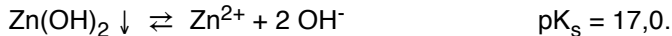


## DOSAGE PAR PRÉCIPITATION - TP1

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

• On dose une solution acide de  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ ) au cours de la précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec des ions hydroxyde (on suppose négligeable la formation de complexes) :



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

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = 76.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(\text{Zn}^{2+}) = 108.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(\text{Na}^+) = 50.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_0(\text{OH}^-) = 198.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

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

Même sans précipitation, l'ajout de  $\text{OH}^-$  et  $\text{Na}^+$  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  $\text{CO}_2$  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  $0,024 \text{ S.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  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 bécher 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 bécher :
  - ◊ 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 béchers ( $\approx$  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 béchers ( $\approx$  100 mL)

### Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
feutres pour verre	plusieurs
eau distillée (réserve)	2 L
solutions tampon ( $\text{pH} \approx 7$ et $\text{pH} \approx 4$ )	500 mL ( ? )
solution $\text{ZnCl}_2$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	500 mL
solution $\text{HCl}$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	500 mL
solution $\text{NaOH}$ 0,2 mol.L <sup>-1</sup>	1,5 L
solution $\text{KCl}$ <b>étalon</b> 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	100 mL