

TP N°3 : Conductibilité des électrolytes et dosage conductimétrique

Introduction :

La conductivité d'une solution est reliée linéairement aux concentrations des ions en solution. La conductimétrie ou la mesure de la conductivité permet donc en principe d'atteindre les concentrations ioniques. Elle est utilisée ainsi comme une technique de caractérisation, de titrage ou d'étude de cinétique de réaction.

But :

- Détermination de la conductivité équivalente limite d'électrolytes forts et faibles.
- Détermination de la constante de dissociation d'un électrolyte faible.
- Dosage conductimétrique d'un acide et d'un acide faible par une base forte.

Principe :

Une solution ionique est caractérisée par une conductivité σ donnée par la réaction :

$$\sigma = \sum Z_i C_i F \mu_i$$

Z_i : Charge ionique.

F : Le faraday

C_i : Concentration de l'espèce ionique.

μ_i : mobilité ionique.

En pratique, on peut mesurer la conductivité d'une solution à l'aide d'un conductimètre électronique qui est un pont de Wheatstone amélioré utilisant un courant alternatif de faible amplitude et une fréquence de l'ordre de 1000 Hz. Le passage du courant n'est de ce fait dû qu'à la migration des ions. La solution électrolytique, dans la cellule de mesure, présente une résistance vérifiant la loi d'Ohm :

$$R = U/I = (l/\sigma) \cdot (l/S)$$

U : Tension aux bornes.

I : Intensité du courant

l : Distance entre électrodes

S : Surface d'électrode

Le rapport l/S définit la constante de cellule.

Avec le conductimètre utilisé en TP, On accède directement à la valeur de la conductivité.

La conductibilité équivalente est donnée par le rapport :

$$\Lambda = \sigma/C$$

σ : en S/cm.

C : en éqg/cm³.

Λ : en S.cm²/éqg.

Comportement de Λ avec C :

Dans le cas des électrolytes forts, la conductibilité équivalente des solutions suffisamment diluée obéit à la loi empirique de KOHLRAUSCH :

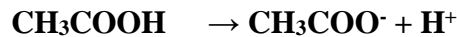
$$\Lambda = \Lambda^\circ + B\sqrt{C}$$

Λ° est la conductibilité équivalente limite (à dilution infinie, comportement idéal). Elle s'obtient par extrapolation de la droite dans le domaine de validité de la loi à $C \rightarrow 0$.

Dans le cas des électrolytes faibles, la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ a une allure hyperbolique dont la détermination de la conductibilité équivalente limite de fait alors par application de la règle d'additivité. Dans le cas du TP par exemple :

$$\Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^\circ_{\text{HCl}} + \Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda^\circ_{\text{NaCl}}$$

La réaction de dissociation d'un acide faible, en l'occurrence l'acide acétique, est décrite comme suit :



Sa constante de dissociation en fonction du coefficient de dissociation est donnée par l'équation d'OSTWALD :

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Avec des mesures de conductivité, on peut déduire, pour une concentration donnée, la valeur de α en appliquant la formule d'Arrhenius :

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\circ$$

Ainsi on peut déterminer la constante de dissociation K avec beaucoup de précision.

Afin de ne pas perturber les mesures de conductivité, on doit utiliser une eau de dilution très pure. Sinon, il faut tenir compte de la participation de cette dernière.

Une eau distillée a, en générale, une conductivité de l'ordre 2 à 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Titration :

La conductivité d'un électrolyte en solution dépend de sa concentration mais aussi de la nature de ses ions présents en solution. Si l'on rajoute un électrolyte capable de réagir avec cet électrolyte, la nature des ions présents change, et par conséquent, la conductivité change également.

Soit à doser HCL par NaOH, la réaction de neutralisation est la suivante :



Becher Burette

Avant la neutralisation complète de HCl, la réaction aura pour effet de remplacer les ions H^+ par les ions Na^+ en quantité équivalente, or les ions Na^+ sont moins conducteurs que les ions H^+ du fait de leur mobilité moindre, donc la conductivité va diminuer.

Après la neutralisation de HCl on versera purement et simplement NaOH, donc on rajoutera des ions Na^+ et OH^- , la conductivité augmente.

Le tracé de la courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ permet au point de rupture de pente (intersection) d'indiquer le point exact de neutralisation. La forme de la courbe est fonction de la nature des ions réagissant.

I. Matériel et produits utilisés :

- Conductimètre électronique avec cellule de mesure.
- Agitateur magnétique.
- Bêchers et fioles jaugées de 50ml
- Burette
- Pipettes
- Solutions mères 0,1N respectivement de HCl, NaCl, CH_3COONa , CH_3COOH .
- Solution mère de NaOH 0,1N
- Solution HCl et CH_3COOH de titre inconnu.

II. Mode opératoire :

Partie A : Détermination de la conductibilité équivalente limite des électrolytes et de la constante de dissociation de CH_3COOH :

- On prépare par dilution, à partir des solutions mères, des solutions de 50 ml de concentration $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} N.

- On mesure successivement, et pour chaque électrolyte la conductivité σ des solutions précédemment préparées.

Les mesures doivent être effectuées d'abord avec la solution les plus diluées et augmenter peu à peu la concentration. De cette façon si les rinçages ne sont pas parfaits, l'erreur sera moindre que si l'on opéra dans l'ordre inverse.

- La conductivité σ dépend de la température, vérifier que les solutions ont pris leur équilibre thermique et que la mesure de la conductivité de l'eau utilisée pour la dilution.

Partie B : Dosage de solutions de HCL et de CH₃COOH de titre inconnu par NaOH 0,1N :

- Utiliser une burette remplie de NaOH 0,1N.
- Doser des prises d'essai de HCl et de CH₃COOH de normalité inconnue par NaOH 0,1 dans la burette.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que l'agitation soit possible sans détériorer la cellule.
- Cette dilution aura pour effet de décaler les courbes suivant l'axe des ordonnées sans en changer l'allure.
- On agite de façon à avoir une neutralisation et homogénéisation plus rapide, on versera progressivement la solution titrante dans le bécher et tous les ml versés, on note la conductivité σ jusqu' à avoir versé le double du volume nécessaire à la neutralisation.

III. Résultats et discussion :

Partie A : Détermination de la conductibilité équivalente limite des électrolytes et de la constante de dissociation de CH₃COOH :

Pour chaque électrolyte, présenter les résultats sous forme de tableau :

C (éqg/L)	\sqrt{C}	σ	Λ	α (pour CH ₃ COOH)	K (pour CH ₃ COOH)
10 ⁻⁴ N					
5.10 ⁻⁴					
10 ⁻³					
5.10 ⁻³					
10 ⁻²					
5.10 ⁻²					

- Comparer les valeurs de Λ pour les quatre solutions et déduire les paramètres influençant.
- Pour chaque électrolyte, tracer la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$.
- Dans le cas des électrolytes forts, déduire par extrapolation la conductibilité équivalente limite. Commenter le cas de l'électrolyte faible.
- En appliquant la règle d'additivité, déterminer la conductivité équivalente limite de CH₃COOH. En déduire le coefficient et la constante de dissociation pour chaque concentration.
- Tracer $\alpha = f(C)$ et $K = f(C)$.
- La valeur finale de K sera obtenue par extrapolation à $C \rightarrow 0$ (comportement idéal).
- Effectuer, à chaque fois qu'il est possible, un calcul d'erreur.

On donne les valeurs théoriques suivantes :

Electrolyte	HCL	NaCl	CH ₃ COONa
$\Lambda^\circ(\text{S.Cm}^2.\text{éqg}^{-1})$	426,1	126,0	91,0

La valeur théorique de la constante de dissociation : $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,78.10^{-3}$

Partie B : Dosage de solution de HCl et de CH₃COOH de titre inconnu par NaOH 0,1N :

- présenter les résultats sous forme de tableau :

Volume versé en ml					
σ mesurée					

- Tracer les courbes $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ et interpréter ses allures.
- Déduire les volumes de neutralisation.
- Déterminer le titre des solutions inconnues.