

Dosages conductimétriques

A - Introduction :

Les dosages conductimétriques qui suivent utilisent la brusque variation de conductivité au cours d'un dosage volumétrique.

Nous n'étudierons, ici, que des dosages acido-basiques ; la conductimétrie est, en effet, est une méthode de dosage très adaptée lorsque l'un des réactifs est un acide fort ou une base forte à cause de la grande conductivité des ions hydronium (H_3O^+) ou hydroxyde (OH^- ou HO^-) mis en jeu.

Donner la définition des expressions « acide fort » et « base forte ».

Le réactif à titrer est, le plus souvent, mis dans un bécher ; l'autre réactif est ajouté lentement à la burette ; il est choisi assez concentré pour qu'on puisse, éventuellement, négliger son volume devant le volume du réactif qui se trouve dans le bécher.

B - Dosage de l'acide chlorhydrique par la soude :

1°) Mode opératoire :

Réaliser le montage schématisé ci-contre.

Régler le conductimètre en indiquant la température du milieu dans lequel on immerge la cellule.

Choisir le calibre et ne pas en changer au cours du dosage.

On mesure la conductivité χ_{lue} après chaque addition de 0,5 mL de solution de soude et après agitation du milieu (arrêter l'agitation au moment de la mesure).

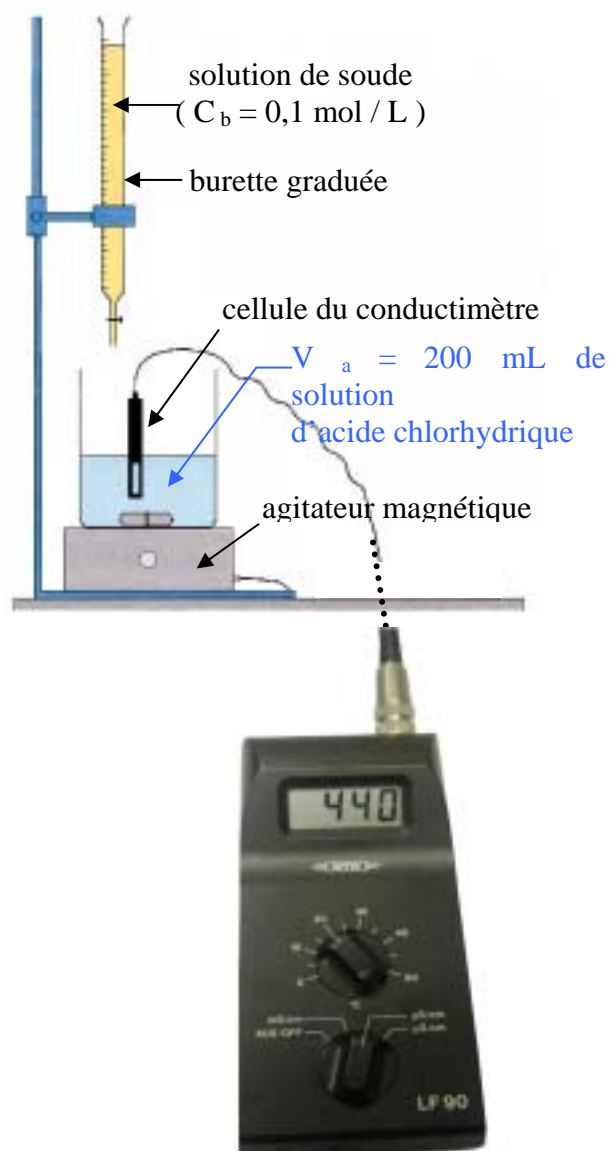
Attention ! L'aimant ne doit pas frapper la cellule du conductimètre qui est fragile !

2°) Exploitation des résultats :

Pour tenir compte de la dilution, il est nécessaire de corriger la valeur χ_{lue} de la conductivité ; on a :

$$\chi = \chi_{\text{lue}} \frac{v + V_i}{V_i} \text{ avec } V_i = 200 \text{ mL et } v : \text{ volume de solution de soude ajouté.}$$

Les résultats (χ_{lue} , χ et v le volume de soude versé) sont consignés dans un tableau (Regressi). Les valeurs de la conductivité χ seront calculées à l'aide du logiciel.



Ces résultats sont représentés par des courbes; ces courbes sont, théoriquement, formées par des segments de droite. **Le point d'équivalence est repéré par un changement de pente.**

Remarque 1 : Relire le mode d'emploi de Regressi (page 9 ; modélisation par parties).

Remarque 2 : On améliore la lecture en traçant les segments passant le mieux possible par les trois derniers points, juste avant, et les trois derniers points juste après l'équivalence.



▪ Au point d'équivalence, on a :
$$C_b \times V_{\text{eq}} = C_a \times V_a$$

V_{eq} : volume de solution de soude correspondant à l'équivalence ; celui-ci est déterminé graphiquement (c'est le volume correspondant au changement de pente).

- Déterminer C_a .
- La solution diluée a été réalisée à partir d'une solution commerciale concentrée (étiquette ci-contre).

Quelle est la concentration de la solution commerciale ?

Détailler le raisonnement.

- Quel volume v de solution commerciale a-t-il fallu prélever et diluer pour faire un litre de la solution d'acide chlorhydrique étudiée ?

Expliquer comment procéder.

- Calcul de la conductivité molaire à l'équivalence :

On admet que la réaction de dosage est totale. Quelles sont les espèces majoritaires, dans le bécher, lorsqu'on atteint l'équivalence ?

Calculer leur concentration molaire et en déduire l'ordre de grandeur de la conductivité du milieu, à l'équivalence. Comparer avec la valeur obtenue graphiquement.

On donne les conductivités molaires des ions, à 25 °C (en $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

ion	sodium	chlorure	hydronium	hydroxyde
λ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	50	76	350	200

C - Dosage de l'acide éthanoïque par la soude :

Recommencer l'expérience en remplaçant la solution d'acide chlorhydrique par une solution d'acide faible (volume $V_a = 200 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque de concentration C_a inconnue).

- Déterminer le volume équivalent en exploitant le graphe $\chi = f(v)$ obtenu.

Attention ! Le changement de pente est moins marqué que précédemment !

- L'acide éthanoïque est un acide faible ; l'acide chlorhydrique est un acide fort. Rappeler ces définitions.
- Quel est le bilan de la réaction de dosage ?
- La réaction est-elle totale ?

RECTAPUR
Acide chlorhydrique 35 % min.
Hydrochloric acid min. 35 %

HCl M = 36,46 g/mol

Densité/Density 20/4 : 1,17-1,18 HCl % 35-37

Impuretés % maximales/Maximum % impurities

Résidu d'évaporation/Non volatile residue
 (100 °C) 0,020 0

Métaux lourds/Heavy metals (Pb)0,001 0

Fe.....0,000 5

Cl libre/Free Cl.....0,005 0

Donnée : $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}) \cong 4,8$

- Quelle relation entre les concentrations obtient-on, à l'équivalence ?
- Déterminer C'_a .
- La solution a, en réalité, une concentration de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; conclure en calculant l'écart relatif entre les deux valeurs.
- Expliquer qualitativement ce qu'il se passe au cours du dosage afin de justifier l'allure du graphe $\chi = f(v)$.

On donne : conductivité molaire des ions éthanoate, à 25°C : $\lambda \cong 41 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dosages conductimétriques

Liste du matériel :

Par groupe :

- une burette et son support,
- deux béchers de 250 mL au moins,
- agitateur magnétique + aimant,
- trois béchers de 100 mL,
- conductimètre et sa notice,
- support pour la sonde du conductimètre,
- solution d'acide chlorhydrique de concentration $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (sans mention de celle-ci sur l'étiquette),
- solution d'acide éthanoïque de concentration $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (sans mention de celle-ci sur l'étiquette),
- solution de solution de soude de concentration $0,1 \text{ mol} / \text{L}$,
- deux pipettes simples et deux fioles jaugées de 200 mL.