

Conductimétrie

Conductimétrie :



titrage d'un déboucheur d'évier

Les déboucheurs

- ◆ Les déboucheurs d'évier de type « DESTOP » contiennent essentiellement de la soude caustique et un peu d'ammoniac. L'étiquette indique qu'ils renferment 20% de base et ont une densité $d = 1,23$
- ◆ Ces produits sont irritants pour la peau et très dangereux pour les yeux : il convient de les manipuler avec des gants et des lunettes de protection



Calcul préalable

Si le destop ne contenait que de la soude:



à l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{soude engagée}}}{1} = \frac{n_{\text{acide ajouté à l'équivalence}}}{1}$$

$$\frac{\text{masse de déboucheur} \cdot \text{pureté}}{\text{masse molaire de la soude}} = \frac{m \cdot \text{pureté}}{M} = C_A V_e$$

$$\Rightarrow C_A = 0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Si: $\Rightarrow V_e \sim 15 \text{ mL}$ alors: $m \sim 0,3 \text{ g}$

$$\Rightarrow \text{pureté} \sim 20\%$$

Préparation de la solution de Destop à titrer

- ◆ $m \sim 0,3\text{g}$ pesée trop peu précise
- ◆ On pèsera avec précision: $m' = 10.m \sim 3\text{ g}$
- ◆ Dissolution dans une fiole jaugée de 100,0mL
- ◆ Prélèvement de 10,0mL à l'aide d'une pipette
- ◆ On titre ainsi une masse $m'/10$ de Destop

Protocole opératoire

- ◆ Peser avec précision environ 3 g de détartrant liquide dans un petit bécher (100mL) : $m = \dots\dots\dots\text{g}$
- ◆ Ajouter environ 20 à 30 mL d'eau distillée. Introduire la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100mL.
- ◆ Rincer plusieurs fois le bécher avec un peu d'eau distillée. Ajouter l'eau de rinçage à la fiole jaugée.
- ◆ Boucher la fiole et agiter .
- ◆ Rincer le bouchon avec de l'eau distillée en récupérant les eaux de rinçage.
- ◆ Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Origines de la variation de la conductance de la solution

La conductance de la solution va varier au cours de la manipulation pour trois raisons :

- La modification de la composition de la solution liée à la réaction de dosage
- La dilution due à l'addition de la solution d'acide chlorhydrique
- Les effets thermiques dus à la chaleur des réactions de dosage

Conditions opératoires

Seule nous intéresse la **variation** de la conductance de la solution liée aux **réactions de dosage**.

Il faut donc, supprimer, ou du moins minimiser les effets liés à la dilution et ceux liés à la chaleur de réaction.

On peut ainsi :

- Diluer la solution à doser en ajoutant un **grand volume d'eau** au départ
- Ajouter à la solution à doser, le réactif en solution concentrée en utilisant une microburette
- Calculer une conductance (ou une conductivité) corrigée

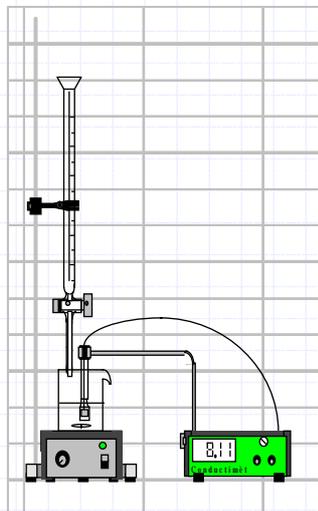
$$G_{corr} = G \frac{V_0 + V}{V_0} = G \frac{V_m + V_{eau} + V}{V_m + V_{eau}}$$

Protocole opératoire

burette de 25 mL,
solution titrée d'acide
chlorhydrique ($0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

bécher de 250 mL ou 500mL

- solution à doser $V_m = 10,0 \text{ mL}$
(pipette jaugée)
- 200 mL d'eau environ (éprouvette graduée)
- un turbulent



Remarques :

- Lors d'une mesure, il convient en toute rigueur d'arrêter l'agitation.
- La cellule conductimétrique
 - ne devra pas être trop proche des parois du récipient
 - ne devra pas renfermer de bulles d'air.
- la multiplication des mesures au voisinage des points d'équivalence ne présente aucun intérêt.

Exploitation expérimentale

- ◆ Exploitation des mesures à l'aide du logiciel « regressi »
- ◆ Tracé des courbes G et G_{corr} en fonction de V
- ◆ Détermination des points d'équivalence en **linéarisant** les différentes parties de la courbe $G_{\text{corr}} = F(V)$.
(On accordera un « poids » relativement peu important aux mesures proches des points d'équivalence)
- ◆ Calculs de la concentration molaire en soude et ammoniac du déboucheur.
- ◆ Calculs de la teneur en soude et en ammoniac

Exploitation des mesures

Conductivité d'une solution

Pour un mélange d'électrolytes, on peut établir la relation générale donnant la conductivité :

$$\sigma = \sum_i |z_i| [A_i^{z_i}] \lambda\left(\frac{1}{z_i} A_i^{z_i}\right)$$

$$\sigma = \sum_i [A_i^{z_i}] \lambda(A_i^{z_i})$$

Conductivité molaire

$\lambda\left(\frac{1}{z_i} A_i^{z_i}\right)$ représente la conductivité molaire ionique pour 1 mole de charges par unité de volume, c'est à dire correspondant à une concentration égale à $1/z_i$ mole.m⁻³ de l'électrolyte

$$\lambda(A_i^{z_i}) = |z_i| \lambda\left(\frac{1}{z_i} A_i^{z_i}\right)$$

$$\lambda^o(Al^{3+}) = 18,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \lambda^o(1/3Al^{3+}) = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Conductivité de la solution

A un moment ou à un autre, on retrouve dans la solution les espèces suivantes :

- Na^+ , OH^- , NH_3 et NH_4^+ provenant du produit analysé
- H_3O^+ et Cl^- provenant de l'acide ajouté

On négligera les ions hydronium et hydroxyde issus de l'autoprotolyse de l'eau.

$$\sigma = [\text{Na}^+] \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{NH}_4^+] \lambda_{\text{NH}_4^+} + [\text{Cl}^-] \lambda_{\text{Cl}^-} + [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Données

ions	H_3O^+	OH^-	Na^+	Cl^-	NH_4^+
λ_i ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35,0	19,9	5,0	7,52	7,34

Ordre des réactions

◆ *Il est possible de déterminer l'ordre des réactions de dosage sans évoquer la notion de forces des acides et des bases. Il suffit de réaliser deux études qualitatives en considérant que l'ordre des dosages est:*

➤ *1° - la soude - 2° - l'ammoniaque*

➤ *1° - l'ammoniaque - 2° - la soude*

◆ *La confrontation de cette étude théorique qualitative et l'observation expérimentale de l'allure de la courbe de titrage permet de trancher.*

Interprétation qualitative

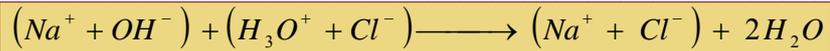
L'effet de dilution sera négligé par la suite

Interprétation qualitative

1° - la soude - 2° - l'ammoniaque

Avant le premier point d'équivalence $V < V_{e1}$

Il y a réaction chimique :



	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{NH_4^+}$	$n_{H_3O^+}$	n_{Cl^-}
E.I.	a	a	b	0	0	0
Lors de l'ajout de X_1 moles d'acide chlorhydrique	a	a	b	0	X_1	X_1
E.F.	a	$a - X_1$	b	0	0	X_1

Interprétation qualitative

1° - la soude - 2° - l'ammoniaque

Entre le premier et le second point d'équivalence
 $V_{e1} < V < V_{e2}$

Il y a réaction chimique :



	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{NH_4^+}$	$n_{H_3O^+}$	n_{Cl^-}
A la première équivalence	a	0	b	0	0	a
Lors de l'ajout de X_2 moles d'acide chlorhydrique à partir du 1er point d'équivalence	a	0	b	0	X_2	$a + X_2$
E.F.	a	0	$b - X_2$	X_2	0	$a + X_2$

Interprétation qualitative

1° - la soude - 2° - l'ammoniaque

Après le second point d'équivalence $V > V_{e2}$
Il n'y a plus de réaction chimique

	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{NH_4^+}$	$n_{H_3O^+}$	n_{Cl^-}
A la seconde équivalence	a	0	0	b	0	a + b
Lors de l'ajout de X_3 moles d'acide chlorhydrique à partir du 2e point d'équivalence	a	0	0	b	X_3	a + b + X_3
E.F.	a	0	0	b	X_3	a + b + X_3

Interprétation qualitative

1° - la soude - 2° - l'ammoniaque

Évolution de la conductance de la solution

	$[Na^+]$	$[OH^-]$	$[H_3O^+]$	$[Cl^-]$	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$\Delta\lambda_i$ (mS.mol ⁻¹)	σ
$0 < V < V_{e1}$	→	↓	≈ 0	↑	→	≈ 0	$\lambda_{(Cl^-)} - \lambda_{(OH^-)} = -12,38$	↓↓
$V_{e1} < V < V_{e2}$	→	≈ 0	≈ 0	↑	↓	↑	$\lambda_{(Cl^-)} + \lambda_{(NH_4^+)} = +14,86$	↑
$V > V_{e2}$	→	≈ 0	↑	↑	≈ 0	→	$\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Cl^-)} = 42,52$	↑↑↑

Interprétation qualitative

1° - l'ammoniaque

-

2° - la soude

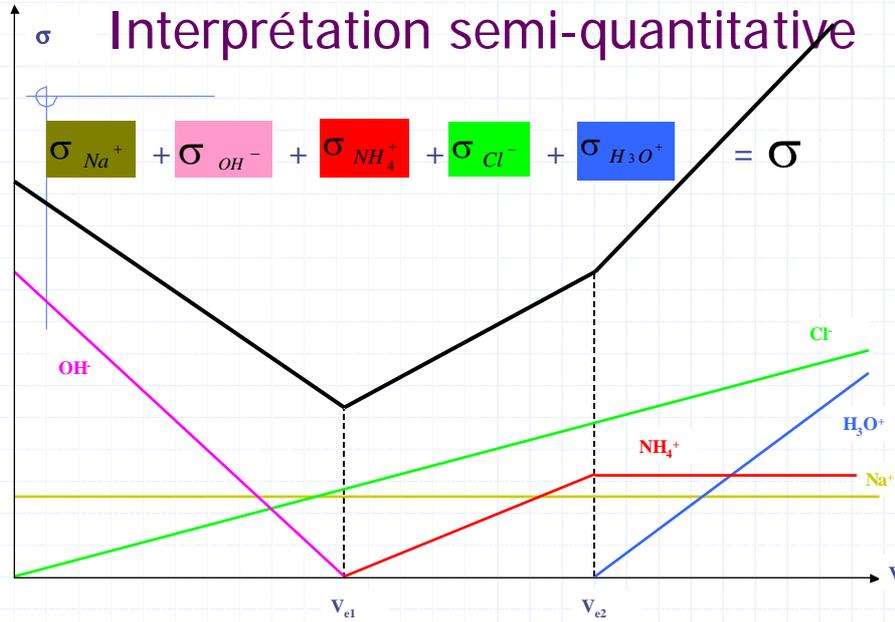
Évolution de la conductance de la solution *si l'ammoniac était titré en premier*

	[Na ⁺]	[OH ⁻]	[H ₃ O ⁺]	[Cl ⁻]	[NH ₃]	[NH ₄ ⁺]	$\Delta\lambda_i$ (mS.mol ⁻¹)	σ
$0 < V < V_{e1}$	→	→	≈ 0	↑	↓	↑	$\lambda_{(Cl^-)} + \lambda_{(NH_4^+)} = +14,86$	↑
$V_{e1} < V < V_{e2}$	→	↓	≈ 0	↑	0	→	$\lambda_{(Cl^-)} - \lambda_{(OH^-)} = -12,38$	↓
$V > V_{e2}$	→	≈ 0	↑	↑	≈ 0	→	$\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Cl^-)} = 42,52$	↑↑

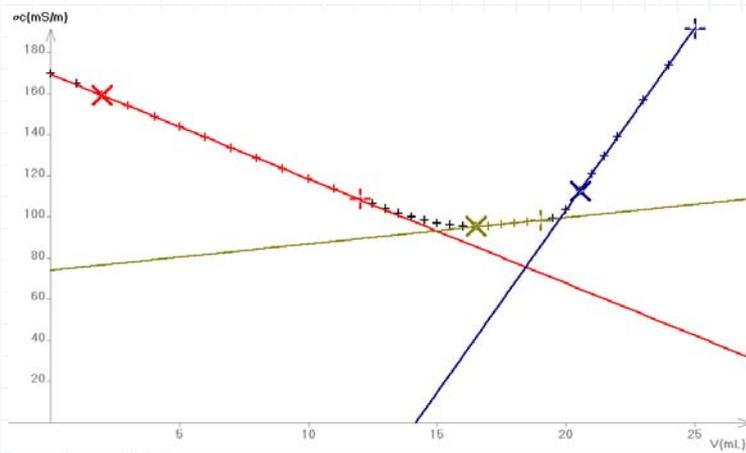
Interprétation semi-quantitative

$$\sigma = \sigma_{Na^+} + \sigma_{OH^-} + \sigma_{NH_4^+} + \sigma_{Cl^-} + \sigma_{H_3O^+}$$

Interprétation semi-quantitative



Exploitation des résultats



Résultats

La masse de destop introduite dans une fiole jaugée de 100mL est : $m = 3,848 \text{ g}$

Le dosage de 10,0mL de cette solution par une solution titrée d'acide chlorhydrique $C_A = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à :

$$V_{e1} = 14,99 \text{ mL} \quad V_{e2} = 19,79 \text{ mL}$$

Résultats

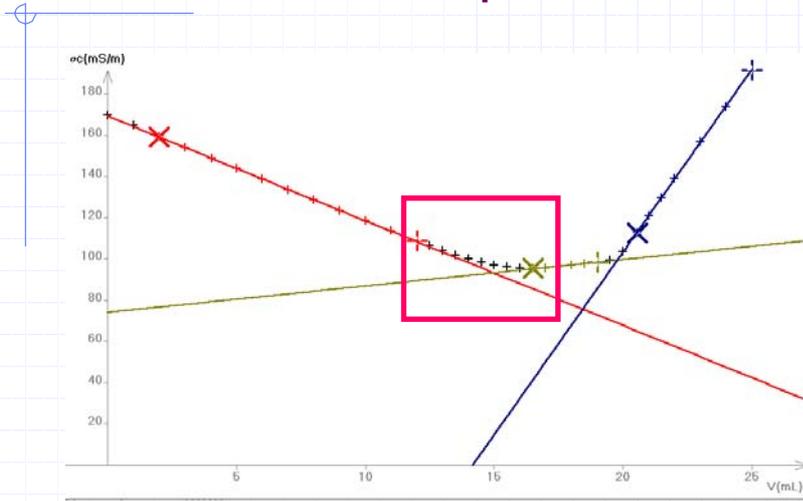
$$C_{NaOH} = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_{essai}} = \frac{0,100 \cdot 14,99}{10,0} = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\%_{\text{massique}} NaOH = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{fiole} \cdot M_{NaOH} \cdot 100}{m} = 15,6$$

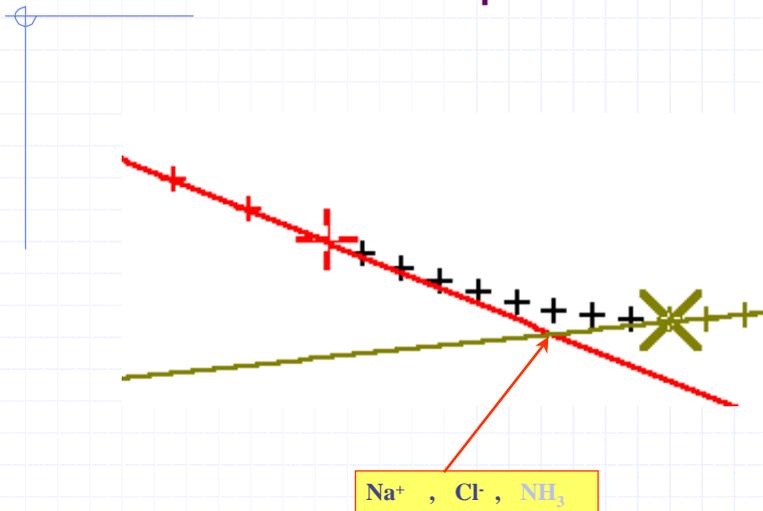
$$C_{NH_3} = \frac{C_A \cdot (V_{e2} - V_{e1})}{V_{essai}} = \frac{0,100 \cdot (19,79 - 14,99)}{10,0} = 0,049 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\%_{\text{massique}} NH_3 = \frac{C_{NH_3} \cdot V_{fiole} \cdot M_{NH_3} \cdot 100}{m} = 2,2$$

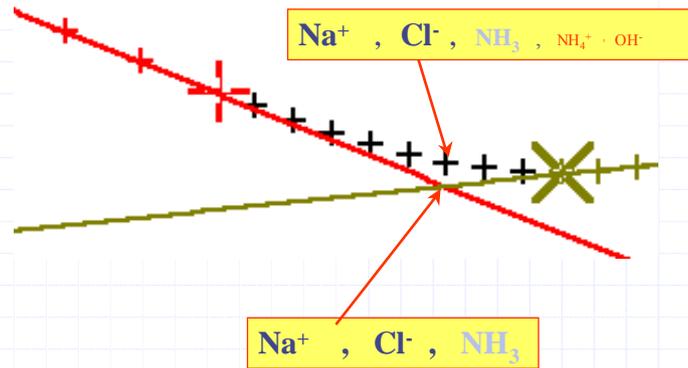
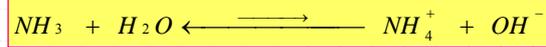
Remarques



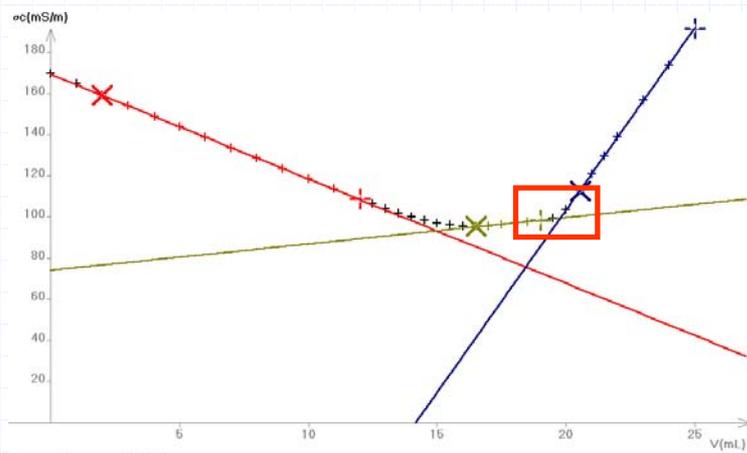
Remarques



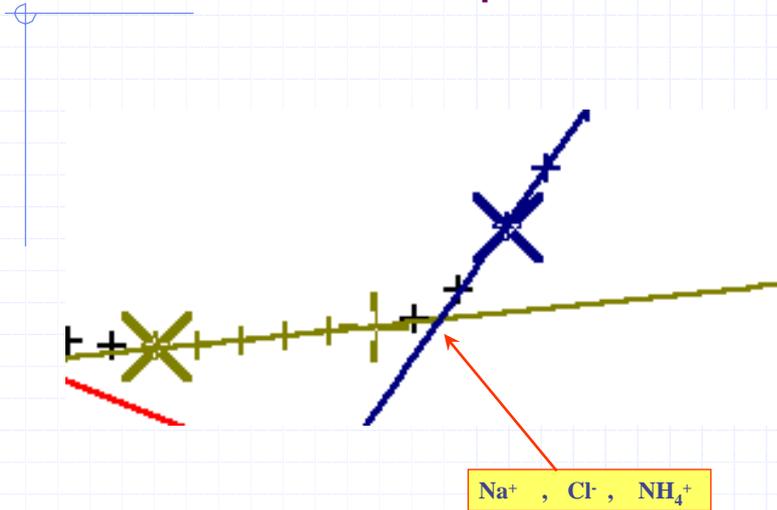
Remarques



Remarques



Remarques



Remarques

