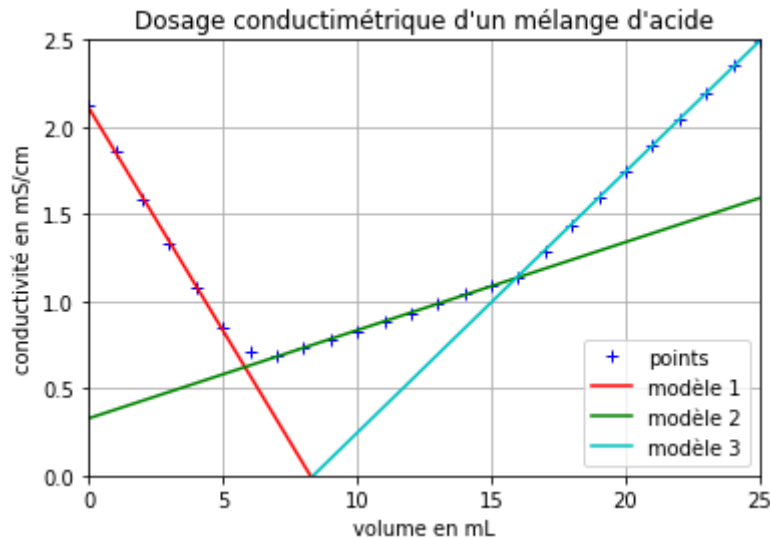


Correction du TP S1.3 : Utilisation de la conductimétrie

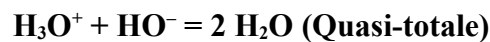
I – Étalonnage du conductimètre

$$\theta (^{\circ}\text{C}) = 22 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ et } K_{\text{cell}} = 0,967 \text{ cm}^{-1}$$

II – Dosage conductimétrique d'un mélange de deux acides (acide chlorhydrique HCl et acide éthanóique CH₃CO₂H)



- En utilisant le graphe ci-dessous, on peut déterminer $V_{e1} = 5,8 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 15,9 \text{ mL}$.
- Entre 0 et $V_{e1} = 5,8 \text{ mL}$ on dose les ions H_3O^+ libéré par la réaction de HCl avec l'eau, c'est la première réaction de dosage :



- Entre $V_{e1} = 5,8 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 15,9 \text{ mL}$ on dose l'acide éthanóique, c'est la seconde réaction de dosage :



- Si on considère les espèces réellement présentes dans les deux solutions :

dans la solution initiale : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ (n_1) + \text{Cl}^- (n_1)$; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (n_2)$

soit : $n_0(\text{Cl}^-) = C_1 V_p = n_1$; $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1 V_p = n_1$; $n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C_2 V_p = n_2$;

dans la solution ajoutée par la burette : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ (n) + \text{HO}^- (n)$

soit : $n_i(\text{Na}^+) = C_3 V = n$; $n_i(\text{HO}^-) = C_3 V = n$

Entre 0 et $V_{e1} = 6,5 \text{ mL}$ on dose les ions H_3O^+ :

à l'équivalence : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1 V_p = n_1 = n_i(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow 1} = C_3 V_{e1}$

Entre $V_{e1} = 5,8 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 15,9 \text{ mL}$ on dose l'acide éthanóique :

à l'équivalence : $n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C_2 V_p = n_2 = n_i(\text{HO}^-)_{1 \rightarrow 2} = C_3 (V_{e2} - V_{e1})$

- Donc $C(\text{HCl})_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = C_1 = \frac{C_3 \times V_{e1}}{V_p} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

et $C(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_0 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 = C_2 = \frac{C_3 \times (V_{e2} - V_{e1})}{V_p} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

III – Détermination d'une constante d'équilibre

- Le tableau d'avancement de la réaction de dissociation exprimé en mol donne :

| | | | | |
|-----------|--|------------------------|--|--|
| Équilibre | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ | $+ \text{H}_2\text{O}$ | $= \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$ | $+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ |
| EI (mol) | $n_0 = C_i \times V$ | excès | 0 | 0 |
| EF (mol) | $n_0 - \xi$ | excès | ξ | ξ |

- Or $K^\circ = \frac{a(\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})})_{\text{eq}} a(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{\text{eq}}}{a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})})_{\text{eq}} a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}}}$ avec $a(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 1$ et $a(\text{A}_{(\text{aq})})_{\text{eq}} = [\text{A}]_{\text{eq}}/C^\circ$

En remplaçant dans K° on obtient :

$$K^\circ = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}}{\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}{C^\circ}} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Pour calculer C la concentration apportée en acide éthanoïque, il faut prendre en compte la dilution

due au volume d'eau présent au départ : $C = \frac{n_i}{V_T} = \frac{C_i \times V}{V + V_0}$

- On doit diviser les quantités de matière à l'équilibre par le volume V_T de la solution ; les concentrations sont donc : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \xi_V$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = C - \xi_V$

- En remplaçant dans K_a on obtient : $K^\circ = \frac{\xi_V^2}{(C - \xi_V) \times C^\circ}$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Pour calculer la conductivité il faut tenir compte des ions présents dans le mélange :

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = (\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \times \xi_V$$

Or $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = \Lambda^\circ = 39,10 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \Rightarrow \xi_V = \frac{\sigma}{\Lambda^\circ}$

Il faut convertir les $\mu\text{S.cm}^{-1}$ en mS.m^{-1} , soit $1 \mu\text{S.cm}^{-1} = 10^{-3} \times 10^2 \text{ mS.m}^{-1} = 10^{-1} \text{ mS.m}^{-1}$

donc : $\xi_V (\text{mol.m}^{-3}) = \frac{\sigma (\mu\text{S.mol}^{-1})}{\Lambda^\circ (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})} \times 10^{-1} \Rightarrow \xi_V (\text{mol.L}^{-1}) = \frac{\sigma (\mu\text{S.mol}^{-1})}{\Lambda^\circ (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})} \times 10^{-4}$

| V | σ à 25°C | C | ξ_V | $C - \xi_V$ | K° |
|------|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| mL | $\mu\text{S.cm}^{-1}$ | mol.L^{-1} | mol.L^{-1} | mol.L^{-1} | |
| 2,0 | 232 | 0,020 | $5,93 \cdot 10^{-4}$ | 0,019 | $1,847 \cdot 10^{-5}$ |
| 4,0 | 325 | 0,038 | $8,32 \cdot 10^{-4}$ | 0,038 | $1,841 \cdot 10^{-5}$ |
| 6,0 | 398 | 0,057 | $1,02 \cdot 10^{-3}$ | 0,056 | $1,864 \cdot 10^{-5}$ |
| 8,0 | 457 | 0,074 | $1,17 \cdot 10^{-3}$ | 0,073 | $1,874 \cdot 10^{-5}$ |
| 10,0 | 507 | 0,091 | $1,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,090 | $1,876 \cdot 10^{-5}$ |
| 12,0 | 550 | 0,107 | $1,41 \cdot 10^{-3}$ | 0,106 | $1,871 \cdot 10^{-5}$ |
| 14,0 | 589 | 0,123 | $1,51 \cdot 10^{-3}$ | 0,121 | $1,871 \cdot 10^{-5}$ |
| 16,0 | 623 | 0,138 | $1,59 \cdot 10^{-3}$ | 0,136 | $1,862 \cdot 10^{-5}$ |
| 18,0 | 655 | 0,153 | $1,68 \cdot 10^{-3}$ | 0,151 | $1,860 \cdot 10^{-5}$ |
| 20,0 | 684 | 0,167 | $1,75 \cdot 10^{-3}$ | 0,165 | $1,856 \cdot 10^{-5}$ |

On en déduit : $K^\circ = 1,8622 \cdot 10^{-5}$ avec une incertitude de $1,2 \cdot 10^{-7}$ et $u(K^\circ) = 3,7 \cdot 10^{-8}$ à 22 °C.