

Compte rendu du TP 2

I Démonstration expérimentale de la loi de Kohlraush

I.1 Objectifs

Objectif :

- Démontrer expérimentalement la loi de Kohlraush.

I.2 Protocole

- 1) Préparer des solutions diluées (25 mL) à des facteurs 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 d'une solution mère de chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2) Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution de référence.
- 3) Mesurer la conductivité de chacune des solutions préparées et de la solution mère.
- 4) Exploiter les données avec Regressi.

I.3 Résultats

On obtient les résultats suivants :

$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$\sigma \text{ (mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	1,379	2,61	5,44	7,46	9,74	11,59

I.4 Analyse

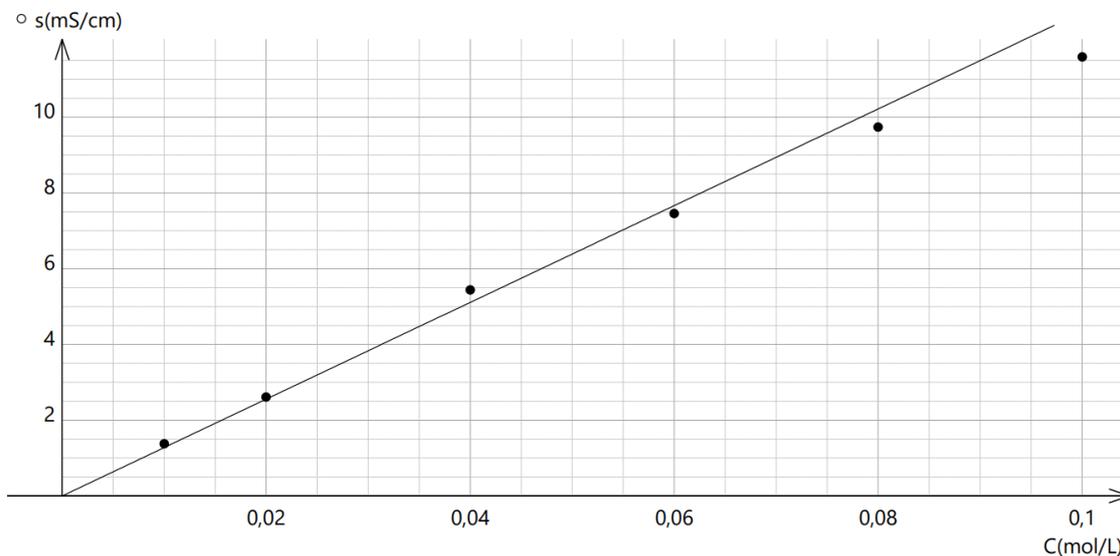
La dissolution du sel est totale. On attend donc une concentration C en Na^+ et en Cl^- . On a donc d'après la loi de Kohlraush :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})C$$

Autrement dit, on attend une relation linéaire entre la conductivité et la concentration en sel telle que :

$$\sigma = a \times C \text{ avec } a = 12,64 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On obtient la représentation suivante :



On modélise donc la courbe par une régression linéaire et on obtient $\sigma = a \times C$ avec :

$$a = 128 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 12,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut donc alors calculer l'écart relatif :

$$\epsilon = \frac{|a_{exp} - a_{th}|}{a_{th}} = 1,3\%$$

Il y a très bon accord entre la mesure et la valeur attendue.

II Détermination d'une constante d'acidité

II.1 Objectifs

Objectifs :

- Déterminer la constante d'acidité de l'acide éthanoïque CH_3COOH .
- Montrer que plus l'acide est dilué, plus le taux de dissociation est grand (Loi d'Oswald).

II.2 Protocole

- 1) Préparer des solutions diluées (100 mL) à des facteurs 0,1 et 0,01 d'une solution mère de d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2) Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution de référence.
- 3) Mesurer la conductivité de chacune des solutions préparées et de la solution mère.
- 4) Exploiter les données.

II.3 Résultats

On obtient les résultats suivants :

$C_o \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	0,1	0,01	0,001
$\sigma \text{ (mS} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	682,1	208,9	61,4

II.4 Analyse

On dresse le tableau d'avancement de la réaction étudiée :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	+ $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	
EI	C_o	Excès		0	0	
EF : x_f	$C_o - x_f$	Excès		ξ_f	ξ_f	

On peut donc facilement établir avec la loi d'action des masses :

$$\begin{aligned} K^o &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]C^o} \\ &= \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C^o} \end{aligned}$$

Par ailleurs, à l'aide de la loi de Kohlraush, on peut montrer que :

$$\sigma = (\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})x_f$$

Enfin on a par définition :

$$\alpha = \frac{x_f}{C_o}$$

On peut donc calculer pour chaque expérience x_f , K^o et α . Les résultats sont :

C_o (mol · L ⁻¹)	0,1	0,01	0,001
σ (μS · cm ⁻¹)	682,1	208,9	61,4
σ (mS · m ⁻¹)	68,2	20,9	6,14
x_f (mol · m ⁻³)	1,74	0,534	0,157
x_f (mmol · L ⁻¹)	1,74	0,534	0,157
K^o	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
α	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$15,7 \cdot 10^{-2}$

On peut donc calculer la constante de réaction moyenne obtenue :

$$K_{moy}^o = 3,0 \cdot 10^{-5}$$

On peut calculer l'écart à la valeur attendue de $1,6 \times 10^{-5}$:

$$\epsilon = 88\%$$

La valeur obtenue n'est donc pas satisfaisante. On obtient néanmoins quand même le bon ordre de grandeur.

Par ailleurs, on observe bien la loi de dilution d'Oswald : plus un acide faible est dilué, plus il se dissocie.

III Détermination d'un produit de solubilité

III.1 Objectifs

Objectifs :

- Déterminer le produit de solubilité du sulfate de plomb.
- Montrer qu'introduire davantage de solide ne déplace pas l'équilibre.

III.2 Protocole

- 1) Préparer une solution saturée avec du sulfate de plomb (25 mL).
- 2) Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution de référence.
- 3) Filtrer la solution et mesurer une première fois la conductivité.
- 4) Ajouter de nouveau du solide à la solution filtrée une fois.
- 5) Filtrer à nouveau la solution et mesurer une deuxième fois la conductivité.
- 6) Exploiter les données.

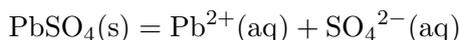
III.3 Résultats

On obtient les résultats suivants :

Mesure	1	2
σ (μS · cm ⁻¹)	157,1	158,3

III.4 Analyse

La réaction étudiée est :



La solution est saturée donc il s'agit d'un état d'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$\begin{aligned} K_s^o &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{C^{o2}} \\ &= \frac{x_f^2}{C^{o2}} \end{aligned}$$

On a de plus à l'aide de la loi de Kohlraush :

$$\sigma = (2\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}})x_f$$

On peut donc déduire x_f puis K_s^o pour les deux expériences :

Expérience	1	2
σ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	157,1	158,3
σ ($\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$)	15,71	15,83
x_f ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,520	0,524
x_f ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,520	0,524
K^o	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

On peut donc calculer la constante de réaction moyenne obtenue :

$$K_{\text{moy}}^o = 2,7 \cdot 10^{-7}$$

On peut calculer l'écart à la valeur attendue de $1,8 \times 10^{-8}$:

$$\epsilon = 140\%$$

La valeur obtenue n'est donc pas satisfaisante. L'ordre de grandeur n'est pas le bon. Il faut donc réessayer le protocole ou le modifier. On constate néanmoins que l'ajout de solide n'a modifié l'équilibre que de manière négligeable.