

Conductimétrie

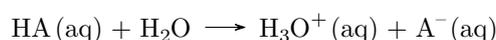
I - Cours, rappels et définitions

I.1 - Titration, couple acide-base et pH d'une solution acido-basique

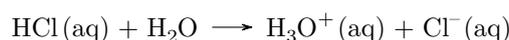
Se référer à l'énoncé de TP 1 : « Dosage par titrage acido-basique ».

I.2 - Acide fort

En solution aqueuse, un *acide fort* est un acide qui réagit totalement avec le solvant (l'eau) en cédant son proton H^+ . En conséquence un acide fort n'existe pas dans l'eau, il est entièrement dissocié en sa base faible et un ion *oxonium* :



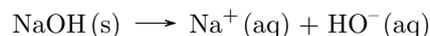
La réaction de sa base conjuguée avec l'eau est nulle : on dit que la base conjuguée d'un acide fort est *indifférente*. Un exemple d'acide fort en solution aqueuse est le chlorure d'hydrogène $HCl(g)$. Il se dissout facilement dans l'eau avec laquelle il réagit totalement, pour donner une solution d'acide chlorhydrique :



HCl n'existe pas dans l'eau et sa base conjuguée Cl^- est une base indifférente.

I.3 - La soude

La soude est une solution aqueuse dans laquelle est dissout de l'hydroxyde de sodium $NaOH$. On a, dans l'eau :



L'ion $HO^-(aq)$ (ion *hydroxyde*) étant la *base la plus forte dans l'eau*, la soude est considérée comme une base forte.

I.4 - Conductivité d'une solution

Le but de ce TP est, entre autre, de pouvoir déterminer le point d'équivalence d'un dosage, par l'exploitation de courbes de conductimétrie. La conductivité γ d'une solution diluée est donnée par la loi de Kohlrausch :

$$\gamma = \sum_i z_i \lambda_i^\circ [A_i]$$

où $[A_i]$ représente la concentration de l'espèce ionique A_i présente en solution, λ_i° est la

conductivité ionique molaire limite (c'est-à-dire pour des solutions très diluées) équivalente (ou réduite, c'est-à-dire ramenée à l'unité de charge) de l'espèce A_i et z_i est le nombre de charges portées par A_i indépendamment de leur signe.

On ne tient compte que des espèces ioniques, seules conductrices du courant électrique.

Exemple : solution contenant H_2O , Al^{3+} , SO_4^{2-} :

$$\gamma = 3\lambda_{Al^{3+}}^\circ [Al^{3+}] + 2\lambda_{SO_4^{2-}}^\circ [SO_4^{2-}]$$

Les λ_i° sont toujours positifs. Cela est vrai quel que soit le signe de la charge des ions, puisqu'une charge positive allant dans un sens et une charge négative allant dans le sens opposé donnent un courant électrique de même sens (celui de la charge positive).

En solution aqueuse, les espèces H_3O^+ et HO^- étant les formes acide et basique du solvant (l'eau) ce sont toujours elles qui ont les *conductivités les plus grandes*.

On donne : $\lambda_{H_3O^+}^\circ = 35,0 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ et $\lambda_{HO^-}^\circ = 19,9 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

I.5 - Conductimètre

Un conductimètre mesure la conductance G d'une solution. Il applique une *tension alternative* entre deux plaques et mesure le courant entre les deux plaques. Il en déduit la valeur de la conductance G par division de la deuxième par la première. Le principe de fonctionnement est donc celui d'un ohmmètre.

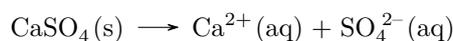
On rappelle que G s'exprime en Siemens (S) et que $G = \frac{1}{R}$ où R est la résistance de la solution.

L'expression de la résistance R d'un élément conducteur de section S de longueur L et de résistivité ρ , est $R = \frac{\rho L}{S}$.

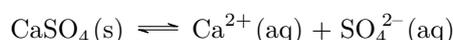
On appelle *constante de cellule* K la grandeur telle que $\gamma = K G$.

I.6 - Équilibre de dissolution

En solution aqueuse, une *réaction de dissolution* est une réaction dans laquelle un solide ionique se décompose en ces ions. Par exemple, le sulfate de calcium solide se dissout selon la réaction :



Si la quantité initiale de solide est suffisante, un équilibre peut être atteint, et on dit que la solution est *saturée* en sulfate de calcium. On a l'équilibre :



dont la constante d'équilibre est appelée *constante de solubilité* ou *produit de solubilité* et est notée K_s . Son expression est :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{SO}_4^{2-}]_{eq}$$

II - Sécurité et environnement

II.1 - Acide chlorhydrique



FIGURE 1.1 – L'acide chlorhydrique est corrosif et toxique/irritant.

Phrases H et P

- H290 : Peut être corrosif pour les métaux.
- H315 : Provoque une irritation cutanée.
- H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.
- H335 : Peut irriter les voies respiratoires.
- P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
- P302 + P352 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver abondamment à l'eau et au savon.

II.2 - Soude (hydroxyde de sodium)

Se référer à l'étiquette sur le récipient contenant l'hydroxyde de sodium et à l'énoncé de TP 1 : « Dosage par titrage acido-basique ».

II.3 - Environnement

Les solutions acido-basiques peuvent être jetées dans l'évier (par exemple, les détartrants couramment utilisés sont des solutions acides et les solutions utilisées pour déboucher les canalisations sont des bases fortes). Cependant, on veillera à *neutraliser* au maximum les solutions que l'on jette : pour cela mélanger précautionneusement les solutions acides et les solutions basiques à jeter avant de les mettre dans l'évier.

Le sulfate de calcium est sans effet notable sur l'environnement mais vous devez *le conserver dans son récipient* pour des réutilisations ultérieures par le laboratoire.

III - Préparation

III.1 - Constante de cellule du conductimètre

1. Donner l'expression de la conductance G en fonction de L , S et γ , où γ est la conductivité de la solution.
2. En déduire l'expression de K en fonction de S et L .
3. Quelle est l'unité SI de γ , quelle est celle de K ?

On peut parfois lire la valeur de K , constante de cellule, sur l'électrode. Attention, cette valeur n'est pas toujours en USI. Une observation attentive des dimensions de l'électrode (longueur et surface utiles) permet ainsi bien souvent d'avoir rapidement un ordre de grandeur de K .

Le conductimètre que nous utilisons dans ce TP, affiche directement la valeur de γ , en supposant connue la valeur de la constante de cellule K . S'il est nécessaire d'étalonner l'appareil, alors la procédure d'étalonnage permet d'obtenir la valeur de K .

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

1. L'eau, même parfaitement pure, conduit tout de même un peu l'électricité en raison de l'auto-protolyse. Déterminer l'expression et la valeur théorique de cette très faible conductivité $\gamma_{\text{eau pure}}$.
2. Dans de l'eau pure, on dissout une quantité de sulfate de calcium suffisante pour saturer la solution. Montrer que les concentrations en ions calcium (II) et sulfate sont alors identiques. On note cette concentration s .
3. En déduire l'expression de K_s en fonction de s . Pourquoi est-il important que la solution soit saturée et comment s'assure-t-on qu'elle l'est ?
4. Exprimer la conductivité γ_{CaSO_4} de la solution saturée de CaSO_4 en fonction des concentrations des espèces Ca^{2+} et SO_4^{2-} et des conductivités limites molaires réduites, puis de s et des conductivités limites molaires réduites.
5. En déduire la concentration s de la solution en fonction de γ_{CaSO_4} et des conductivités limites molaires réduites.
6. En déduire l'expression de la constante de solubilité K_s en fonction de γ_{CaSO_4} et des conductivités limites molaires réduites.
7. Avec la méthode précédente, est-il nécessaire de connaître la valeur absolue exacte de la conductivité pour déterminer la valeur de K_s ? En conséquence, est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre ?

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

On traitera l'exemple du dosage d'un volume V_a à la concentration C_a d'acide chlorhydrique (HCl) par de la soude (NaOH) à la concentration C_b et dont le volume versé est V_b .

1. Établir un tableau de quantité de matière contenant quatre lignes : l'état initial ($V_b = 0$), l'état final en cours de dosage avant l'équivalence ($V_b < V_b^{\text{equiv}}$), l'état final à l'équivalence ($V_b = V_b^{\text{equiv}}$) et l'état final après équivalence ($V_b > V_b^{\text{equiv}}$).
2. En déduire notamment l'expression de la conductivité γ en fonction de : C_a , C_b , V_a , V_b , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$, $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ$, $\lambda_{\text{HO}^-}^\circ$ et ce avant le début du dosage, pendant le dosage avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence. On fera attention à bien prendre en compte le facteur de dilution, c'est-à-dire le fait que le volume de la solution $V = V_a + V_b$ n'est pas constant car V_b varie.

3. Montrer que dans le cas plus simple où $V_a \gg V_b$ et donc $V \approx V_a$ la courbe de γ en fonction de V_b est composée de portions de droites dont on donnera les expressions et les signes des pentes en fonction de C_b , V_a , $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ$, $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$, $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ$ et $\lambda_{\text{HO}^-}^\circ$.
4. En déduire une méthode qui permet de trouver *graphiquement* le point d'équivalence.
5. Avec la méthode précédente, est-il nécessaire de connaître la valeur absolue exacte de la conductivité pour déterminer le point d'équivalence? En conséquence, est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre?

IV - Manipulations

IV.1 - Réglages du conductimètre

Vous disposez d'une solution étalon de KCl à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Étalonnage de la cellule

1. Relever la température du laboratoire.
2. Dans la notice du conductimètre, relever la valeur de la conductivité d'une solution de KCl à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ à la température du laboratoire.
3. Allumer l'appareil grâce au bouton A/M.
4. Mettre la cellule dans la solution étalon.
5. Appuyer sur la touche S/cm (3) afin de passer en mode mesure de conductivité.
6. Appuyer sur la touche « gamme ». Il s'affiche successivement « 200 MILLI », « 20 MILLI » « 2000 MICRO », « 200 MICRO », etc.
7. Ré-appuyer sur le bouton « gamme » lorsque l'affichage est sur « 200 MICRO ».
8. Appuyer sur la touche CAL. Il s'affiche COEF CEL puis 6 – 7 et 8.
9. Utiliser les touches (6) et (7) pour amener la mesure de conductivité à la valeur voulue.
10. Appuyer sur la touche VAL (8).
11. L'appareil affiche une valeur et COEF CEL : noter cette valeur dans votre compte-rendu et déterminer son unité, il s'agit de la constante de cellule K .
12. Si vous n'avez pas eu le temps de la noter, appuyer sur CAL puis VAL (8).

Compensation en température La plupart des valeurs de constantes chimiques sont tabulées à la température de 25°C ¹. La *compensation en température* permet d'obtenir sur l'appareil des mesures « comme si » l'expérience était effectuée à 25°C et donc de comparer plus facilement les mesures aux grandeurs trouvées dans les livres ou sur les sites web de données chimiques. La compensation se règle grâce à un coefficient directeur qui s'exprime $\%/^\circ\text{C}$.

Avec l'appareil Heitolab, dans la plupart des cas le coefficient $2,2\%/^\circ\text{C}$ est adéquat.

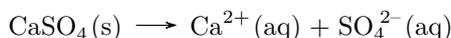
1. Appuyer sur $\%/^\circ\text{C}$,
2. L'appareil affiche COEF CEL puis 6 – 7 et 8,
3. Vérifier que la pente en $\%/^\circ\text{C}$ est bien de $2,2\%/^\circ\text{C}$. Sinon, l'ajuster à cette valeur.

1. C'est le cas de toutes les données de cet énoncé.

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

L'objectif est de déterminer la concentration en ions libres Ca^{2+} et SO_4^{2-} d'une solution saturée de sulfate de calcium à partir de mesures de conductivité, puis d'en déduire le produit de solubilité K_s de CaSO_4 .

La solution de sulfate de calcium a été obtenue en mélangeant du sulfate de calcium solide avec de l'eau distillée. Il se dissout dans l'eau selon la réaction :



1. Pour obtenir la conductivité nette due uniquement au sulfate de calcium, il faut retrancher la conductivité due à l'eau. On pourrait retrancher la conductivité de l'eau pure trouvée en préparation mais, en réalité, en TP, nous n'avons jamais d'eau réellement pure à disposition mais de l'eau distillée. Mesurer la conductivité γ_{eau} de l'eau distillée et comparer à la valeur théorique pour de l'eau pure.
2. Rincer l'électrode. La conductivité de la solution de sulfate de calcium étant très supérieure à celle de l'eau distillée, il faut ré-étalonner le conductimètre dans la gamme « 20 MILLI » grâce à la solution de KCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dont on relèvera la valeur à la température du laboratoire dans la notice de l'appareil.
3. Vérifier que la solution en sulfate de calcium est bien saturée. Après avoir bien rincé l'électrode, mesurer la conductivité brute $\gamma_{\text{CaSO}_4, \text{sol}}$ de la solution aqueuse saturée de sulfate de calcium.
4. Déterminer la valeur de la conductivité nette $\gamma_{\text{CaSO}_4} = \gamma_{\text{CaSO}_4, \text{sol}} - \gamma_{\text{eau}}$.
5. En déduire le K_s de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ puis son $\text{p}K_s$. On donne les conductivités ioniques molaires limites équivalentes dans les conditions standard : $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 8,00 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ = 5,95 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

IV.3 - Dosage d'un acide fort par une base forte

Nous allons doser de l'acide chlorhydrique (C_a, V_a) par de la soude (C_b, V_b) et suivre ce dosage par conductimétrie. On prend : $V_a = 100 \text{ cm}^3$; $C_b = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Réaliser le dosage en mesurant γ en fonction de V_b . On peut procéder en ajoutant la soude millilitre par millilitre.
2. Tracer $\gamma = f(V_b)$ sur papier millimétré.
3. Effectuer une régression affine sur chacune des deux parties de la courbe.
4. Les résultats de la préparation correspondent-ils à l'expérience? Justifier.
5. Déterminer V_b^{equiv} par lecture graphique directe puis grâce aux régressions linéaires. En déduire deux estimateurs de C_a .

Annexes

TABLEAU : CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE POTASSIUM

VARIATION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

	Dilution au 10 ^{ème}	Dilution au 50 ^{ème}	Dilution au 100 ^{ème}	Dilution au 1000 ^{ème}
TEMPERATURE °C	KCL 0,1 mol.L ⁻¹	KCL 0,02 mol.L ⁻¹	KCL 0,01 mol.L ⁻¹	KCL 0,001 mol.L ⁻¹
	Conductivité mS/cm	Conductivité mS/cm	Conductivité µS/cm	Conductivité µS/cm
15	10,410	2,242	1 147	119,1
16	10,670	2,293	1 174	121,9
17	10,930	2,347	1 199	124,5
18	11,190	2,398	1 224	127,1
19	11,430	2,451	1 250	129,6
20	11,700	2,500	1 279	132,5
21	11,960	2,551	1 305	135,3
22	12,220	2,604	1 331	138,1
23	12,470	2,659	1 359	140,9
24	12,730	2,710	1 387	143,8
25	12,970	2,769	1 412	146,5

CONDUCTIVITE A 20°C DES SOLUTIONS ETALONS DE CHLORURE DE POTASSIUM

Concentration (mol.L ⁻¹)	Dilution		Conductivité mS/cm
1	Chlorure de potassium74.56g Eau distillée.....q.s.p. 1 000 mL		112,359
	Volume de solution 1 mol.L ⁻¹ (mL)	Eau distillée (mL)	
0,400	40	q.s.p. 100	41,660
0,200	20	100	22,070
0,150	15	100	16,390
0,100	10	100	11,700
0,067	6,6	100	7,812
0,050	5	100	5,988
0,040	4	100	4,807
0,033	3,3	100	4,032
0,025	2,5	100	3,048
	Volume de solution 0,1 mol.L ⁻¹ (mL)	Eau distillée (mL)	Conductivité µS/cm
0,020	20	q.s.p. 100	2 510
0,015	15	100	1 851
0,010	10	100	1 279
0,008	8	100	1 000
0,0067	6,6	100	843,8
0,005	5	100	653,5
0,004	4	100	512,8
0,0033	3,3	100	430,1
0,0025	2,5	100	325,2
0,002	2	100	298,5
0,0015	1,5	100	196
0,001	1	100	132,5

Nota : Prendre toutes les précautions indispensables pour obtenir des mesures exactes et des solutions homogènes.