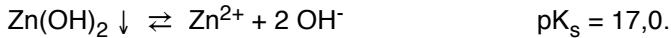


## DOSAGE PAR PRÉCIPITATION - TP1

### 1. Suivi par conductimétrie et pH-métrie ; principe

- On dose une solution acide de  $Zn^{2+}$  par une solution de NaOH. Afin d'obtenir plus de renseignements sur la réaction, le dosage est effectué de deux façons : par conductimétrie et par pH-métrie.

On suit les variations des concentrations en ions (dont  $Zn^{2+}$  et  $OH^-$ ) au cours de la précipitation des ions  $Zn^{2+}$  avec des ions hydroxyde (on suppose négligeable la formation de complexes) :



On peut comparer les pentes des différentes courbes aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_0(Cl^-) &= 76 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(Zn^{2+}) = 108 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(Na^+) = 50 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \lambda_0(H_3O^+) &= 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(OH^-) = 198 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- L'addition de solution de soude neutralise l'acidité initiale, provoque la formation de précipité (ce qui élimine des ions  $Zn^{2+}$ ), et ajoute des ions  $Na^+$ , d'où une variation de la conductivité.

Même sans précipitation, l'ajout de  $OH^-$  et  $Na^+$  cause une variation de la conductivité.

On peut en déduire la concentration des ions zinc, le  $pK_s$  du précipité et plusieurs relations entre les diverses conductivités molaires.

remarque : les solutions de soude doivent être **soigneusement** protégées contre toute réaction avec le  $CO_2$  contenu dans l'air.

### 2. Préparation du montage de conductimétrie

- Brancher la cellule de conductimétrie à l'arrière du conductimètre, puis la placer sur le support ; mettre le conductimètre en marche et vérifier les réglages (consulter la notice correspondant à l'appareil utilisé).
- L'utilisation de la cellule nécessite de plonger entièrement les électrodes de mesure dans la solution ; il faut par ailleurs prendre soin à ne pas emprisonner une bulle d'air dans la zone entre ces électrodes.
- Les deux électrodes de la cellule sont en platine (inattaquable) recouvert de "noir de platine" (sur les côtés internes en face l'un de l'autre) ; **il faut donc NE PAS ESSUYER la zone intérieure de la cellule** après rinçage entre deux expériences (par contre, il faut rincer soigneusement, et on peut absorber par capillarité la plupart de l'eau restant entre les électrodes).

À la fin de la séance, pour éliminer les restes de précipité, la cellule de conductimétrie **doit être rincée abondamment avec une solution acide**, puis avec de l'eau distillée, et placée dans un bêcher d'eau distillée (ou de solution de  $KCl$  si elle est rangée pour une longue durée).

- En pratique, la géométrie des cellules n'est souvent connue qu'approximativement ; or, la conductance  $G$  (grandeur mesurée) est reliée à la conductivité  $\gamma$  par une relation du type :  $\gamma = k G$  où la constante de proportionnalité  $k$  est appelée "constante de cellule". La valeur de  $k$  peut être calculée (pour "étalonner" la cellule) en mesurant la conductance  $G$  de la cellule plongée dans une solution de  $KCl$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et en utilisant la valeur :  $\gamma = 1,119 \text{ S.m}^{-1}$  à  $18^\circ\text{C}$  (la variation est de  $0,024 \text{ S.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  au voisinage de  $18^\circ\text{C}$ ).

### 3. Préparation du montage de pH-métrie

- Brancher la cellule de pH-métrie (deux électrodes) à l'arrière du pH-mètre, puis les placer sur le support ; mettre le pH-mètre en marche, et vérifier les réglages du pH-mètre (consulter la notice correspondant à l'appareil utilisé).
  - L'utilisation de la cellule nécessite de plonger entièrement les électrodes de mesure dans la solution.
- ☞** À la fin de la séance, pour éliminer les restes de précipité, la cellule de pH-métrie **doit être rincée abondamment avec une solution acide**, puis avec de l'eau distillée, et placée dans un bêcher d'eau distillée (ou de solution de  $\text{KCl}$  si elle est rangée pour une longue durée).
- Étalonner le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon de  $\text{pH} \approx 7$ , puis (si le pH-mètre utilise un étalonnage double) à l'aide d'une solution tampon de  $\text{pH} \approx 4$ .

### 4. Dosage(s)

- À l'aide de deux pipettes jaugées (en notant à quelle solution chacune sert), verser dans un bêcher :
    - ◊ 10 mL de solution de  $\text{ZnCl}_2$  à doser (de concentration  $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;
    - ◊ 10 mL de solution de  $\text{HCl}$  (de concentration  $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- ☞** remarque : pour comparer les mesures effectuées par différents groupes, il peut être préférable de préparer collectivement une plus grande quantité du mélange, puis d'en prélever 20 mL chacun.
- Placer la cellule de mesure et mettre en marche l'agitateur magnétique. Préparer la burette de solution dosante (à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
  - Mesurer la conductance **OU** le pH en fonction du volume  $v$  de réactif versé ( $y$  compris  $v = 0$ ), en effectuant des mesures pour chaque 0,5 mL versé (plus rapprochées au voisinage des sauts de pH, dès que le premier groupe les a repérés). Poursuivre les mesures jusqu'à  $v \approx 25 \text{ mL}$  (le premier groupe peut prolonger jusqu'à  $v \approx 50 \text{ mL}$  pour vérifier qu'il n'y a aucun phénomène supplémentaire au delà).
  - Afin de décrire plus simplement les effets de réaction, les courbes de variation de la conductivité, en fonction du volume  $v$  de réactif versé, peuvent être corrigées de l'effet de dilution en calculant la conductivité corrigée :  $\gamma' = \gamma \frac{V}{V_0}$  où  $V = V_0 + v$  est le volume total.
  - Tracer les courbes de variation de la conductivité  $\gamma'$  **ET** du pH en fonction du volume  $v$  de solution dosante ; déterminer et interpréter les “points de rupture de pente” et les sauts de pH (l'interprétation n'est “facile” que si on raisonne avec les deux courbes à la fois !) ; déterminer les concentrations des solutions dosées (pour  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{HCl}$ ).
- ◊ remarque : dans certains cas (rares), il n'est pas impossible qu'il se forme un peu de précipités mixtes, par exemple :  $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \downarrow \rightleftharpoons 2 \text{Zn}^{2+} + 3 \text{OH}^- + \text{Cl}^-$  ( $\text{pK}'_s$  non connu, à déterminer **seulement si nécessaire**) ; en étudiant comment cela peut modifier les courbes mesurées, conclure si de tels précipités mixtes se sont ou non formés durant l'expérience.

## DOSAGE PAR PRÉCIPITATION - TP1

### Matériel

#### Pour les groupes “conductimétrie” (x5)

1 conductimètre avec cellule de conductimétrie sur support  
 1 burette graduée 25 mL sur support  
 2 pipettes jaugées 10 mL (+ propipette)  
 1 pipette jaugée 20 mL  
 1 agitateur magnétique (+ petit barreau)  
 1 pissette à eau distillée  
 3 bêchers ( $\approx$  100 mL)

#### Pour les groupes “pH-métrie” (x5)

1 pH-mètre avec cellule de pH-métrie sur support  
 1 burette graduée 25 mL sur support  
 2 pipettes jaugées 10 mL (+ propipette)  
 1 pipette jaugée 20 mL  
 1 agitateur magnétique (+ petit barreau)  
 1 pissette à eau distillée  
 3 bêchers ( $\approx$  100 mL)

### Au bureau

|   |             |
|---|-------------|
| papier pour essuyer                                 | un paquet   |
| feutres pour verre                                  | plusieurs   |
| eau distillée (réserve)                             | 2 L         |
| solutions tampon (pH $\approx$ 7 et pH $\approx$ 4) | 500 mL ( ?) |
| solution ZnCl <sub>2</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup>  | 500 mL      |
| solution HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup>                | 500 mL      |
| solution NaOH 0,2 mol.L <sup>-1</sup>               | 1,5 L       |
| solution KCl <b>étauon</b> 0,1 mol.L <sup>-1</sup>  | 100 mL      |