

---

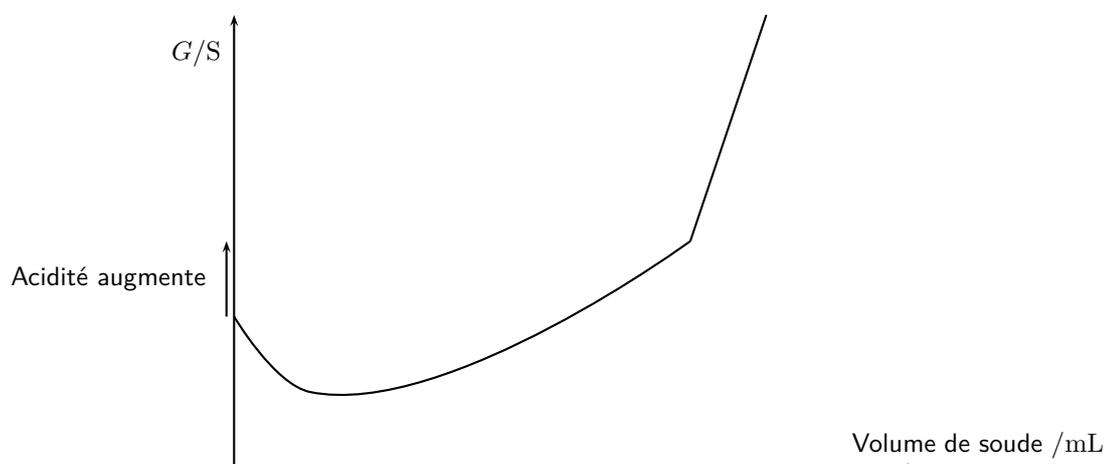
Chimie des solutions aqueuses  
au bac. pro.  
Modules HS2 et CME5  
Partie conductimétrie

---

François BINET

Stage du 29 Janvier 2013

Espèce	$\lambda_i$	Au début	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$H_3O^+$	34,98	↓↓↓↓↓↓	0 <sup>+</sup>	0 <sup>+</sup>
$A^-$		↔	↑	↑
$Na^+$	5,01	↑	↑	↑
$HO^-$	19,86	0 <sup>+</sup>	0 <sup>+</sup>	↑↑↑↑
$\sigma$		↓↓↓↓↓↓	↑↑	↑↑↑↑↑↑





# Table des matières

<b>1 Les programmes de chimie</b>	<b>5</b>
1.1 Thème : Transport	5
1.1.1 T3 : Comment protéger un véhicule contre la corrosion ?	5
1.1.2 T4 : Pourquoi éteindre ses phares quand le moteur est arrêté ?	5
1.2 Thème : Confort dans la maison et dans l'entreprise	5
1.2.1 CME4 : Comment chauffer ou se chauffer ?	5
1.2.2 CME5 : Peut-on concilier confort et développement durable ?	5
1.3 Thème : Hygiène et sécurité	6
1.3.1 HS2 : Les liquides d'usage courant : Que contiennent-ils et quels risques peuvent-ils présenter ?	6
1.3.2 HS5 : Quels sont les principaux constituants du lait ?	6
1.3.3 HS6 : Quels sont les rôles et les effets d'un détergent ?	7
<b>2 En théorie</b>	<b>9</b>
2.1 Chiffres significatifs	9
2.1.1 Décompte des chiffres significatifs	9
2.1.2 Erreurs courantes	9
2.1.3 Valeurs exactes	9
2.1.4 Précision et encadrement	9
2.1.5 Loi de multiplication	9
2.1.6 Loi d'addition	9
2.2 Grandeurs et unités	10
2.2.1 U.S.I.	10
2.2.2 Unités dérivées	10
2.2.3 Grandeurs de chimie utilisées aujourd'hui	11
2.3 Conductivités des ions	12
2.4 Couples acide/base	13
2.5 $pH$ des solutions aqueuses	14
2.5.1 Utilisation du $pK_e$	14
2.5.2 Acides et bases fortes dans l'eau	14
2.5.3 Acides moyennements forts à faibles	15
2.5.4 Calculs de $pH$	15
2.6 Titrages acide-base par conductimétrie	16
2.6.1 Titration acide-base	16
2.6.2 Titration par conductimétrie	16
<b>3 En pratique</b>	<b>19</b>
3.1 Sécurité	19
3.2 Manipulation de la verrerie	20
3.3 Les dosages conductimétriques	22
3.4 Test des ions et indicateurs colorés	23
3.4.1 Les indicateurs colorés	23
3.4.2 Identification des ions	23
<b>4 Travail à effectuer</b>	<b>25</b>
4.1 Journée du 29 Janvier	25
4.2 Journée n°2 (Mars-Avril)	27



## 1.1 Thème : Transport

### 1.1.1 T3 : Comment protéger un véhicule contre la corrosion ?

Cycle terminal Tronc commun

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Mettre en évidence expérimentalement l'influence de certains facteurs extérieurs sur la corrosion du fer. Identifier dans une réaction donnée un oxydant et un réducteur. Classer expérimentalement des couples rédox. Prévoir si une réaction est possible à partir d'une classification électrochimique. Écrire et équilibrer les demi-équations. Écrire le bilan de la réaction d'oxydoréduction.	Savoir que certains facteurs tels que l'eau, le dioxygène et le sel favorisent la corrosion. Savoir qu'un métal s'oxyde. Savoir qu'une réaction d'oxydoréduction est une réaction dans laquelle intervient un transfert d'électrons. Savoir qu'une oxydation est une perte d'électrons.	Observation et interprétation de l'expérience d'un clou plongé dans de l'eau de Javel. Action de l'eau de Javel sur un clou entouré de cuivre, de zinc, d'aluminium. Protection cathodique d'un métal. Protection à l'aide d'un inhibiteur, par anode sacrificielle, par dépôt électrolytique d'un métal (chromage, nickelage,...), par peinture, voile plastique. Passivation d'un métal par l'acide nitrique fumant

### 1.1.2 T4 : Pourquoi éteindre ses phares quand le moteur est arrêté ?

Cycle terminal Tronc commun

1. Quelle est la différence entre une pile et un accumulateur ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Réaliser une pile et mesurer la tension aux bornes de cette pile. Distinguer pile et accumulateur.	Connaître le principe d'une pile. Connaître le principe d'un accumulateur.	Fabrication d'une pile Daniell. Réalisation d'une pile au citron. Recherche historique sur Volta.

2. Comment recharger un accumulateur ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Mettre en évidence expérimentalement le rôle d'une diode dans un circuit. Réaliser le redressement d'un courant.	Savoir que : <ul style="list-style-type: none"> <li>un accumulateur se recharge à l'aide d'un courant continu ;</li> <li>le générateur qui charge l'accumulateur délivre une tension supérieure à celle-ci ;</li> <li>un alternateur fournit un courant alternatif ;</li> <li>le redressement permet de passer d'un courant électrique alternatif à un courant électrique continu.</li> </ul>	Étude d'oscillogrammes obtenus par un générateur à courant continu (pile, accumulateur) et à courant alternatif (alternateur de voiture). Vérification expérimentale de l'inversion du sens de courant lors de la charge et de la décharge d'un accumulateur. Réalisation expérimentale du redressement d'un courant par un pont de diodes. Étude documentaire concernant les différents types d'accumulateurs. Recherche documentaire sur les principes de production d'électricité dans un véhicule (cellule photovoltaïque, pile à combustible ...). Détermination de la durée de charge d'un accumulateur à l'aide de ses caractéristiques et de celles du chargeur.

## 1.2 Thème : Confort dans la maison et dans l'entreprise

### 1.2.1 CME4 : Comment chauffer ou se chauffer ?

Cycle terminal Tronc commun

3. Comment utiliser un gaz ou un liquide inflammable pour chauffer ou se chauffer ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Réaliser une expérience de combustion d'un hydrocarbure et identifier les produits de la combustion. Mettre en évidence que de l'énergie thermique est libérée par la combustion d'un hydrocarbure. Écrire et équilibrer l'équation d'une combustion d'un hydrocarbure.	Connaître les produits de la combustion complète ou incomplète d'un hydrocarbure dans le dioxygène. Savoir que la combustion d'un hydrocarbure libère de l'énergie.	Calcul de la masse ou du volume d'un réactif ou d'un produit dans une réaction chimique connaissant son équation. Mesure de l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée par la réaction de combustion d'un composé organique. Recherche documentaire : danger des combustions incomplètes, effets du monoxyde de carbone sur l'organisme humain, effet de serre. Recherche documentaire sur les chaudières à gaz, à fioul, à bois.

### 1.2.2 CME5 : Peut-on concilier confort et développement durable ?

Cycle terminal Tronc commun

2. Qu'est-ce qu'une pluie acide ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Mesurer le pH d'une solution. Calculer le pH d'une solution aqueuse. Déterminer le caractère acido-basique d'une solution dont le pH est connu. Titre une solution par un dosage acide/base.	Connaître la définition du pH d'une solution aqueuse : $pH = -\log[H_3O^+]$	Recherches documentaires sur le cycle de l'eau, sur les pluies acides. Dosage d'un produit domestique d'usage courant. Acidification de l'eau avec un gaz.

3. Pourquoi adoucir l'eau ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Mettre en évidence expérimentalement la présence d'ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ dans une solution aqueuse. Déterminer expérimentalement le degré hydrotimétrique d'une eau.	Connaître le mécanisme de formation d'un ion positif ou négatif. Savoir que les ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ sont responsables de la dureté d'une eau.	Recherche documentaire sur le rôle d'une résine échangeuse d'ions.

4. Les matières plastiques peuvent-elles être recyclées ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Identifier expérimentalement différentes matières plastiques, à partir d'échantillons et d'un protocole d'identification. Reconnaître les matières plastiques recyclables.	Connaître les principales familles de matières plastiques.	Inventaire des matières plastiques existant dans la maison et l'entreprise (objets de la vie courante, machine-outil, ...). Recherche documentaire sur le recyclage des matières plastiques. Test de flottaison, de Belstein, du pH, réaction aux solvants ...

## 1.3 Thème : Hygiène et sécurité

### 1.3.1 HS2 : Les liquides d'usage courant : Que contiennent-ils et quels risques peuvent-ils présenter ?

Seconde professionnelle

1. Quelles précautions faut-il prendre quand on utilise des liquides d'usage courant ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Lire et exploiter les informations données sur l'étiquette d'un produit chimique de laboratoire ou d'usage domestique (pictogrammes, composition ...). Identifier les règles et dispositifs de sécurité adéquats à mettre en œuvre.	Savoir que les pictogrammes et la lecture de l'étiquette d'un produit chimique renseignent sur les risques encourus et sur les moyens de s'en prévenir, sous forme de phrases de risque et de phrases de sécurité.	Lecture et interprétation d'étiquettes de produits chimiques ou d'usage courant. Prévention des risques liés à l'association de produits chimiques.

2. Comment établir la composition d'un liquide d'usage courant ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Réaliser une manipulation ou une expérience après avoir recensé les risques encourus et les moyens à mettre en œuvre. Identifier expérimentalement des ions en solution aqueuse. Mettre en évidence la présence d'eau et de dioxyde de carbone en solution. Réaliser une dilution et préparer une solution de concentration donnée. Reconnaître expérimentalement le caractère acide ou basique ou neutre d'une solution. Réaliser un dosage acide-base. Réaliser une chromatographie sur couche mince. Partant de la constitution d'un liquide et en utilisant la classification périodique des éléments : <ul style="list-style-type: none"> <li>représenter un atome, un ion, une molécule par le modèle de Lewis ;</li> <li>prévoir la composition d'une molécule ou d'un ion ;</li> <li>écrire les formules brutes de quelques ions et les nommer.</li> </ul> Écrire l'équation d'une réaction chimique. Calculer une masse molaire moléculaire. Déterminer la concentration molaire ou massique d'une espèce chimique présente dans une solution en utilisant les relations $n = \frac{m}{M}$ , $c = \frac{m}{V}$ , $c = \frac{n}{V}$	Reconnaître et nommer le matériel et la verrerie de laboratoire employés lors des manipulations. Connaître la composition de l'atome et savoir qu'il est électriquement neutre. Savoir que la classification périodique des éléments renseigne sur la structure de l'atome. Connaître la règle de l'octet. Savoir qu'un ion est chargé positivement ou négativement. Savoir qu'une molécule est un assemblage d'atomes réunis par des liaisons covalentes et qu'elle est électriquement neutre. Savoir qu'une solution peut contenir des molécules, des ions. Connaître la formule brute de l'eau et du dioxyde de carbone. Savoir que l'acidité d'une solution aqueuse est caractérisée par la concentration en ions $\text{H}^+$ . Savoir qu'une solution acide a un pH inférieur à 7 et qu'une solution basique a un pH supérieur à 7. Savoir qu'au cours d'une réaction chimique les éléments, la quantité de matière et les charges se conservent.	Identification expérimentale de quelques espèces chimiques présentes dans des liquides d'usage courant, dans une eau minérale, un vinaigre, un soda, un jus de fruit... : <ul style="list-style-type: none"> <li>identification par précipitation des ions contenus dans une eau minérale,</li> <li>identification des glucides contenus dans une boisson (chromatographie sur couche mince...)</li> </ul> Préparation de solutions aqueuses de concentration donnée à partir d'un solide ou par dilution. Réalisation de dosages : <ul style="list-style-type: none"> <li>permettant de déterminer la dureté d'une eau ou sa concentration en ions hydrogénéocarbonates ou en ions chlorures ;</li> <li>acido-basiques (par colorimétrie, par pH-métrie ou par conductimétrie).</li> </ul> Purification ou traitement d'une solution impropre à la consommation. Extraction d'arômes, de colorants (hydro distillation, extraction par solvant, décantation ...).

### 1.3.2 HS5 : Quels sont les principaux constituants du lait ?

Cycle terminal Spécialité

1. Comment identifier quelques constituants du lait ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Identifier expérimentalement les groupes fonctionnels des composés organiques présents dans le lait. Traduire le nom d'une molécule en formule brute et/ou développée et réciproquement (on se limitera à 5 carbones). Écrire la formule développée ou semi développée d'un alcool, d'un dérivé carbonyle, d'un acide carboxylique à partir de sa formule brute.	Savoir que dans un composé organique : <ul style="list-style-type: none"> <li>le groupement alcool est <math>-\text{OH}</math></li> <li>le groupement cétone est <math>\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \text{R} \end{array}</math></li> <li>le groupement aldéhyde est <math>\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}</math></li> <li>le groupement acide carboxylique est <math>\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}</math></li> </ul>	Identification de quelques espèces chimiques présentes dans le lait (eau, glucides, lipides, protéines, vitamines, ions minéraux) à partir de la lecture d'étiquette et expérimentalement. Réalisation d'une chromatographie sur couche mince et exploitation du chromatogramme obtenu. Identification expérimentale des fonctions cétone et aldéhyde par le test à la 2,4-DNPH et le test à la liqueur de Fehling (protocole donné). Représentation de molécules à l'aide de modèles moléculaires. Etude de quelques groupes caractéristiques en chimie organique : à partir des molécules rencontrées dans le lait, présenter les principaux groupes caractéristiques présents (alcools, dérivés carbonyles (aldéhyde, cétone), acides carboxyliques) dans les molécules telles que le lactose, l'acide lactique, le glucose, le galactose. Réalisation du dosage de l'acide lactique contenu dans le lait (degré Dornic, fraîcheur du lait).

2. Comment peut-on aromatiser un laitage, un yaourt ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Reconnaître, dans la formule d'une espèce chimique organique, les groupes caractéristiques : $-\text{OH}$ , $-\text{CO}_2\text{H}$ , $-\text{CO}_2\text{R}$ . Écrire l'équation des réactions d'estérification. Retrouver, à partir de la formule semi développée d'un ester, les formules semi développées de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. Écrire les formules brutes, semi développées et développées de ces composés. Nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum.	Savoir identifier et nommer les symboles de danger figurant sur les emballages de produits. Savoir que les réactifs d'une réaction d'estérification sont un acide carboxylique et un alcool.	Réalisation de la synthèse d'arôme en respectant les règles de sécurité (exemple : arôme de synthèse à la banane (éthanoate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle)).

### 1.3.3 HS6 : Quels sont les rôles et les effets d'un détergent ?

#### Cycle terminal Spécialité

##### 1. Comment fabrique-t-on un détergent ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : $-\text{OH}$ , $-\text{CO}_2\text{H}$ , $-\text{CO}_2\text{R}$ . Écrire les formules brutes, semi développées et développées de ces composés. Écrire l'équation d'une réaction d'hydrolyse, de la réaction de saponification des esters gras.	Savoir identifier et nommer les symboles de danger figurant sur les emballages de produits. Savoir que : <ul style="list-style-type: none"> <li>les réactifs d'une réaction d'estérification sont un acide carboxylique et un alcool ;</li> <li>les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre.</li> </ul>	Activité documentaire sur l'histoire de l'industrie des détergents et du savon. Etude du procédé de fabrication d'une lessive ou d'un savon. Réalisation d'une saponification en respectant les règles de sécurité.

##### 2. Quel est le rôle d'un détergent ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Schématiser une molécule tensio-active avec sa partie hydrophobe et sa partie hydrophile Décrire succinctement l'action d'un détergent sur une salissure.	Savoir que : <ul style="list-style-type: none"> <li>tout liquide possède une tension superficielle ;</li> <li>un détergent contient des composés tensioactifs qui améliorent les propriétés de lavage de l'eau ;</li> <li>les agents tensioactifs sont constitués d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe.</li> </ul>	Etude de la composition des détergents : <ul style="list-style-type: none"> <li>les agents tensioactifs,</li> <li>les polyphosphates,</li> <li>les agents de blanchiment,</li> <li>les enzymes,</li> <li>les azurants optiques....</li> </ul> Etude du phénomène de capillarité. Mise en évidence expérimentale de la tension superficielle de différents liquides (eau, eau salée, liquide vaisselle, liquide lessive, huile...) Expériences permettant de dégager les conditions optimales d'utilisation d'un détergent en faisant varier différents paramètres (dureté de l'eau, eau salée, eau acide, usage d'anticalcaire...) Mise en évidence expérimentale du principe d'action d'un détergent (pouvoir mouillant, pouvoir émulsifiant, pouvoir dispersant, pouvoir moussant).

##### 3. Quelles précautions faut-il prendre lors de l'usage des détergents ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Mettre en œuvre les procédures et consignes de sécurité établies. Réaliser expérimentalement une dilution.	Savoir identifier et nommer les symboles de danger figurant sur les emballages de produits.	Fabrication d'un savon (suivi d'un protocole, respect de consignes de sécurité) Etude documentaire : La pollution par les agents tensioactifs (mode d'action, remèdes : les stations d'épuration, les nouveaux tensioactifs de synthèse rapidement biodégradables (chaîne linéaire)). Etude du rôle des poly phosphates, pollution engendrée par leur utilisation (prolifération d'algues et de phytoplancton ; nuisances : déséquilibre écologique, potabilisation difficile; remèdes : stations d'épuration, nouveaux produits à base de zéolite). Utilisation de matériaux biodégradables.

##### 4. Comment peut-on parfumer un détergent ?

Capacités	Connaissances	Exemples d'activités
Reconnaître, dans la formule d'une espèce chimique organique, les groupes caractéristiques : $-\text{OH}$ , $-\text{CO}_2\text{H}$ , $-\text{CO}_2\text{R}$ . Écrire l'équation d'une réaction d'estérification. Retrouver, à partir de la formule semi développée d'un ester, les formules semi développées de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. Écrire les formules brutes, semi développées et développées de ces composés. Nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum. Écrire l'équation d'une réaction d'estérification.	Savoir identifier et nommer les symboles de danger figurant sur les emballages de produits. Savoir que : <ul style="list-style-type: none"> <li>les réactifs d'une réaction d'estérification sont un acide carboxylique et un alcool ;</li> <li>les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre.</li> </ul>	Réalisation de réactions d'estérification et d'hydrolyse.



## 2.1 Chiffres significatifs

Si l'on dit que l'on doit "prélever 2 mL avec une pipette jaugée" alors autant prendre n'importe quel récipient gradué!... Ce paragraphe explique pourquoi il faut faire attention à l'écriture des chiffres significatifs dans l'écriture de nos protocoles.

On nomme chiffres significatifs les valeurs physiques qui ont un sens pour la grandeur physique mesurée et qui renseignent sur cette grandeur. La difficulté consiste à évaluer au départ le nombre de chiffre que l'on peut considérer comme significatifs. Une fois ce travail fait, il convient de ne pas donner aux calculs que l'on fait plus de chiffres significatifs qu'il n'y en avaient au départ.

### 2.1.1 Décompte des chiffres significatifs

1 **023,45** possède 6 chiffres significatifs.

1 **023,00** possède 6 chiffres significatifs.

0,001 **23** possède 3 chiffres significatifs.

et les exemples suivant indiquent en gras le nombre de chiffres significatifs : 0,000 **12** ; 0,0**12 0** ; **12,3**·10<sup>5</sup> ; **12,30**·10<sup>5</sup> ; **1 230 000** ; **1 230 000,00**.

On remarquera donc :

- Écrire **12,3**·10<sup>5</sup> n'est pas équivalent en physique à écrire **1 230 000**
- que les zéros situés à gauche ne comptent pas.
- que tous les zéros situés à droite comptent sans exception.

### 2.1.2 Erreurs courantes

1 Faraday est obtenu par le produit charge élémentaire × nombre d'Avogadro. Il est égal à **96,5**·10<sup>3</sup> C car seuls trois chiffres sont significatifs et non les cinq chiffres de **96500** C.

La vitesse de la lumière lorsqu'elle est donnée par sa valeur approximée doit être écrite **3**·10<sup>8</sup> m/s et non **300 000 000** m/s.

### 2.1.3 Valeurs exactes

Ce sont des valeurs où le nombre de chiffres significatifs peut être considéré comme infini.

- La durée du jour est de 24 heures : **24** est une valeur exacte et **24,000 000 000 000 000** est la même valeur physique.
- La vitesse de la lumière dans le vide est la valeur exacte **c=299 792 458** m/s.

### 2.1.4 Précision et encadrement

1 **234,5** avec ses 5 chiffres significatifs est une valeur plus précise que 0,0**12 3** avec ses 3 chiffres significatifs et l'on voit donc que la précision n'est pas liée au nombre de chiffres après la virgule mais bien au nombre de chiffres significatifs.

Si l'on dit que l'on doit "prélever 2 mL avec une pipette jaugée" alors autant prendre n'importe quel récipient gradué!. En effet cela suppose que la prise de volume qui ne possède qu'un seul chiffre significatif sera comprise entre 1 et 3 mL! Avec de la verrerie jaugée on écrira sans trop d'exagération **2,00** mL ou encore **20,0** mL.

Un instrument de mesure électronique indiquant la valeur de **12,3** mV a 3 chiffres significatifs et donc une valeur comprise entre 12,2 et 12,4 mV. Cela n'a donc pas de sens de dire qu'il y a un demi digit d'erreur si l'on reporte la valeur 12,3 mV, car cette affirmation suppose alors 4 chiffres significatifs et une valeur comprise entre 12,25 et 12,35 mV. On écrira alors  $U = 12,30 \pm 0,05$  mV.

### 2.1.5 Loi de multiplication

Lors d'une multiplication ou d'une division, le résultat possède autant de chiffres significatifs que la valeur qui en possède le moins.

$$123,4 \times 5,000\ 0 = 617,0; \quad 123,4 \times 5,0 = 6,2 \cdot 10^2$$

On notera dans ces exemples la nécessité des puissances de dix ou des préfixes des unités.

$$\frac{123,40}{5,000\ 0 \cdot 10^3} = 0,024680; \quad \frac{123,40}{5,00 \cdot 10^3} = 0,0247; \quad \frac{123,40}{5 \cdot 10^3} = 0,02$$

### 2.1.6 Loi d'addition

Pour la recherche du nombre de chiffres significatifs d'une addition ou d'une soustraction, il faut préalablement factoriser à la même puissance de dix puis conserver dans le résultat autant de chiffres significatifs après la virgule que la valeur qui en possède le moins.

$$123,45 + 0,123 = 123,57$$

$$12,3 \cdot 10^6 + 1,2345 \cdot 10^4 = (12,3 + 0,012345) \cdot 10^6 = 12,3 \cdot 10^6$$

$$12\ 300\ 000 - 1,2345 \cdot 10^4 = (12,300\ 000 - 0,012\ 345) \cdot 10^6 = 12,287\ 66 \cdot 10^6$$

## 2.2 Grandeurs et unités

Ce paragraphe rappelle les sept unités du système international et ses unités dérivées. On peut ensuite définir les grandeurs utiles en chimie des solutions aqueuses.

### 2.2.1 Unités fondamentales du système international

- Le **mètre** est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de  $\frac{1}{299\,792\,458}$  de seconde.
- Le **kilogramme** est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme.
- La **seconde** est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.
- L'**ampère** est l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à  $2 \times 10^{-7}$  newton par mètre de longueur.
- Le **kelvin**, unité de température thermodynamique, est la fraction  $\frac{1}{273,16}$  de la température thermodynamique du point triple de l'eau.
- La **mole** est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.
- La **candela** est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence  $540 \times 10^{12}$  hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est  $\frac{1}{683}$  watt par stéradian.

### 2.2.2 Unités dérivées

Grandeur dérivée	Nom de l'unité	Symbole de l'unité	Unité SI	Autre expression
Charge électrique	coulomb	C	s · A	
Tension	volt	V	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A} \cdot \text{s}^3}$	$\frac{\text{W}}{\text{A}}$
Capacité électrique	Farad	F	$\frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^4}{\text{kg} \cdot \text{m}^2}$	$\frac{\text{C}}{\text{V}}$
Résistance électrique	ohm	$\Omega$	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}$	$\frac{\text{V}}{\text{A}}$
Conductance électrique	siemens	S	$\frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^3}{\text{kg} \cdot \text{m}^2}$	$\frac{\text{A}}{\text{V}}$
Température	degré Celsius	°C	K	

### 2.2.3 Grandeurs de chimie utilisées aujourd'hui

#### Molarité

Molarité en mol/l : Une solution molaire est notée 1 M et est de concentration  $C = 1 \text{ mol/l}$

#### Molalité

Molalité en mol/kg : La molalité d'une solution est utilisée dans les cas où la précision est nécessaire et où la solution doit être indépendante de la température. En effet le volume de la solution varie avec la température. En conductimétrie on utilisera des solutions de molalité connues pour déterminer la constante de cellule.

#### Normalité

Normalité en eq/l : Une solution normale est notée 1 N et est de concentration 1 eq/l. L'équivalent considéré dépend de la nature de la solution. L'acide sulfurique est un diacide capable de libérer deux protons ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ), l'équivalent considéré est alors le proton. Une solution molaire 1 M d'acide sulfurique libère deux moles de proton par litre de solution et est donc une solution 2 N. Inversement une solution normale (1 N) d'acide sulfurique est donc une solution à 0,5 mol/l.

#### Conductivité $\sigma$

Conductivité d'une solution ionique  $\sigma$  en S/m : La conductivité d'une solution est une grandeur caractéristique d'une solution.

#### Conductance $G$

Conductance  $G$  en Siemens : La conductance est la valeur mesurée par la cellule de conductimétrie. Elle est convertie par nos logiciels d'E.S.A.O. en utilisant la constante de cellule

$$k = \frac{L}{S} \quad (2.1)$$

selon la relation

$$\sigma = k \cdot G \quad (2.2)$$

#### Conductivité molaire $\lambda$

Conductivité molaire ionique  $\lambda$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  : C'est la conductivité d'une solution aqueuse molaire « fictive » ne contenant que l'ion considéré. (On la trouve parfois notée en majuscule :  $\Lambda$ )

#### Activité $a$ et coefficient d'activité $\gamma$

Dans les relations fondamentales de thermochimie, il est nécessaire de prendre en compte l'activité  $|A|$  grandeur sans dimension plutôt que la concentration molaire  $[A]$  d'un composé A :

$$|A| = \gamma[A] \quad (2.3)$$

où  $\gamma$  est le coefficient d'activité. Ce coefficient d'activité vaut 1 si l'on peut négliger les forces d'interactions entre ions dans la solution.

#### Force ionique $I$

S'il existe des interactions entre ions, la mobilité de ceux-ci est réduite ainsi que leur conductivité. La théorie de Debye-Hückel permet de modéliser ces interactions.

L'expression de la force ionique est

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (2.4)$$

où  $z_i$  est la valence de l'ion et  $C_i$  sa molarité,

ce qui permet de calculer les coefficients d'activités où 2 cas se distinguent

$$I < 0,02 : -\log \gamma_i = 0,504 z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.5)$$

$$0,02 < I < 0,2 : -\log \gamma_i = \frac{0,504 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.6)$$

## 2.3 Conductivités des ions

Ce paragraphe donne la conductivité des ions que l'on pourra être amené à utiliser dans nos T.P. et en profite pour rappeler la nomenclature des ions usuels et d'ions moins courants.

Entre parenthèses figurent les conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  exprimée en  $1 \text{ u} = 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$

### Cations

$\text{NH}_4^+$ : ion ammonium (7,35 u)	$\text{HONH}_3^+$ : ion hydroxylammonium	$\text{PH}_4^+$ : ion phosphonium
$\text{NO}^+$ : ion nitrosyle	$\text{NO}_2^+$ : ion nityle	$\text{H}_3\text{O}_{aq}^+$ : ion hydronium ( <b>34,98 u</b> )
$\text{Ag}^+$ : ion argent (6,19 u)	$\text{Na}^+$ : ion sodium (5,01 u)	$\text{H}_3\text{O}^+$ : ion oxonium
$\text{K}^+$ : ion potassium (7,348 u)	$\text{Mg}^{2+}$ : ion magnésium (5,31 u)	$\text{Ca}^{2+}$ : ion calcium (11,89 u)
$\text{Mn}^{2+}$ : ion manganèse (5,35 u)	$\text{Fe}^{2+}$ : ion fer II (5,4 u)	$\text{Fe}^{3+}$ : ion fer III (6,8 u)
$\text{Cu}^+$ : ion cuivre I	$\text{Cu}^{2+}$ : ion cuivre II (5,36 u)	$\text{Zn}^{2+}$ : ion zinc II (5,28 u)
$\text{Al}^{3+}$ : ion aluminium III (6,1 u)	$\text{Cr}^{3+}$ : ion chrome III (6,7 u)	

Plus le cation est ionisé, meilleur est sa conductivité

### Anions

#### Monoatomiques (en -ure)

$\text{H}^-$ : ion hydrure
$\text{D}^-$ : ion deuterure
$\text{Cl}^-$ : ion chlorure (7,63 u)
$\text{F}^-$ : ion fluorure (5,54 u)
$\text{S}^{2-}$ : ion sulfure
$\text{N}^{3-}$ : ion nitruide
$\text{C}^{4-}$ : ion carbure
$\text{O}^{2-}$ : ion oxyde

#### Polyatomiques (en yde ou ide)

$\text{HO}^-$ : ion hydroxyde ( <b>19,86 u</b> )
$\text{O}_2^{2-}$ : ion peroxyde
$\text{O}_2^-$ : ion hyperoxyde
$\text{O}_3^-$ : ion ozonide

#### Polyatomiques (en -ure)

$\text{S}_2^{2-}$ : ion sulfure
$\text{I}_3^-$ : ion triiodure
$\text{HF}_2^-$ : ion hydrogénéodifluorure
$\text{HS}^-$ : ion hydrogènesulfure
$\text{NH}_2^-$ : ion amidure
$\text{NH}^{2-}$ : ion imidure
$\text{N}_3^-$ : ion azoture
$\text{CN}^-$ : ion cyanure
$\text{C}_2^{2-}$ : ion acétylure

#### Polyatomiques (en -ate ou -ite)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ : ion dichromate	$\text{CO}_3^{2-}$ : ion carbonate (6,93 u)	$\text{HCO}_3^-$ : ion hydrogénéocarbonate (4,45 u)
$\text{PO}_4^{3-}$ : ion phosphate (6,9 u)	$\text{HPO}_4^{2-}$ : ion hydrogénéophosphate (3,3 u)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : ion dihydrogénéophosphate (3,3 u)
$\text{OCN}^-$ : ion cyanate	$\text{ONC}^-$ : ion isocyanate	$\text{ClO}_4^-$ : ion perchlorate (6,73 u)
$\text{ClO}_3^-$ : ion chlorate (6,46 u)	$\text{ClO}_2^-$ : ion chlorite	$\text{ClO}^-$ : ion hypochlorite
$\text{NO}_3^-$ : ion nitrate (7,142 u)	$\text{NO}_2^-$ : ion nitrite	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ : ion tetrathionate
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ : ion peroxodisulfate	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ : ion dithionate	$\text{SO}_5^{2-}$ : ion peroxomonosulfate
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ : ion thiosulfate (8,5 u)	$\text{SO}_4^{2-}$ : ion sulfate (8,0 u)	$\text{SO}_3^{2-}$ : ion sulfite
$\text{CrO}_4^{2-}$ : ion chromate (8,5 u)	$\text{MnO}_4^-$ : ion permanganate (6,13 u)	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ : ion ethanoate (4,09 u)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : ion oxalate (7,4 u)		

La conductivité  $\lambda_i$  (ou  $\Lambda_i$ ) d'un ion est liée à la mobilité  $\mu$  d'un ion par la relation simple utilisant la constante de Faraday  $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C}$  :

$$\lambda_i = F \cdot \mu_i \quad (2.7)$$

### Loi de Kohlrausch

On retiendra que la conductivité d'une solution ionique s'obtient avec :

$$\sigma = \sum_i z_i \lambda_i C_i \quad (2.8)$$

où :

- $\sigma$  : conductivité de la solution en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
- $z_i$  : valence de l'ion (grandeur sans unité)
- $\lambda_i$  : Conductivité molaire ionique en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $C_i$  : molarité de l'ion considéré en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

ATTENTION : Dans certains ouvrages c'est le produit  $z_i \lambda_i$  qui est donné dans les tables et est appelé conductivité molaire. La loi est alors notée  $\sigma = \sum \lambda_i C_i$

Exemple : Soit une solution de  $\text{MgCl}_2$  à  $[\text{MgCl}_2] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

On a la dissociation  $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$  et donc :

- Valence des ions : 2 pour  $\text{Mg}^{2+}$  et 1 pour  $\text{Cl}^-$ ,
- Conductivité molaire ionique :  $\lambda_{\text{Mg}^{2+}} = 5,31 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  soit  $[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $[\text{Cl}^-] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\sigma = z_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \lambda_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] + z_{\text{Cl}^-} \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 5,31 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 + 1 \cdot 7,63 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0$$

$$\sigma = 26 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

## 2.4 Couples acide/base

Ce paragraphe donne les constantes d'équilibre de couples acide/base que l'on pourra rencontrer. Le  $pK_a$  est donné à 25°C.

Composé	Formule ou couleurs	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$
Acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,7			
Acide carbonique	$\text{CO}_2$	6,4	10,3		
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	<b>-3,7</b>			
Acide citrique	$  \begin{array}{c}  \text{COOH} \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{C} \\  \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  $	3,1	4,8	6,4	
EDTA	$  \begin{array}{c}  \text{HOOCH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\  \text{HOOCH}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOH}  \end{array}  $	2,0	2,7	6,2	10,3
Acide nitrique	$\text{HNO}_3$	<b>-1,8</b>			
Acide oxalique	$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \quad \quad \text{OH} \\  \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{C} \text{---} \text{C} \\  \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{HO} \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $	1,3	4,3		
Acide phosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_4$	2,1	7,2	12,4	
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>-4,0</b>	1,9		
Ammoniac	$\text{NH}_3$	9,2			
Noir ériochrome T	Rose pale-Bleu-Rouge orangé	1,2	6,3	11,6	
Bleu de thymol	Rouge-Jaune-Bleu	2,0	8,8		
Jaune de méthyl	Rouge-Jaune	3,5			
Héliantine	Rouge-Jaune	3,7			
Bleu de bromophénol	Jaune-Bleu	4,0			
Rouge de méthyl	Rouge-Jaune	5,2			
Rouge de bromophénol	Jaune-Rouge	6,0			
Bleu de bromothymol	Jaune-Bleu	6,8			
Rouge de pnénol	Jaune-Rouge	7,2			
Phénolphtaléïne	Incolore-Rose	8,0-9,9			
Thymolphtaléïne	Incolore-Bleu	9,8			
Jaune d'alizarine	Jaune-Violet	11,0			

### constante d'acidité $K_a$

Dans l'équilibre :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$ , on définit la constante d'équilibre  $K = \frac{|\text{A}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+|}{|\text{AH}| \cdot |\text{H}_2\text{O}|}$ , où AH désigne l'acide et  $\text{A}^-$  désigne sa base conjuguée. L'activité de l'eau peut être considérée comme invariable et on définit alors la constante d'activité :

$$K_a = \frac{|\text{A}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+|}{|\text{AH}|} = \frac{|\text{base}| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+|}{|\text{acide}|} \quad (2.9)$$

### constante de basicité $K_b$

Si l'on considère l'équilibre de dissociation de la base B :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^-$  on peut alors définir la constante d'équilibre :

$$K_b = \frac{|\text{BH}^+| \cdot |\text{HO}_{\text{aq}}^-|}{|\text{B}|} \quad (2.10)$$

### constante de dissociation $K_d$ et produit ionique de l'eau $K_e$

L'eau se dissocie selon l'équilibre  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^-$  et on définit alors la constante de dissociation

$$K_d = \frac{|\text{HO}_{\text{aq}}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+|}{|\text{H}_2\text{O}|^2} \quad (2.11)$$

et le produit ionique de l'eau :

$$K_e = |\text{HO}_{\text{aq}}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| \quad (2.12)$$

## 2.5 $pH$ des solutions aqueuses

Ce paragraphe a pour objet de donner quelques bases du calcul des  $pH$  mais est loin d'être complet, il cherche surtout à préciser ce que l'on entend par acide faible, moyennement fort et fort.

### potentiel Hydrogène $pH$

Le potentiel Hydrogène  $pH$  est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de l'activité du proton solvaté :

$$pH = -\log |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| \quad (2.13)$$

$$|\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| = 10^{-pH} \quad (2.14)$$

$$(2.15)$$

De la même manière, on peut définir des potentiels d'activité ou de constante d'équilibre, on a ainsi :

$$pOH = -\log |\text{HO}_{\text{aq}}^-| \quad (2.16)$$

$$pK_a = -\log K_a \quad (2.17)$$

$$pK_e = -\log K_e \quad (2.18)$$

$$pK_d = -\log K_d \quad (2.19)$$

### 2.5.1 Utilisation du $pK_e$

- Dans l'eau pure on a la dissociation :



et à 25°C on a  $|\text{HO}_{\text{aq}}^-| = |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| = 10^{-7}$  et donc

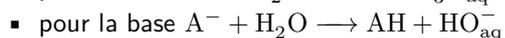
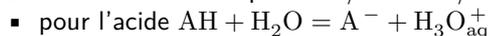
$$K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14. \quad (2.20)$$

- Le  $pH$  des solutions aqueuses est donc forcément compris entre 0 et  $pK_e$ . On a :

$$pK_e = pH + pOH \quad (2.21)$$

- Si on considère le couple acide/base  $\text{AH}/\text{A}^-$  on peut écrire :



et écrire

- $K_a = \frac{|\text{A}^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+|}{|\text{AH}|}$

- $K_b = \frac{|\text{AH}| \cdot |\text{HO}_{\text{aq}}^-|}{|\text{A}^-|}$

et écrire :

$$K_a \times K_b = K_e \quad (2.22)$$

$$pK_e = pK_a + pK_b \quad (2.23)$$

- Comme pour toute constante d'équilibre, on peut utiliser la relation de Van't Hoff pour connaître la valeur de la constante d'équilibre à d'autres températures :  $\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$  où  $\Delta_r H^0$  est l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de l'eau qui vaut 55,8 kJ · mol<sup>-1</sup>. En intégrant entre 298 K et la température  $T$  exprimée en Kelvin on obtient :  $pH = pK_e - pOH$

$$pK_e = \frac{2915}{T} + 4,22 \quad (2.24)$$

### 2.5.2 Acides et bases fortes dans l'eau

Un acide est fort si son  $pK_a$  est inférieur à 0, cela signifie qu'il est totalement dissocié dans l'eau :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+$  et  $C_A = |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| = |\text{A}^-|$  d'où  $pH = -\log |\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+| = -\log C_A$

$$pH = pC_A \quad (2.25)$$

Une base est forte si son  $pK_a$  est supérieur à 14, cela signifie qu'elle est totalement dissociée dans l'eau :  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}_{\text{aq}}^-$  et  $C_B = |\text{HO}_{\text{aq}}^-| = |\text{BH}^+|$  en utilisant l'équation 2.21 on obtient  $pH = pK_e - pOH$  soit en utilisant d'après 2.17 :

$$pH = pK_e - pC_B = pK_e + \log C_B \quad (2.26)$$

### 2.5.3 Acides moyennements forts à faibles

Dans l'équilibre de dissociation de l'acide on a :  $AH + H_2O = A^- + H_3O_{aq}^+$

On peut définir un coefficient de dissociation  $\alpha$  comme le rapport de la quantité dissociée à la quantité introduite :

$$\alpha = \frac{|A^-|}{|AH| + |A^-|} \quad (2.27)$$

On a aussi :

$$|H_3O_{aq}^+| = |A^-| \quad (2.28)$$

$$C_A = |AH| + |A^-| \quad (2.29)$$

et donc

$$|H_3O_{aq}^+| = |A^-| = \alpha \cdot C_A \quad (2.30)$$

$$|AH| = (1 - \alpha) \cdot C_A \quad (2.31)$$

et on retiendra :

$$\frac{K_a}{C_a} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2.32)$$

À partir de cela, on va définir la différence entre les potentiels  $pC_a - pK_a$  et selon la valeur obtenue on classera :

- $pC_a - pK_a < -1,83$  : l'acide sera considéré comme faible et on aura :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_a) \quad (2.33)$$

- $0,83 > pC_a - pK_a > -1,83$  : l'acide sera considéré comme moyennement fort et on aura à résoudre l'équation

$$|H_3O_{aq}^+|^2 + K_a |H_3O_{aq}^+| - K_a C_a = 0 \quad (2.34)$$

- $pC_a - pK_a > 0,83$  : l'acide sera considéré comme fort et on aura :

$$pH = pC_a \quad (2.35)$$

On pourra faire de même avec les bases en substituant  $pK_a$  par  $pK_b$  et  $pC_a$  par  $pC_b$ .

### 2.5.4 Calculs de pH

Pour calculer le pH de solutions on utilisera les expressions de  $K_a$ (2.9) et de  $K_e$ (2.12) et aussi les équations issues de :

- la conservation de la matière du type :

$$C_a + C_b = |AH| + |A^-| \quad (2.36)$$

- l'électroneutralité de la solution du type :

$$|H_3O_{aq}^+| + |Na^+| = |A^-| + |HO^-| \quad (2.37)$$

- et éventuellement que la réaction de dissociation du sel d'acide considéré soit totale car le cation formé est un acide de force nulle.

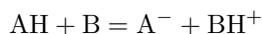
## 2.6 Titrages acide-base par conductimétrie

Les titrages par conductimétrie peuvent être utilisés pour tous les types de réactions chimiques. Dans le cadre du programme de bac. pro., seuls les titrages acide-base sont requis, c'est pourquoi on ne traitera que les titrages acide-base.

### 2.6.1 Titrage acide-base

Un titrage acide-base consiste à déterminer le titre d'un acide par une base ou inversement.

L'équation du titrage s'écrit :



et la constante de cet équilibre :

$$K = \frac{|\text{A}^-| \cdot |\text{BH}^+|}{|\text{AH}| \cdot |\text{B}|} \quad (2.38)$$

que l'on peut définir en fonction des constantes d'acidité des deux entités concernées 2.9 :

$$K = \frac{K_{a_{\text{AH}}}}{K_{a_{\text{B}}}} \quad (2.39)$$

ou encore :

$$pK = pK_{a_{\text{AH}}} - pK_{a_{\text{B}}} \quad (2.40)$$

#### Quantitativité du titrage

Pour que la réaction de titrage soit acceptable, il faut que d'une part la réaction soit **quasiment totale**. La quantitativité de la réaction est suffisante quand :

$$pK_{a_{\text{AH}}} - pK_{a_{\text{B}}} \geq 4,6 \quad (2.41)$$

et d'autre part que la réaction soit **univoque** et cinétiquement **rapide** ce qui est généralement le cas des réactions acide-base usuelles.

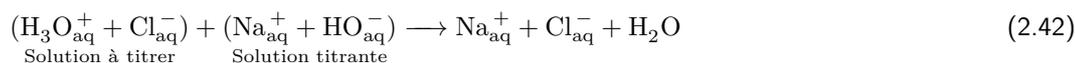
### 2.6.2 Titrage par conductimétrie

Les titrages conductimétriques sont des titrages où l'on mesure la variation de conductance de la solution titrée par ajout d'une solution titrante. La conductivité varie linéairement avec la concentration des ions. Cette linéarité est un avantage certain dans la facilité de compréhension de la réaction de dosage, comparativement aux dosages pH-métriques où la variation logarithmique de la mesure rend la compréhension plus difficile. Plus la rupture de pente entre avant et après l'équivalence est importante, meilleur sera le titrage. Cette rupture de pente entre les droites de conductance est dépendante de :

- la variation de **mobilité** des ions présents au cours de la réaction,
- la variation du nombre de **charge** au cours de la réaction.

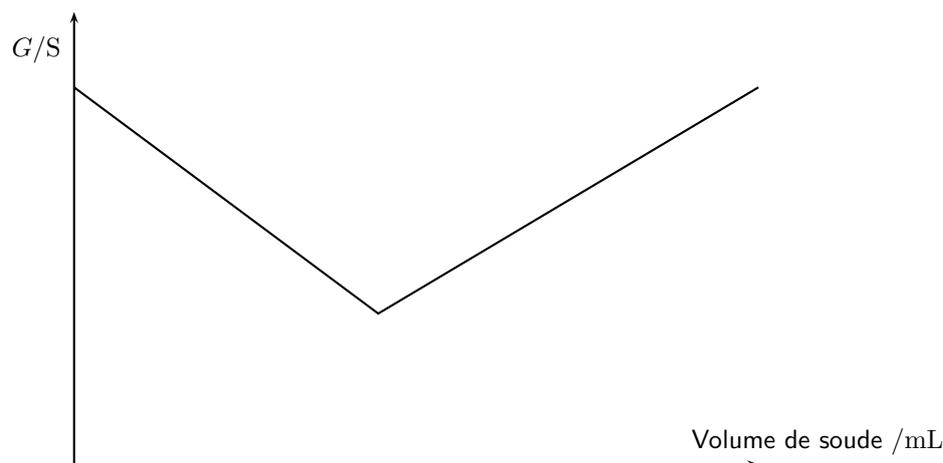
#### Dosage d'un acide fort par la soude

Le cas le plus simple est le dosage de l'acide chlorhydrique par la soude :



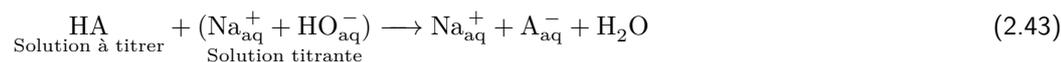
On peut expliciter les variations de conductivité de la solution grâce au tableau et on obtiendra une courbe de dosage du type de la figure ci-après.

Espèce	$\lambda_i$	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,98	↓↓↓↓↓↓	$0^+$
$\text{Cl}^-$	7,63	↔	↔
$\text{Na}^+$	5,01	↑	↑
$\text{HO}^-$	19,86	$0^+$	↑↑↑↑
$\sigma$		↓↓↓↓↓↓	↑↑↑↑



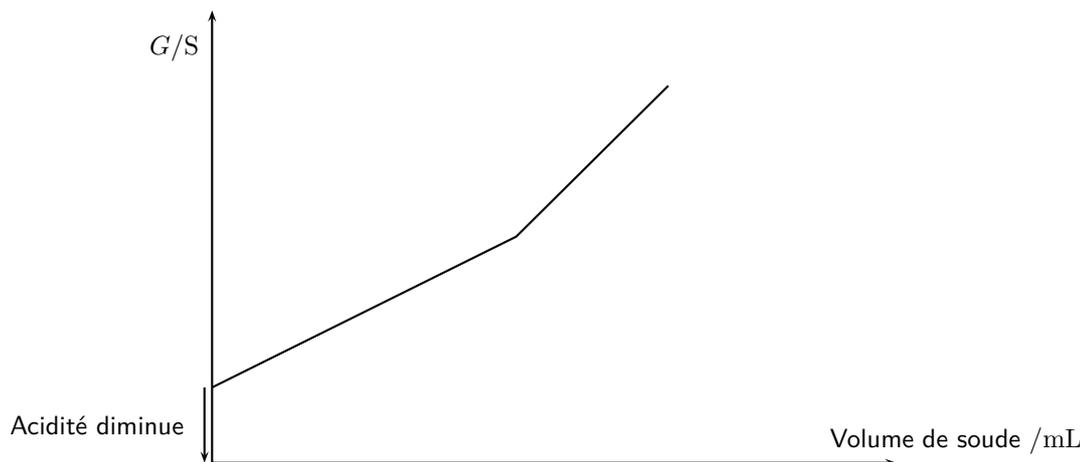
**Dosage d'un acide faible par la soude**

Dosage par la soude d'un acide noté HA où  $A^-$  est l'anion associé. HA étant faible, il est peu dissocié.



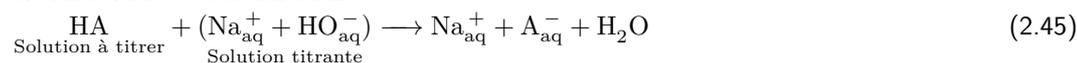
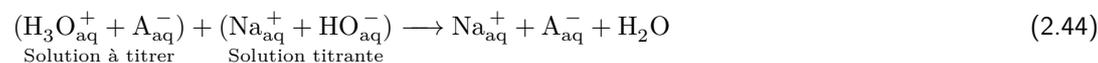
On peut expliciter les variations de conductivité de la solution grace au tableau et on obtiendra une courbe de dosage du type de la figure ci-après. On remarquera que la variation de pente dans ce cas n'est pas très visible. À  $V_B = 0$  la droite donne la conductance de l'acide, plus il est faible plus l'acide sera peu dissocié et plus la conductance tendra vers 0.

Espèce	$\lambda_i$	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$A^-$		↑	↑
$\text{Na}^+$	5,01	↑	↑
$\text{HO}^-$	19,86	0 <sup>+</sup>	↑↑↑↑
$\sigma$		↑↑	↑↑↑↑↑↑

**Dosage d'un acide moyennement fort par la soude**

Dosage par la soude d'un acide noté HA où  $A^-$  est l'anion associé. HA étant moyennement fort, il est notablement dissocié.

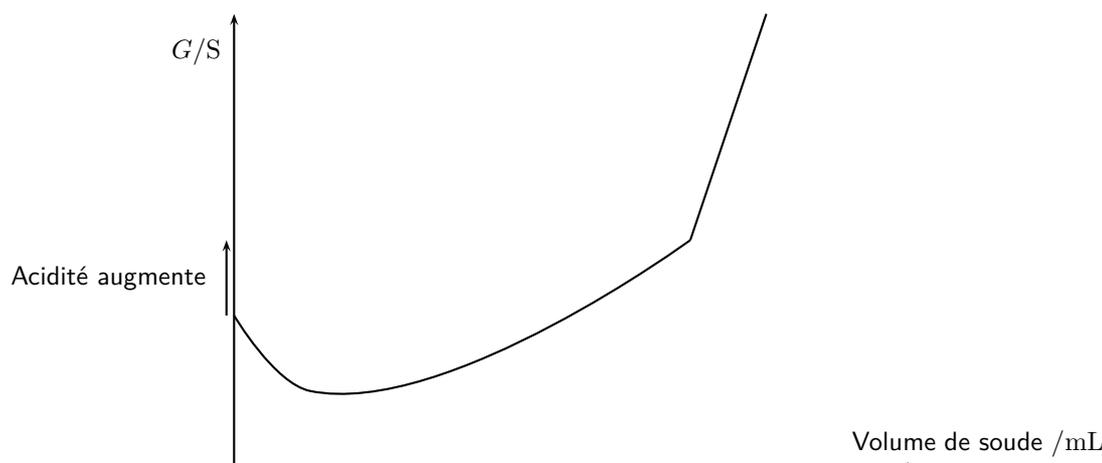
On peut désormais considérer qu'il y a en réalité deux réactions :



(2.46)

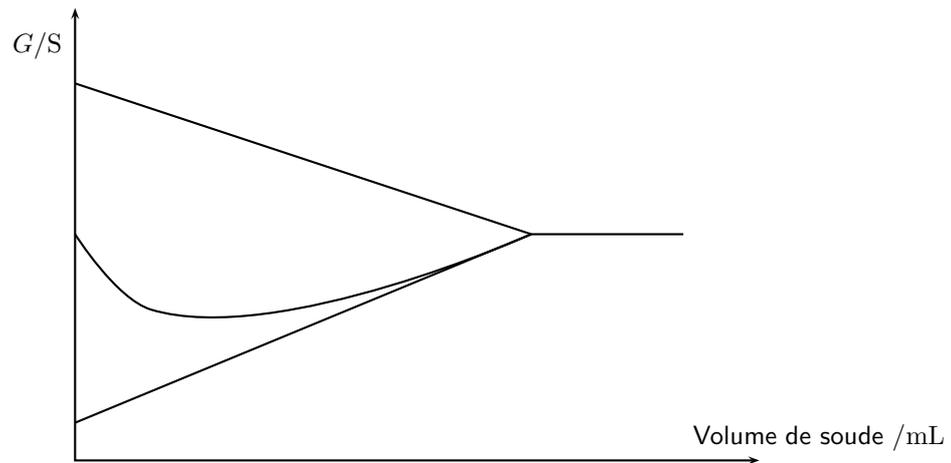
On peut expliciter les variations de conductivité de la solution grace a un tableau plus complexe et on obtiendra une courbe de dosage ci-après.

Espèce	$\lambda_i$	Au début	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,98	↓↓↓↓↓↓	0 <sup>+</sup>	0 <sup>+</sup>
$A^-$		↔	↑	↑
$\text{Na}^+$	5,01	↑	↑	↑
$\text{HO}^-$	19,86	0 <sup>+</sup>	0 <sup>+</sup>	↑↑↑↑
$\sigma$		↓↓↓↓↓↓	↑↑	↑↑↑↑↑↑



**Dosage d'un acide par l'ammoniaque**

Dans le cas du dosage par l'ammoniaque on retrouve les trois cas précédents à la grande différence que dans le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3$  n'est pas chargé comparativement à  $\text{HO}^-$  qui l'était fortement et on obtiendra des courbes de dosage du même type que ci-après. On remarquera que la rupture de pente dans le cas des acides faibles est meilleure et rend l'équivalence plus facile à déterminer.



## 3.1 Sécurité

Dans ce paragraphe sont rappelées les consignes à donner aux élèves pour les manipulations.

### Matériel et consignes de sécurité

- Tenue : Port obligatoire d'une blouse en coton et de lunettes de protection. Le port des lentilles est vivement déconseillé. La blouse doit être boutonnée, les cheveux attachés. Utilisation de gants appropriés si la manipulation le nécessite.
- Hygiène : Interdiction de boire et de manger. Interdiction de fumer. Interdiction de pipeter à la bouche. Obligation de se laver les mains en fin de séance.
- Rangement :
  - Au début du TP : Pas de paillasse encombrées. Les deux issues de la salle de TP sont accessibles et non fermées à clé pendant le TP. Tous les flacons sont étiquetés (nom, concentration, pictogramme, ...).
  - Pendant le TP : Vous manipulez debout, les chaises et les cartables correctement rangés. Lors de chaque transvasement, écrire le nom du produit sur le récipient. Fermer systématiquement tous les flacons après usage. La disposition du matériel sur la paillasse doit être faite pour empêcher tout risque de chute.
  - Après le TP : Ne pas verser dans le flacon une solution transvasée ailleurs ou le reste d'une pipette. Les résidus de la manipulation seront traités selon le cas : neutralisation, flacon de stockage ... . Aucun récipient contenant une solution inconnue ne doit rester sur la paillasse. La paillasse doit être propre.

### Que faire en cas de problème ?

- Accident électrique : Couper ou faire couper le courant, ne pas toucher la victime empêcher d'autres personnes de s'en approcher, les brûlures électriques sont toujours des brûlures graves.
- Atmosphère toxique sans protection respiratoire : Évacuer la zone polluée, ne pas tenter de sortir la victime si elle se trouve à plus de trois mètres de l'issue, interdire l'entrée dans le local de toute personne non équipée, ne pas agir seul, si possible aérer la pièce.
- Cas de feu sur une personne : Empêcher celle-ci de courir, la plaquer au sol et étouffer les flammes avec une couverture ou l'équivalent, ne pas oublier de se protéger les mains et autres parties du corps, ne pas utiliser un extincteur.
- Plaies : Appliquer des compresses stériles et faire accompagner l'élève à l'infirmerie.
- Brûlures : Toutes les brûlures sont des plaies, refroidir la surface brûlée avec de l'eau à température ambiante pendant au moins 15-20 minutes (risques d'hypothermie avec de l'eau trop froide), ne pas intervenir sur la blessure (ne pas percer la cloque), ne pas retirer les vêtements qui collent à la peau, faire accompagner l'élève à l'infirmerie, toute brûlure de taille supérieure à la moitié de la paume de la main est classée grave et on doit alerter les secours médicalisés.
- Brûlures chimiques : Dans tous les cas respecter scrupuleusement les consignes ci-après :
  - Éviter de répandre le produit, ne pas chercher à neutraliser le produit, avertir ou faire avertir le personnel médical ou de secours dès que le simple accompagnement à l'infirmerie entraîne un doute de votre part.
  - Yeux : lavage immédiat et prolongé (15 à 20 min) à l'eau courante, sans chercher à enlever les lentilles.
  - Peau : ôter les vêtements souillés sauf ceux qui collent à la peau, lavage à grande eau prolongé (15 à 20 min).
  - Inhalation : Mettre la victime en position semi assise en cas de difficultés respiratoires.
  - Ingestion : Ne pas faire vomir, ne pas donner à boire.

## 3.2 Manipulation de la verrerie

Dans ce paragraphe, il est tenté de mettre par écrit les précautions et le mode opératoire pour utiliser correctement le matériel.

### Utilisation de la pipette

1. Saisir la pipette par le haut pour l'insérer dans le dispositif de pipetage et éviter ainsi de s'entailler le poignet en cassant la pipette.
2. Prélever à l'aide du dispositif une quantité suffisante de solution pour rincer la pipette presque horizontale par un mouvement de rotation. Attention à ne pas mettre de solution dans le dispositif de pipetage. Vider la solution dans le récipient de récupération.
3. Avec la main gauche saisir le bécher incliné et maintenir la pipette contre la paroi avec l'index.
4. Avec la main droite faire les manipulations d'aspiration en maintenant la pipette parfaitement verticale, le trait de jauge exactement à hauteur d'oeil. La pipette est plongée dans la solution à pipeter. On prélève 3-4 cm au dessus du trait de jauge.
5. On sort la pipette de la solution en la maintenant contre la paroi du bécher. Et on fait descendre régulièrement le liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque atteigne le trait de jauge.
6. En tenant bien le dispositif d'aspiration et le haut de la pipette, changer de bécher.
7. Vider la pipette en maintenant celle-ci contre la paroi pour réaliser une descente régulière du liquide. Si la pipette comporte deux traits il faut mettre l'oeil au niveau du second trait et si elle n'en comporte qu'un seul il ne faut pas chercher à vider l'infime partie restant en bas du tube.

### Utilisation de la burette

1. Rincer la burette à l'eau distillée puis avec la solution utilisée. On réalisera plusieurs tours de robinet en évitant de le dévisser.
2. Remplir la burette avec la solution et vider de la solution en ouvrant totalement le robinet pour faire partir la bulle qui se forme sous le robinet.
3. Remplir la burette à 1 cm au dessus du zéro puis vider lentement mais à rythme régulier la solution pour que le bas du ménisque coïncide avec le trait du zéro. L'oeil est toujours placé à la hauteur du trait à atteindre.
4. Remplacer l'eren de produits usagés par le bécher de la solution à doser.

### Réalisation d'un dosage pH-métrique

Le dispositif doit toujours permettre une bonne agitation (agitateur magnétique) sans endommager les dispositifs de mesures (pH-mètre). On réalise généralement dans un premier temps un dosage rapide pour déterminer le volume équivalent correspondant au changement de pH, de couleur. Puis on réalise un dosage précis en prenant des relevés rapprochés autour du volume équivalent. À l'approche du volume équivalent la précision doit être à la goutte près. Le regard doit être porté principalement sur le dispositif de mesure ou sur la solution à doser. La solution à doser est généralement diluée avec une quantité d'eau distillée qui n'a pas besoin d'être précise (utilisation de verrerie graduée). Cela permet à l'électrode d'être bien immergée malgré l'agitation.

### Dispositif conductimétrique

La cellule de conductimétrie mesure la conductance de la solution dans un espace restreint situé entre deux électrodes de nature variable. La cellule peut avoir été souillée dans une précédente mesure, il est donc nécessaire de la rincer correctement à l'eau distillée voir de la nettoyer mécaniquement auparavant. Une fois nettoyée à l'eau distillée, il faut la rincer avec la solution à mesurer. Lors du dosage elle est disposée au fond du bécher mais sans le toucher pour éviter des effets de bord qui peuvent nuire aux mesures. Il est évident que mobilité et conductivité allant de pair, lors de la mesure il ne doit pas y avoir de mouvement de la solution et donc pas d'agitation. On a vu que les constantes d'équilibre et de dissociation variaient avec la température, lors d'une mesure précise de la conductimétrie de la solution, il faut éviter de chauffer le bécher avec sa main à force de le tenir.

### Réalisation d'un dosage conductimétrique

Le dispositif doit permettre une bonne agitation (agitateur magnétique) sans endommager la sonde conductimétrique. L'agitation qui fonctionne pendant la descente de burette et jusqu'à stabilisation de la conductance est stoppée pour la mesure puis remise en route dès que la mesure a été réalisée. Contrairement au dosage pH-métrique, l'équivalence n'est pas aussi importante. Le volume de solution à doser doit être suffisamment important pour que la sonde « trempe » complètement dans la solution. On peut prélever un volume important de solution à titrer en utilisant une fiole jaugée. Après avoir versé le contenu de la fiole dans le bécher du dosage, l'eau distillée de rinçage de la fiole sera elle aussi versée dans le bécher de dosage.

**Rinçage**

- Verrerie :
  - Avant utilisation : -1- Eau distillée. -2- Solution à utiliser.
  - Après utilisation : -1- Eau du robinet. -2- Eau distillée. (-3-éventuellement solution séchante ou air comprimé) L'utilisation de papier absorbant ou de chiffons est généralement déconseillée.
- Électrodes de pH :
  - Avant utilisation : -1- Rinçage à l'eau distillée. -2- Séchage délicat avec du papier absorbant.
  - Après utilisation : -1- Eau distillée. -2- Retour dans le liquide de stockage.

**Utilisation d'un bec à gaz**

1. La pince est fixée sur le haut du tube pour éviter de la brûler.
2. Le tube est chauffé sur la flamme la plus chaude (bleu plus foncé)
3. On ne chauffe pas le bas du tube mais la partie haute du liquide car l'ébullition peut être dangereuse et la convection naturelle assure le chauffage de l'ensemble du liquide.
4. On dirige le tube vers une zone non dangereuse (paroi) et non vers une personne.

**Mise en solution dans la verrerie jaugée**

1. Pesée d'un solide
2. Dilution dans la fiole
3. Niveau d'eau parfaitement ajusté au trait de jauge

### 3.3 Les dosages conductimétriques

- La conductivité d'une solution dépend aussi de la concentration, donc lors d'un dosage il faudra rendre la dilution par la solution titrante négligeable. Deux choix s'offrent à nous :
  - La solution titrante est environ vingt fois plus concentrée que la concentration supposée de la solution à titrer, mais le volume titrant équivalent sera vingt fois plus faible que le volume à doser.
  - Le graphique de la conductance doit être corrigée pour tenir compte de la dilution selon :

$$G_{\text{corrigée}} = G \cdot \frac{V_0 + V}{V_0} \quad (3.1)$$

où  $V_0$  est le volume initiale de solution à titrer et  $V$  est le volume de solution titrante.

- La cellule de conductimétrie mesure la conductance en Siemens, tandis que la conductivité en Siemens par mètre est la grandeur intrinsèque qui nous intéresse. L'affichage dans le logiciel des sondes Jeulin est en Siemens par mètre donc la conversion est réalisée automatiquement. Ces sondes possèdent en leur sein un capteur de température de type CTN qui leur permet d'être compensées en température. Pour les titrages, l'étalonnage de la sonde n'est pas nécessaire puisque c'est la variation de conductivité qui nous intéresse.
- En utilisant de l'eau distillée décarbonée, et une sonde calibrée, on peut « vérifier » le  $pK_e$  de l'eau et justifier la valeur 7 et 14. En effet, avec l'équation du  $K_e$  (2.12) et de sa variation en fonction de la température (2.24), on peut exprimer la concentration en mol/L :

$$[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] = [\text{HO}_{\text{aq}}^-] = 10^{-\left(\frac{2915}{T} + 4,22\right)} \quad (3.2)$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+} [\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] + \lambda_{\text{HO}_{\text{aq}}^-} [\text{HO}_{\text{aq}}^-]) \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

Cette manipulation doit être traitée avec une rigueur critique en terme de métrologie et d'erreurs de mesure.

## 3.4 Test des ions et indicateurs colorés

### 3.4.1 Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des acides ou des bases organique dont les deux formes sont de couleurs différentes.

La teinte intermédiaire obtenue au  $pK_a$  est appelée teinte sensible.

L'adjonction de l'indicateur modifie donc le  $pH$  de la solution à doser, c'est pourquoi on en mettra toujours le minimum. En conductimétrie où l'on peut être amené à doser des solutions très peu concentrée, il peut être contre productif d'ajouter un indicateur pour voir le changement de teinte à l'équivalence!

La zone de virage d'un indicateur pH-métrique correspond à la zone où  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ . Pour qu'un indicateur puisse être utilisé dans un dosage pH-métrique, il faut que lorsque l'avancement de la réaction augmente de 1% de part et d'autre de l'équivalence, le changement de pH soit au moins de deux unités et que le  $pK_a$  de l'indicateur soit proche du  $pH$  à l'équivalence.

### 3.4.2 Identification des ions

Ion à tester	Solution utilisée	Réactif utilisé	Résultats
$\text{Cu}^{2+}$	Solution de sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre est toxique	$\text{HO}^-$ : On utilise de la soude non concentrée 0.1M ou 1M	Précipité bleu d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{Fe}^{2+}$	Solution de sulfate de fer II fraîchement préparée car s'altère rapidement ou solution de sel de Mohr $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^-$ : On utilise de la soude non concentrée 0.1M ou 1M	Précipité vert d'hydroxyde de fer II $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $pK_s = 15,5$ . Il s'oxyde à l'air devient noir et marron rouille
$\text{Fe}^{3+}$	Solution de sulfate de fer III, la solution de chlorure de fer III est nocive.	$\text{HO}^-$ : On utilise de la soude non concentrée 0.1M ou 1M	Précipité brun rouille d'hydroxyde de fer III $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $pK_s = 39,0$
$\text{Zn}^{2+}$	Solution de sulfate de zinc	$\text{HO}^-$ : On utilise de la soude non concentrée 0.1M	Précipité blanc d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Attention un excès de soude redissout le précipité. $pK_s = 16,4$
$\text{Al}^{3+}$	Solution de sulfate d'aluminium	$\text{HO}^-$ : On utilise de la soude non concentrée 0.1M	Précipité blanc d'hydroxyde d'Aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se redissout dans un excès et qui noircit à la lumière.
$\text{Cl}^-$	Solution de chlorure de sodium	$\text{Ag}^+$ : Solution de nitrate d'argent. Cette solution est chère et doit donc être diluée si nécessaire à l'eau distillée	Précipité blanc qui noircit à la lumière $\text{AgCl}$ $pK_s = 10,0$
$\text{SO}_4^{2-}$	Solution de sulfate de sodium	$\text{Ba}^{2+}$ : Solution de chlorure de baryum puis acide chlorhydrique 1M	Précipité blanc de sulfate de baryum $\text{BaSO}_4$ qui se redissout par ajout d'acide chlorhydrique. $pK_s = 10,0$
$\text{PO}_4^{3-}$	Solution de phosphate	$\text{Ag}^+$ : Solution de nitrate d'argent. Cette solution est chère et doit donc être diluée si nécessaire à l'eau distillée	Précipité jaune de phosphate d'argent $\text{Ag}_3\text{PO}_4$







## 4.2 Journée n°2 (Mars-Avril)

Cette journée est prévue pour revenir sur ces notions mais en l'adaptant à nos élèves. Pour cela nous vous demandons d'apporter soit :

- le cours rédigé que vous avez utilisé en HS2 ou CME5 et utilisant partiellement ou totalement les notions vues ici,
- une trame de séquence telle que vous le feriez portant sur ces manipulations,
- un C.C.F. de CAP,BEP ou BAC.

Dans tous les cas, l'intérêt étant de pouvoir porter ensemble un regard critique sur ce que chacun aura réalisé, il sera plus intéressant pour vous de proposer ce qui vous pose le plus problème !