

CTM – TP 2

Dosage conductimétrique

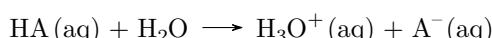
I - Cours, rappels et définitions

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

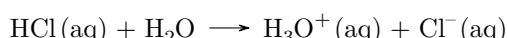
Se référer à l'énoncé de TP 1 : « Dosage par titrage acido-basique ».

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* :



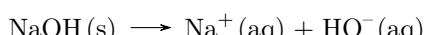
La réaction de sa base conjuguée avec l'eau est nulle : on dit que la base conjuguée d'un acide fort est *indifférente*. Un exemple d'acide fort en solution aqueuse est le chlorure d'hydrogène $HCl(g)$. Il se dissout facilement dans l'eau avec laquelle il réagit totalement, pour donner une solution d'acide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

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

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 $\lambda_{HO^-}^\circ = 19,9 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

1.5 - 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.

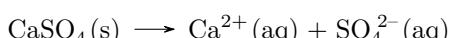
On rappelle que G s'exprime en Siemens (S) et que $G = \frac{1}{R}$ où R est la résistance de la solution.

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

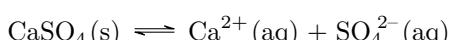
On appelle *constante de cellule K* la grandeur telle que $\gamma = KG$.

1.6 - 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

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.



L'acide chlorhydrique est corrosif et toxic/irritant.

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 - 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.2 - 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 d'avancement 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 ($V_b > V_b^{\text{equiv}}$). Vous ajouterez deux colonnes supplémentaires en fin de tableau pour y faire apparaître les espèces spectatrices.
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

Démarrer LatisPro. Brancher la sonde conductimétrique sur la centrale d'acquisition SYSAM-CAMPUS. LatisPro doit reconnaître automatiquement le conductimètre et proposer un choix de signaux : choisir « conductivité ». Mettre la sonde dans l'eau distillée. LatisPro demande alors la gamme de mesure, sélectionner $250 \mu\text{S cm}^{-1}$, et propose ensuite un étalonnage. Vous disposez pour cela d'une solution étalon de KCl à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Étalonnage de la cellule

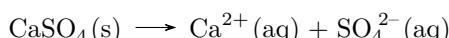
- Relever la température du laboratoire.
- Dans la notice du conductimètre ou en annexe, relever la valeur de la conductivité d'une solution de KCl à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ à la température du laboratoire.

- Plonger la cellule dans la solution étalon.
- Dans la fenêtre qui apparaît rentrer la valeur de γ correspondant à la solution étalon et à la température de la salle puis valider.
- Une fois cette procédure réalisée, la bande lumineuse verticale du boîtier SYSAM-CAMPUS correspondant au connecteur USB connecté au conductimètre doit alors être éclairée en rouge, indiquant que l'entrée est utilisée.
- Dans la barre d'outils de Latis-Pro, ouvrir l'afficheur numérique puis faire glisser la conductivité depuis l'onglet **Courbes** vers celui-ci.
- Lancer l'acquisition en mode permanent.
- Vérifier la cohérence entre la valeur affichée sur l'afficheur numérique et la valeur étalon.

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 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 pK_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 .