

## Correction CTM – TP 2

## Conductimétrie

## III - Préparation

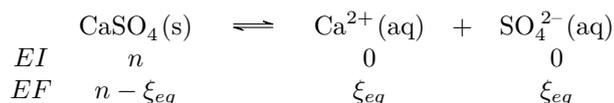
## III.1 - Constante de cellule du conductimètre

1.  $G = \frac{\gamma S}{L}$ .
2.  $K = \frac{L}{S}$ .
3.  $\gamma : \text{S m}^{-1}$ .
4.  $K : \text{m}^{-1}$ . En observant l'électrode, on obtient un ordre de grandeur raisonnable de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

## III.2 - Mesure conductimétrique d'une constante de solubilité

Il faut faire particulièrement attention aux unités d'expression des grandeurs.

1.  $\gamma_{\text{eau,pure}} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) \sqrt{K_e} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$ .
2. On a :



donc  $[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = s = \frac{\xi_{eq}}{V}$ .

3. On a :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = s^2$  (avec  $s$  en  $\text{mol L}^{-1}$ ).

La solution est saturée s'il reste du solide au fond du récipient.

4.  $\gamma_{\text{CaSO}_4} = 2 \left( \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ \right) s$  (avec  $s$  en  $\text{mol m}^{-3}$ ).

5.  $s = \frac{\gamma_{\text{CaSO}_4}}{2 \left( \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ \right)}$  (avec  $s$  en  $\text{mol m}^{-3}$ ).

6.  $K_s = s^2$  (sans unité)

Attention! Pour mener correctement l'application numérique, il faut exprimer  $s$  en  $\text{mol L}^{-1}$ .

7. Il est nécessaire d'étalonner le conductimètre parce que la valeur de  $\gamma$  est utile à la détermination de  $K_s$ .

## III.3 - Suivi conductimétrique du dosage d'un acide fort par une base forte

1. L'eau est le solvant. Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont spectateurs :

	$\text{H}^+(\text{aq})$	+	$(\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}))$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$
$V_b = 0$	$C_a V_a$		$C_a V_a$		0		–
$V_b < V_b^{\text{equiv}}$	$C_a V_a - C_b V_b$		$C_a V_a$		$C_b V_b$		–
$V_b = V_b^{\text{equiv}}$	$\approx 0$		$C_a V_a$		$C_b V_b^{\text{equiv}}$		–
$V_b > V_b^{\text{equiv}}$	$\approx 0$		$C_a V_a$		$C_b V_b - C_b V_b^{\text{equiv}}$		–

2. Pour la conductivité, on ne tient compte que des espèces qui conduisent l'électricité, c'est-à-dire les espèces chargées.

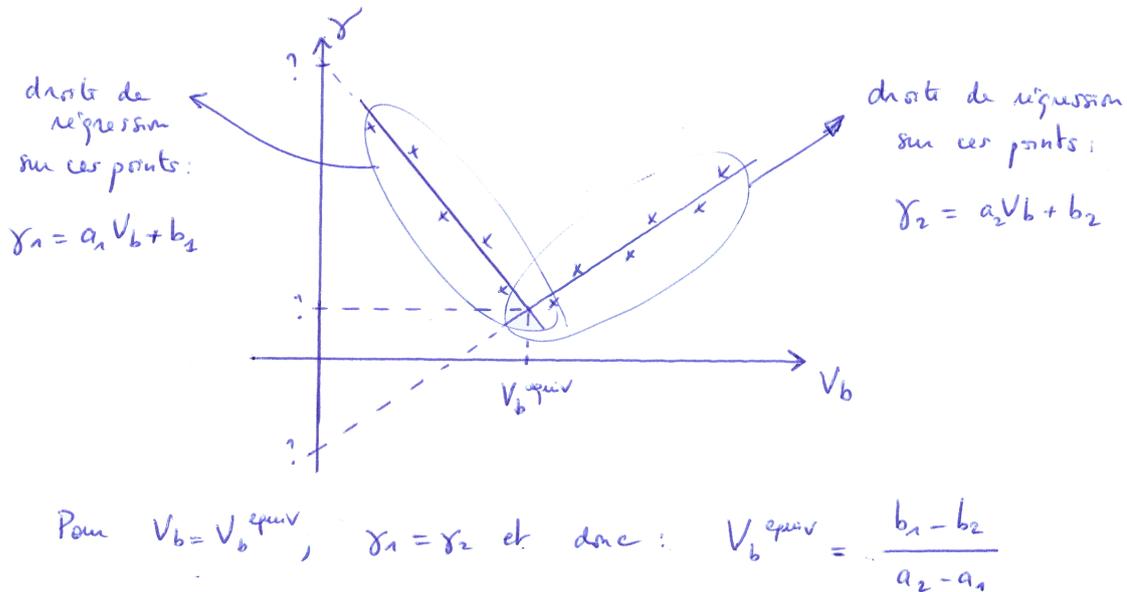
			penne
$\gamma(V_b = 0)$	$= (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) C_a$		–
$\gamma(V_b \leq V_b^{\text{equiv}})$	$= (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$		$(\lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ) \frac{C_b}{V_a + V_b}$
$\gamma(V_b = V_b^{\text{equiv}})$	$= (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b^{\text{equiv}}} \text{ ou } (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \frac{C_b V_b^{\text{equiv}}}{V_a + V_b^{\text{equiv}}}$		–
$\gamma(V_b > V_b^{\text{equiv}})$	$= (\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ - \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$		$(\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ) \frac{C_b}{V_a + V_b}$

3. et 4. À faire chez vous ou expliqué pendant la séance.

Pour  $V_b < V_b^{equiv}$ , on trouve une pente  $(\lambda_{Na^+}^\circ - \lambda_{H_3O^+}^\circ) \frac{C_b}{V_a}$  négative.

Pour  $V_b > V_b^{equiv}$ , on trouve une pente  $(\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{HO^-}^\circ) \frac{C_b}{V_a}$  positive.

Le volume à l'équivalence se lit une courbe  $\gamma = f(V_b)$  : il s'agit de l'abscisse à laquelle les deux portions de droites se coupent.



5. Ce n'est pas nécessaire d'étalonner puisque la valeur de  $\gamma$  n'est pas utile à la détermination du volume à l'équivalence.

## IV.2 - Mesure d'une constante d'équilibre

- La constante de cellule  $K$  est le rapport de la distance entre les plaques de la cellule et l'aire d'une des plaques. Compte tenu de la taille des cellules, l'ordre de grandeur typique est le  $\text{cm}^{-1}$ . On trouve souvent  $K \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ .
- La conductivité de l'eau distillée est de quelques micro-siemens par centimètre. Typiquement, au laboratoire, on mesure  $\gamma_{\text{eau, distillée}} \approx 5 \mu\text{S cm}^{-1}$ , c'est-à-dire 100 fois plus que l'eau pure.
- Une valeur typique d'une solution saturée de sulfate de calcium au laboratoire est :  $\gamma_{\text{CaSO}_4} \approx 2 \text{ mS cm}^{-1}$ . Ce qui mène à une concentration, appelée solubilité  $s$ , qui vaut environ  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , à une constante d'équilibre de dissolution, appelée constante de solubilité  $K_s$  comprise entre 3 et  $6 \cdot 10^{-5}$  et un  $\text{p}K_s$  compris entre 4,2 et 4,5.