

TP C1 : CONDUCTIMETRIE

Capacités exigibles :

- Etalonner et utiliser un conductimètre en s'aidant d'une notice.
- Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel.
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
- Dosages conductimétriques par étalonnage : déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques du composé ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage.
- Dosages par titrage : identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe). Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Le conductimètre mesure la résistance R (en Ω) ou la conductance G (en Ω^{-1} ou Siemens S) de la solution contenue entre la cellule du conductimètre. En effet, une solution d'ions conduit le courant car les ions sont des porteurs de charge mobiles.

La conductance dépend :

- de la nature des ions
- de la concentration de ces ions C_i en mol.L^{-1}
- de la charge de ces ions z_i .

Le conductimètre mesure la conductance $G = \sigma \frac{S}{l}$:

- $\frac{S}{l}$ est l'inverse de la constante de cellule

- S est la surface des plaques de la cellule du conductimètre

- l est la distance entre les plaques de la cellule du conductimètre

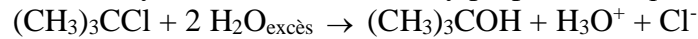
- σ est la conductivité (en S.m^{-1}) : $\sigma = \sum_i 1000 C_i |z_i| \lambda_i^0$ où λ_i^0 est la conductivité ionique molaire.

En fait, le conductimètre mesure la conductance G mais affiche la conductivité σ , une fois que l'on a étalonné le conductimètre.

I) Suivi cinétique d'une réaction chimique par conductimétrie :

1) Position du problème :

L'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (ou 2-chloro 2-méthylpropane), d'équation-bilan :



s'accompagne de la formation d'ions, donc elle peut être étudiée par conductimétrie.

Soit C_0 la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle et x la concentration en $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ à l'instant t .

On suppose que la cinétique est d'ordre un. Montrer alors que $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty} = -k t$.

2) Manipulation :

- Etalonner le conductimètre à l'aide de la solution en KCl à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf notice).
- Mettre environ 50 mL de solvant (60% eau + 40% acétone) dans un bécher. Attendre 5 min en agitant.
- Ajouter trois gouttes de chlorure de tertiobutyle. Déclencher le chronomètre.
- Noter la conductivité toutes les minutes pendant 20 min.
- Attendre 1 heure pour noter la conductivité infinie. Noter la température.

3) Exploitation :

Tracer la courbe $\ln \frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty} = f(t)$. En déduire la constante de vitesse k à la température ambiante.

II) Dosage conductimétrique par étalonnage :

1) Position du problème :

On veut déterminer expérimentalement la concentration massique en chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) contenu dans du sérum physiologique (vendu en pharmacie).

Le sérum physiologique est une simple solution de chlorure de sodium, aucun autre ion n'est présent.

On va effectuer un dosage par étalonnage.

2) Manipulation :

- Etalonner le conductimètre à l'aide de la solution en KCl à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf notice).
- A partir du sérum physiologique vendu en pharmacie, préparer une solution S diluée 20 fois (on pourra par exemple prélever 5,0 mL de sérum physiologique, les mettre dans une fiole de 100 mL, et compléter avec de l'eau distillée).
- Mesurer la conductivité de la solution S.
- Mesurer la conductivité pour des solutions étalons de chlorure de sodium de concentrations $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Exploitation :

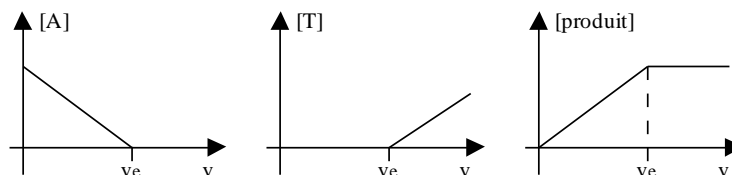
- Grâce aux mesures sur les solutions étalons, tracer le graphe $\sigma = f(C)$. Modéliser par une droite passant par l'origine.
- En déduire la concentration molaire en chlorure de sodium dans la solution S, puis la concentration massique en chlorure de sodium dans le sérum physiologique vendu en pharmacie.
- Sur l'étiquette du sérum physiologique, on peut lire que la concentration en chlorure de sodium est égale à $9,0 \text{ g.L}^{-1}$. Conclure.

Données : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

III) Dosage conductimétrique par titrage :

1) Généralités sur les titrages conductimétriques :

Pour doser chimiquement une espèce A par un titrant T, on fait la réaction $A + n T \rightarrow \text{produit}$.
Si la dilution est négligeable, les concentrations en A, T et produit évoluent comme indiqué ci-après :



Si les espèces sont des ions, on voit qu'on aura pour la conductivité σ :

- une première fonction affine pour $v < v_e$
- une autre fonction affine pour $v > v_e$.

La courbe $\sigma = f(v_{\text{versé}})$ est formée de deux droites et marque un changement de pente au moment de l'équivalence, si la dilution est négligeable (jusqu'à 20%).

Remarque : si la dilution n'est pas négligeable, on tracera $\frac{V + v_{\text{versé}}}{V} \cdot \sigma = f(v_{\text{versé}})$ (où V est le volume initial de la solution) qui est une conductivité corrigée et toujours fonction affine de $v_{\text{versé}}$.

2) Position du problème :

On veut déterminer expérimentalement la concentration massique en chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) contenu dans du sérum physiologique, non pas par un dosage par étalonnage, mais par un titrage.

Pour cela, on va doser les ions chlorure contenus dans le sérum physiologique par des ions argent. La réaction de titrage est : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$

3) Manipulation :

- Etalonner le conductimètre à l'aide de la solution en KCl à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf notice).
- A partir du sérum physiologique vendu en pharmacie, préparer une solution S diluée 20 fois (on pourra par exemple prélever 5,0 mL de sérum physiologique, les mettre dans une fiole de 100 mL, et compléter avec de l'eau distillée).
- Doser les 100 mL de la solution S par du nitrate d'argent à la concentration $C = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$, de 1 mL en 1 mL, en relevant la conductivité.

4) Exploitation :

- Tracer sur un même graphe la conductivité et la conductivité corrigée en fonction du volume de nitrate d'argent versé.
- En déduire le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
- En déduire la concentration molaire en chlorure de sodium dans la solution S, puis la concentration massique en chlorure de sodium dans le sérum physiologique vendu en pharmacie.

Données : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

- Sur l'étiquette du sérum physiologique, on peut lire que la concentration en chlorure de sodium est égale à $9,0 \text{ g.L}^{-1}$. Conclure.

- Interpréter l'allure des courbes que vous avez tracées : signe des pentes, augmentation ou diminution de la pente après l'équivalence.

Données : conductivités ioniques molaires λ^0 en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

$$\text{Cl}^- : 7,6 \quad \text{NO}_3^- : 7,1 \quad \text{Ag}^+ : 6,2 \quad \text{Na}^+ : 5,0$$

- Simuler ce dosage grâce au logiciel Dozzaqueux (conductivité et conductivité corrigée en fonction du volume versé). On pourra également simuler un dosage où la dilution n'est plus négligeable pour comprendre l'intérêt de la conductivité corrigée.

IV) Détermination expérimentale d'une constante de solubilité :

On veut déterminer la constante de solubilité de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$. Pour cela :

- Etalonner le conductimètre à l'aide de la solution en KCl à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf notice).
- Mesurer la conductivité σ d'une solution saturée en $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$.
- Montrer que : $\sigma = 1000.s. |2| .\lambda^0(\text{Ca}^{2+}) + 1000.2s. |1| .\lambda^0(\text{OH}^-)$.
- En déduire la solubilité s de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$.
- En déduire le pK_s de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$.
- Les tables donnent $\text{pK}_s \approx 5$. Conclure.

Données : conductivités ioniques molaires λ^0 en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ (rapporté à 1 mol de charges) :
 $\text{OH}^- : 19,9 \quad \text{Ca}^{2+} : 6,0$