.

## 2 Données

L'étiquette de la bouteille fournit les indications suivantes:

Eau sulfatée calcique et magnésienne. Minéralisation en mg/l :

calcium : 486	magnésium : 84	sodium : 9,1	potassium : 3,2
sulfate : 1187	hydrogénocarbonate : 403	chlorure : 10	nitrate : 2,7

Source Contrex. Résidu sec à 180 °C : 2125 mg/l.  
A consommer de préférence : voir date indiquée sur la bouteille et dans les 48 heures après ouverture.

Masses molaires:  $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_c = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 3 Principe de la mesure: titrage par dosage acide-base

Le but d'un titrage acide-base est de déterminer la concentration inconnue d'une espèce acide ou basique en faisant intervenir une réaction acide-base totale entre l'espèce à doser, **ici les ions hydrogénocarbonate, (le titré)** et un réactif de concentration connue, **ici l'acide chlorhydrique (le titrant)**.

DÉFINITION: On parle d'**équivalence** lorsque le titrant a été versé en proportions stœchiométriques du titré.

En repérant précisément l'équivalence, on va pouvoir déterminer la quantité de matière du réactif à doser. Plusieurs méthodes sont envisageables; on utilisera deux d'entre-elles dans ce TP:

- suivi pHmétrique;
- suivi colorimétrique (i.e. à l'aide d'un indicateur coloré; cf cours)

On suppose que la réaction de dosage est la seule qui influe sur le  $pH$  dans cette expérience (réaction prépondérante).

### QUESTIONS:

1. Ecrire la réaction du dosage entre les ions bicarbonate et l'acide chlorhydrique (acide fort totalement dissocié).
2. Déterminer l'expression théorique de la courbe  $pH = f(V_a)$  **avant l'équivalence** et expliquer comment en déduire la concentration en ions hydrogénocarbonate ainsi que la valeur de  $K_A(CO_{2aq}/HCO_{3aq}^-)$ .

## 4 Réalisation du dosage

On veut réaliser le dosage d'un volume  $V_b = 50 \text{ mL}$  d'eau de Contrex (prise d'essai). On veut par ailleurs que le volume de titrant versé à l'équivalence  $V_a = V_e$  soit compris entre 10 mL et 25 mL.

La concentration de la solution fournie d'acide chlorhydrique  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est trop importante pour réaliser le dosage dans les conditions exigées ( $10 \text{ mL} \leq V_a \leq 25 \text{ mL}$ ); aussi on va procéder à sa dilution afin d'obtenir une concentration adaptée.

### QUESTIONS:

3. Déterminer une concentration en acide à employer compatible avec les contraintes imposées et le matériel nécessaire.
4. Détailler le protocole de dilution de la solution mère d'acide pour obtenir une solution à la concentration à employer.

### MANIPULATION:

Réaliser cette dilution.

On va ensuite réaliser le dosage des ions hydrogénocarbonate de la prise d'essai par la solution ainsi préparée. On rappelle sur le schéma ci-dessous les différents organes d'un poste de dosage:

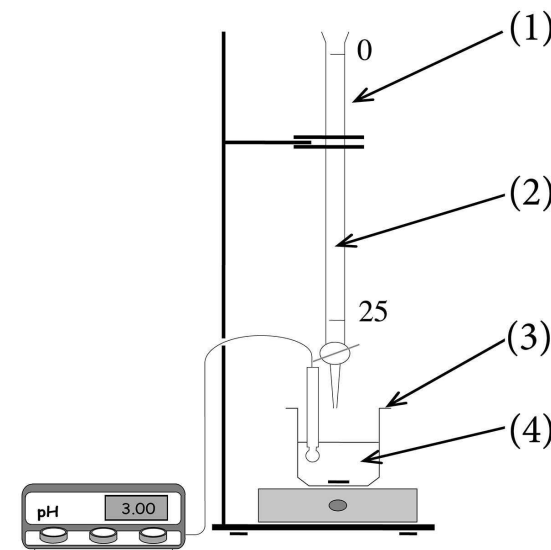


Figure 1: Poste de dosage (source: OpenEdition Journals, site RDST)

### QUESTIONS:

5. Identifier les différents organes du poste de dosage acide-base.
6. Proposer un protocole qui permettra de faire le relevé de la courbe de  $pH = f(V_a)$  au cours de la réaction.

### MANIPULATION:

- Etalonner le pH-mètre à l'aide des solutions tampons (solution de pH stabilisé) mises à disposition.
- Remplir la burette de dosage avec le titrant préparé.
- Prélever avec la verrerie adaptée la prise d'essai  $V_b$  d'eau de Contrex que l'on versera dans un bécher.
- Ajouter l'agitateur magnétique ainsi que quelques gouttes d'indicateur coloré (hélianthine).
- Réaliser le dosage par suivi pH-métrique (le virage de l'indicateur coloré permettra également le repérage de l'équivalence).

- En déduire la concentration en ion hydrogénocarbonate  $C_b$  **accompagnée de son incertitude évaluée par méthode de Monte-Carlo**, ainsi que la constante d'acidité  $K_A(CO_{2_{aq}}/HCO_{3_{aq}}^-)$ .

Listing 1:

```
1 import numpy as np
2 import numpy.random as rd
3
4 ##### Données numériques #####
5 Ca=..... #A COMPLETER Concentration de l'acide titrant (après dilution)
6 Vb=..... #A COMPLETER Prise d'essai pour le titrage
7 Ve=..... #A COMPLETER Volume d'acide versé à l'équivalence
8 ##uVe=..... #A COMPLETER Incertitude sur volume versé à l'équi. pour l'utilisation d'une loi normale
9 DeltaVe=..... #A COMPLETER MAIS plutôt avec le demi-intervalle des graduations de la burette
10 uVb=..... #A COMPLETER Incertitude sur volume prise d'essai
11
12
13 N=10000 #nombre d'échantillons de la simulation MC
14
15 ##### Construction des tableaux de tirages des grandeurs possédant une incertitude #####
16 #tabVe=np.random.normal(Ve, uVe, N) #pour une loi normale mais abandonnée finalement
17 tabVe=np.random.uniform(Ve-DeltaVe, Ve+DeltaVe, N) #tableau des volumes à l'équivalence
18 tabVb=np.random.normal(Vb, uVb, N)
19
20 ##### Construction du tableau de valeurs de Cb #####
21 tabCb=.....# A COMPLETER
22 #print(tabCb)
23 ##### Estimateurs de Cb et de son incertitude u(Cb)#####
24 Cb_emp=np.mean(tabCb)
25 u_Cb=np.std(tabCb, ddof=1)
26 print( u"La_moyenne_empirique_de_la_concentration_en_bicarbonate_est_{0:.6f}_mol/L".format(Cb_emp))
27 print(u"L'incertitude-type_sur_la_concentration_en_bicarbonate_est_{0:.6f}_mol/L".format(u_Cb))
```