

Préparation CTM – TP 2

Dosage conductimétrique

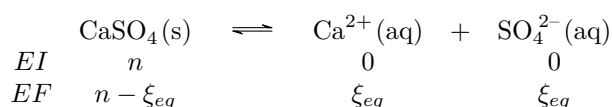
III - Préparation

III.1 - Mesure conductimétrique d'une constante de solubilité

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

$$1. \gamma_{eau,pure} = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{HO^-}^\circ) \sqrt{K_e} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ S m}^{-1}.$$

2. On a :



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

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

Il faut que la solution soit saturée pour que l'état final soit un équilibre et qu'on puisse exprimer la loi d'action de masse. La solution est saturée s'il reste du solide au fond du récipient.

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

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

$$6. K_s = s^2 \text{ (sans unité)}$$

Attention ! Pour mener correctement l'application numérique, il faut exprimer s en mol L^{-1} (la formule complète, homogène du point de vue analyse dimensionnelle, serait $K_s = \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^2$).

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

III.2 - Suivi conductimétrique du dosage d'un acide fort par une base forte

1. L'eau est le solvant. Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs :

	$\text{H}^+(\text{aq})$	+	$\text{HO}^-(\text{aq})$	\rightarrow	H_2O	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq})$
$V_b = 0$	$C_a V_a$		0		—	$C_a V_a$	0
$V_b < V_b^{equiv}$	$C_a V_a - C_b V_b$		≈ 0		—	$C_a V_a$	$C_b V_b$
$V_b = V_b^{equiv}$	≈ 0		≈ 0		—	$C_a V_a$	$C_b V_b^{equiv}$
$V_b > V_b^{equiv}$	≈ 0		$C_b V_b - C_b V_b^{equiv}$		—	$C_a V_a$	$C_b V_b$

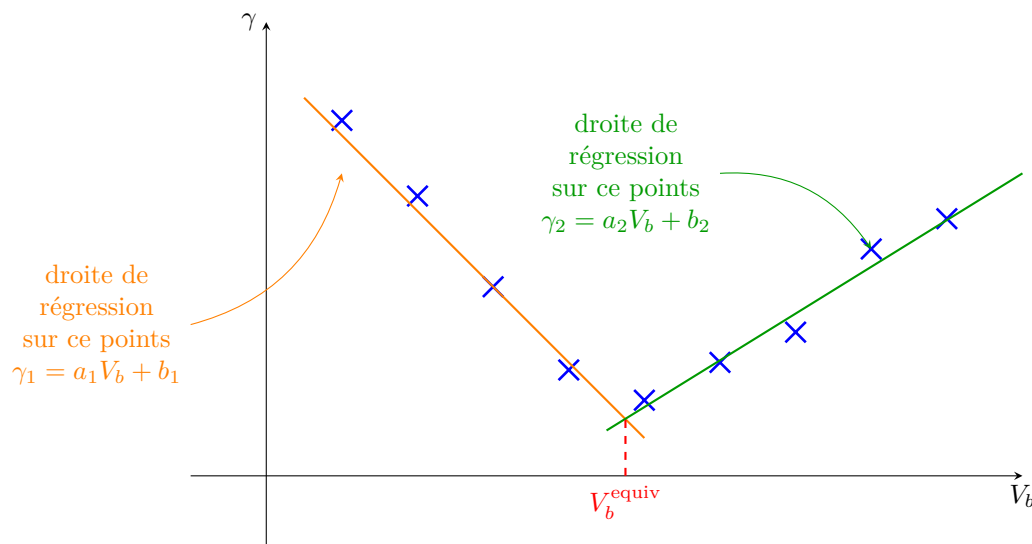
2. Pour la conductivité, on ne tient compte que des espèces qui conduisent l'électricité, c'est-à-dire les espèces chargées, en n'oubliant pas les espèces spectatrices.

$$\gamma = \lambda_{H_3O^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{HO^-}^\circ [\text{HO}^-] + \lambda_{Cl^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \lambda_{Na^+}^\circ [\text{Na}^+]$$

	γ	pende
$V_b = 0$	$(\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ) C_a$	—
$V_b \leq V_b^{equiv}$	$(\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{Na^+}^\circ - \lambda_{H_3O^+}^\circ) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$	$(\lambda_{Na^+}^\circ - \lambda_{H_3O^+}^\circ) \frac{C_b}{V_a + V_b}$
$V_b = V_b^{equiv}$	$(\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b^{equiv}}$ ou $(\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ) \frac{C_b V_b^{equiv}}{V_a + V_b^{equiv}}$	—
$V_b > V_b^{equiv}$	$(\lambda_{Cl^-}^\circ - \lambda_{HO^-}^\circ) \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + (\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{HO^-}^\circ) \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$	$(\lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{HO^-}^\circ) \frac{C_b}{V_a + V_b}$

3. Dans le cas où $V_b \ll V_a$, on a $V = V_a + V_b \approx V_a$ qui est quasiment constant, la courbe $\gamma(V_b)$ est donc constituée de portions de droite :

- 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.
4. Le volume à l'équivalence se lit sur la 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 γ n'est pas utile à la détermination du volume à l'équivalence (on ne lit que l'abscisse du point d'intersection des deux droites, pas son ordonnée).

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 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.