
UNIVERSITÉ M. KHIDER DE BISKRA
 DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
 TP N° 4 - DOSAGE CONDUCTIMÉTRIQUE
 3^{ÈME} CHIMIE ANALYTIQUE

Le principal objectif de ce TP est la réalisation et la compréhension de toutes les étapes inhérentes à un dosage par conductimétrie. Cependant, avant d'exposer la partie expérimentale, on commencera dans un premier temps, par rappeler quelques notions élémentaires indispensables afin d'appréhender le principe des phénomènes électriques se produisant au sein des électrolytes.

1. Rappels théoriques

1.1 Conductivité molaire ionique

Sous l'effet d'un champ électrique, les ions d'un électrolyte se déplacent plus au moins facilement. Cette mobilité dépend, entre autre, de la taille de l'ion, de sa charge, de la température et du solvant utilisé. La conductivité de la solution s'écrit comme une somme des conductivités de chaque espèce ionique, soit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n |z_i| \times \lambda_i \times c_i \quad (1)$$

C'est la loi de Kohlrausch. La conductivité molaire ionique, λ_i ($S m^2/mol$) varie avec la température, le solvant considéré et la concentration de l'espèce ionique. Cela rend très difficile d'exploiter les résultats de la mesure. Toutefois, en travaillant avec des solutions diluées, λ_i est supposée peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie.

$$\lambda_i^0 = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \implies \sigma \approx \sum_{i=1}^n |z_i| \times \lambda_i^0 \times c_i \quad (2)$$

Avec, λ_i^0 est la conductivité molaire ionique à dilution infinie de l'espèce ionique. On remarque que, dans la loi de Kohlrausch, les concentrations sont exprimées en mol/m^3 et non en mol/L , comme habituellement. La conversion est toutefois simple, il suffit de savoir que $1 m^3 = 10^3 L$. Ainsi, on retiendra : $1 mol/L = 10^3 mol/m^3$ ou bien $1 mol/m^3 = 10^{-3} mol/L$ et retrouve ainsi la formule :

$$\sigma \approx 10^3 \sum_{i=1}^n |z_i| \times \lambda_i^0 \times c_i \quad (3)$$

Les valeurs de λ_i^0 sont tabulées, en voici quelques valeurs indiquées à $25 C^\circ$.

TABLE 1: Valeurs de λ_i^0 de quelques espèces ioniques à 25 C°

Cations	λ_i^0 (mSm ² /mol)	Anions	λ_i^0 (mSm ² /mol)
H_3O^+	34.98	OH^-	19.92
Na^+	5.01	Cl^-	7.63
NH_4^+	7.34	HSO_4^-	7.90
Ba^{2+}	6.36	CH_3COO^-	4.09
Li^+	3.87	$HC_2O_4^-$	7.42
K^+	7.35	$C_2O_4^{2-}$	4.00
Ca^{2+}	5.90	SO_4^{2-}	8.00

Le principe de base des mesures de conductivité consiste à imposer une tension constante (en *Volt*, au moyen d'un courant alternatif) aux bornes des deux plaques. Ensuite, le conductimètre mesure les variations de l'intensité du courant électrique (en Ampère) circulant entre les deux plaques et calcule ainsi la conductivité (voir le TP précédent). Pour illustrer ce propos, considérons une solution d'un électrolyte de formule générale $A_\alpha B_\beta$. Chaque ion est caractérisé par une conductivité molaire ionique λ_i , donnée en $S\ m^2/mol$, telle que



$$\sigma = \beta \lambda_A^0 [A^{+\beta}] + \alpha \lambda_B^0 [B^{-\alpha}] \quad (5)$$

On remarque que le nombre de charge, en valeur absolue, d'une espèce ionique se retrouve en facteur devant la conductivité de l'espèce ionique en question. Dans le cas d'un dosage, acido-basique par exemple, la conductivité de la solution en fonction du volume du réactif titrant prend la forme :

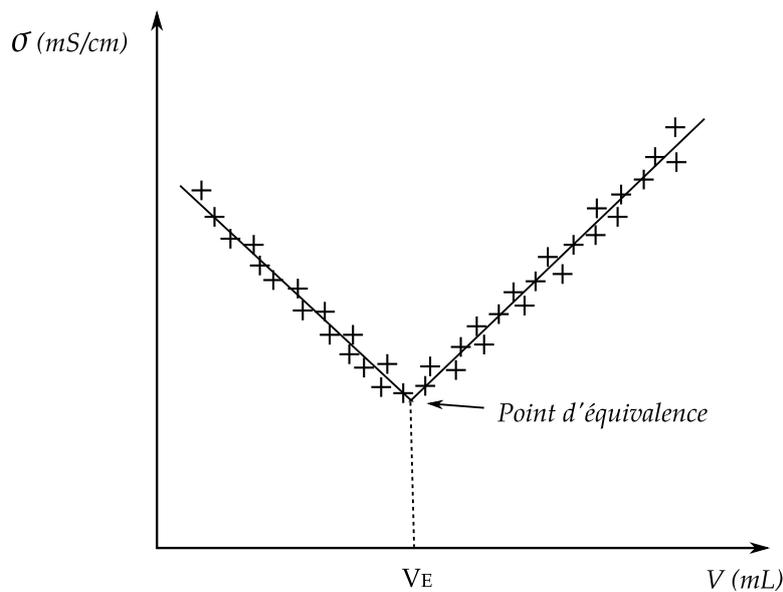


FIGURE 1: Allure de la conductivité en fonction du volume versé lors d'un dosage.

Le volume équivalent est estimé en relevant l'abscisse du point d'intersection (point de rupture de pente) des portions de droites. Expérimentalement, la linéarité de $\sigma = f(V)$ n'est pas toujours vérifiée, à cause notamment de la dilution de la solution titrée au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant. On corrige cet effet de dilution en prenant :

$$\sigma_{cor} = \sigma \times \frac{V + V_0}{V_0} \quad (6)$$

La grandeur σ_{cor} est qualifiée de conductivité corrigée du facteur de dilution.

2. Estimation des incertitudes

Soit Y une grandeur, physique ou chimique, fonction des grandeurs X_1, X_2, \dots, X_n : $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Les incertitudes ΔX_i commise sur chaque mesure X_i se propagent et affectent la grandeur Y suivant la relation :

$$\Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \times (\Delta X_i)^2} \quad (7)$$

Avec, ΔY est l'erreur absolue commise sur la grandeur Y et ΔX_i est l'erreur absolue commise sur la mesure X_i . Comme application de cette relation, considérant la formule du dosage $c_x = \frac{c_0 \times V_{eq}}{V}$. Dans ce cas la concentration inconnue c_x est une fonction s'écrivant comme $c_x = f(c_0, V_{eq}, V)$, il vient :

$$dc_x = \sqrt{\left(\frac{dc_x}{dc_0} \right)^2 \times (dc_0)^2 + \left(\frac{dc_x}{dV_{eq}} \right)^2 \times (dV_{eq})^2 + \left(\frac{dc_x}{dV} \right)^2 \times (dV)^2} \quad (8)$$

$$dc_x = \sqrt{\left(\frac{V_{eq}}{V} \right)^2 \times (dc_0)^2 + \left(\frac{c_0}{V} \right)^2 \times (dV_{eq})^2 + \left(\frac{-c_0 V_{eq}}{V^2} \right)^2 \times (dV)^2} \quad (9)$$

Ensuite on passe aux variations finies, cela se traduit par le remplacement des éléments différentiels par les incertitudes sur les grandeurs correspondantes. De plus, les incertitudes s'ajoutent, donc tous les signes négatifs redeviennent des signes positifs

$$\Delta c_x = \sqrt{\left(\frac{V_{eq}}{V} \right)^2 \times (\Delta c_0)^2 + \left(\frac{c_0}{V} \right)^2 \times (\Delta V_{eq})^2 + \left(\frac{c_0 V_{eq}}{V^2} \right)^2 \times (\Delta V)^2} \quad (10)$$

Avec Δc_0 est l'erreur commise sur la concentration de la solution titrante, ΔV_{eq} est l'erreur commise sur le volume équivalent et ΔV est l'erreur commise sur le volume de la solution titrée. Notons que ΔV_{eq} est estimée à partir :

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{lec})^2 + (\Delta V_{lec} + \Delta V_{bur} + \Delta V_g)^2} \quad (11)$$

Avec, ΔV_{lec} est l'erreur de lecture, estimée à partir de la moitié de la graduation (0.025 mL). ΔV_{bur} est l'incertitude liée à la burette (0.02 mL) et $\Delta V_g = 0.05$ mL (incertitude liée à la goutte). Ainsi, la grandeur c_x est déterminée avec une précision $c_x \pm$

Δc_x . Il existe une autre méthode d'évaluation des incertitudes, c'est la méthode de la différentielle logarithmique. En reprenant l'exemple précédent avec $c_x = \frac{c_0 \times V_{eq}}{V}$. On procèdera de la façon suivante : dans un premier temps on introduit le logarithme népérien

$$\log c_x = \log c_0 + \log V_{eq} - \log V \quad (12)$$

En différenciant et en passant aux variations finies ($d \rightarrow \Delta$), on aura :

$$\frac{\Delta c_x}{c_x} = \frac{\Delta c_0}{c_0} + \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} + \frac{\Delta V}{V} \quad (13)$$

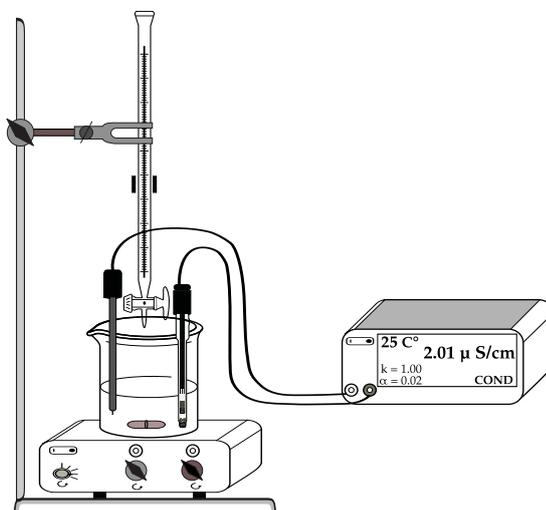
En terme d'incertitude absolue, cela donne :

$$\Delta c_x = c_x \times \left(\frac{\Delta c_0}{c_0} + \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} + \frac{\Delta V}{V} \right) \quad (14)$$

Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de majorer excessivement l'incertitude par rapport à la méthode générale décrite par l'équation (7).

3. Protocole expérimental

On se propose de réaliser un titrage par conductimétrie d'une solution de chlorure d'hydrogène ($V_0 = 50.00 \text{ mL}$) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 0.10 \pm 0,002 \text{ mol/L}$. On utilise une burette graduée en 0.1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL . Placer le bécher sur l'agitateur magnétique. Ensuite, introduire dans le becher : le barreau magnétique, la cellule conductimétrique, la sonde de température et l'électrode du pH-mètre. Disposer la burette en dessus de ce dispositif. Il faut faire en sorte que le barreau aimanté ne touche pas la cellule du conductimètre. Garder une agitation modérée afin de ne pas perturber le transport des ions entre les deux plaques de platine. Mettre en marche le conductimètre. Noter la valeur de la conductivité et celle du pH pour chaque millilitre de la soude ajouté.



Important : Pour chaque millilitre de soude ajouté, maintenez l'agitation afin d'homogénéiser la solution. Toutefois, l'agitation est cessée avant chaque mesure conductimétrique. Une fois la valeur affichée par le conductimètre stabilisée, notez la. Après chaque mesure, rincez la cellule conductimétrique à l'eau distillée et essuyez la **extérieurement** avec du papier absorbant. **Il est fortement déconseillé de toucher les plaques de platine au risque d'altérer le noir de platine.**

4. Compte-rendu de TP

Titre du TP		
Nom	Prénom	Groupe

1. Écrire la réaction de dosage.
2. Tracer la courbe du $pH = f(V)$ et celle de $\frac{dpH}{dV} = f(V)$ ou bien $\frac{pH_{i+1} - pH_i}{V_{i+1} - V_i} = f(V)$. Déterminer graphiquement le V_{eq} dans les deux cas.
3. Tracer sur le même graphique, les courbes de $\sigma = f(V)$ et de $\sigma_{cor} = f(V)$. Commenter l'allure des deux courbes. Déterminer graphiquement le V_{eq} .
4. Comparer le V_{eq} déterminé à partir de la courbe $pH = f(V)$ et celle de $\sigma_{cor} = f(V)$.
5. Donner une explication par rapport aux valeurs élevées des conductivités des ions oxonium (H_3O^+) et hydroxyde (HO^-).
6. Déterminer l'erreur absolue sur la concentration calculée à l'équivalence. Donner son intervalle de confiance.
7. Déterminer l'erreur relative sur la concentration calculée à l'équivalence.
8. Démontrer l'expression $\Delta pH = \frac{1}{2.3} \frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$.

Note : Les erreurs (relative et absolue) doivent être données avec deux chiffres significatifs