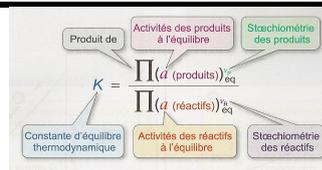


DETERMINATION D'UNE CONSTANTE D'EQUILIBRE CHIMIQUE PAR CONDUCTIMETRIE



OBJECTIFS

- ✓ Déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau
- ✓ Montrer l'invariance de la constante d'équilibre vis à vis des concentrations initiales
- ✓ Mesurer des conductivités
- ✓ Faire des dilutions

MATERIEL

- ✓ Conductimètre et sonde conductimétrique
- ✓ Verrerie usuelle (cf annexe 2)

1. PRINCIPE DE LA CONDUCTIMETRIE

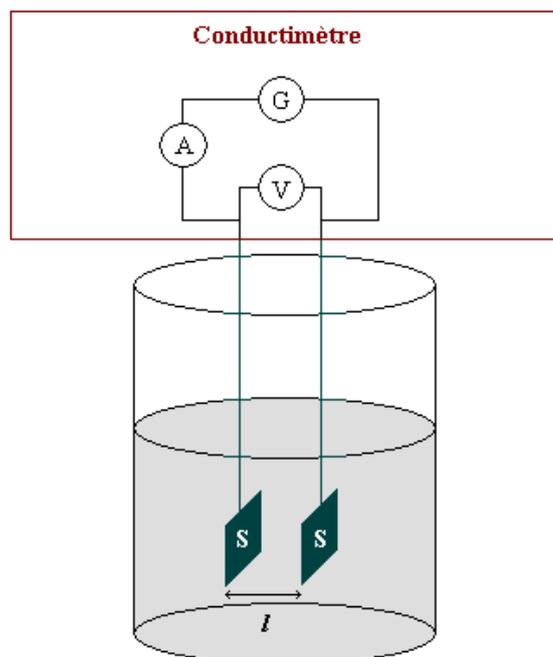
Un conductimètre mesure la résistance ou la conductance, d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface S , distantes de ℓ , plongeant dans la solution :

$$R = \frac{\ell}{S} \times \rho$$

R = résistance en Ω , ρ = résistivité en $\Omega \cdot \text{m}$ et
 G la conductance en S (siemens), $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times \sigma = \frac{\sigma}{k_{\text{cell}}}$$

$k_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S}$ constante de cellule en m^{-1} et
 $\sigma = 1/\rho$ conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.



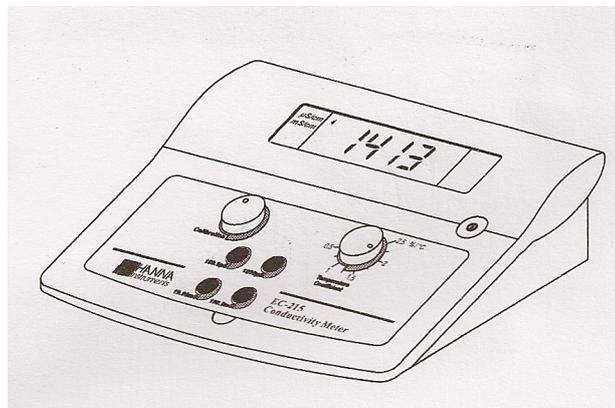
Dans une solution, la conductivité est assurée par la **présence d'ions** qui sont les porteurs de charge mobiles et **non par les électrons**. La conductivité dépend de tous les ions en solution:

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|$$

λ_i = conductivité molaire équivalente de l'ion i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, C_i = concentration de l'ion i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
et z_i = nombre de charge de l'ion i .

En toute rigueur, la conductivité molaire équivalente d'un ion varie avec la concentration de cet ion. Mais on néglige cette variation pour les solutions diluées.

Nous utilisons le conductimètre de la société Hanna Instruments. L'étalonner si cela n'est pas déjà réalisé. Il faut se référer au « Instruction Manual », calibration page 10.



Note sur l'étalonnage

La lecture dans les tables, à température de travail, nous donne accès à σ de la solution étalon (en général du KCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). La lecture de l'appareil de mesure nous donne accès à G . Ainsi comme $G = \frac{\sigma}{k_{\text{cell}}}$, on a accès à k_{cell} . En général, k_{cell} est compris entre 0,8 et 1. Sur les appareils de mesure, il existe un bouton qui permet de régler la constante de cellule, ainsi si on règle $k_{\text{cell}} = 1$, on lit directement $G = \sigma$.

2. REFLEXIONS PREALABLES

2.1 Etude de la réaction d'un acide carboxylique avec l'eau

Le système étudié correspond à un volume V de la solution obtenue en dissolvant n_i mol d'acide carboxylique $RCOOH_{(aq)}$ (noté $AH_{(aq)}$) dans l'eau. La solution a pour concentration $C = n_i/V$.

1)  Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'acide avec l'eau.

2)  Compléter le tableau d'avancement.

	Avancement	Quantité de matière en mol			
À l'état initial	0				
En cours de transformation	x				
À l'état final, état d'équilibre	x_f				

3)  Dans l'état d'équilibre final, exprimer en fonction de x_f , C et V les concentrations finales suivantes : $[H_3O^+]_f$, $[A^-]_f$, $[AH]_f$.

- 4)  Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de $[H_3O^+]_f$ et de C .

2.2 Mesures conductimétriques

La mesure de la conductivité σ de la solution permet d'accéder aux concentrations des ions présents et donne de ce fait accès à la composition de la solution dans l'état final.

- 1)  Exprimer σ en fonction des concentrations molaires des ions présents et de leurs conductivités molaires ioniques.

- 2)  Donner l'expression de x_f en fonction de σ .



- 5) Pourquoi peut-on affirmer que les mesures effectuées concernent l'état final ?
Doit-on se soucier de la température ?
Est-il indispensable d'opérer avec de l'eau distillée ?
Pourquoi est-il indispensable de bien rincer et essuyer la cellule entre deux mesures successives ?

3. DETERMINATION DE K POUR L'ACIDE ETHANOIQUE

3.1 Mesure et détermination de K

On s'intéresse à la réaction de l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'eau. La conductivité des différentes solutions est obtenue à l'aide d'un conductimètre qui donne directement la valeur de σ exprimée en $mS.cm^{-1}$. Agiter légèrement la sonde avant la mesure afin de déloger une bulle d'air éventuelle. On rincera la sonde entre deux mesures.



- 1) Mesurer la conductivité de la solution de CH_3COOH à $C = 10^{-1} mol.L^{-1}$.

$$\sigma = \quad \quad \quad S.m^{-1}$$



- 2) Calculer l'avancement final x_f et en déduire la valeur de la constante d'équilibre K puis la comparer à la valeur théorique $K = 1,74 \times 10^{-5}$.

Données : $\lambda(CH_3COO^-) = 4,1 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$ et $\lambda(H_3O^+) = 35,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

3.2 Invariance de la constante d'équilibre

On veut montrer que la constante K ne dépend que de la réaction concernée et pas des concentrations initiales. Dans ce but, on prépare deux solutions de CH_3COOH de concentration $C' = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C'' = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



- 1) On part d'une solution mère de CH_3COOH à $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour préparer $V' = 50 \text{ mL}$ de solution de concentration C'
Quel volume V de solution-mère faut-il prélever ? quel matériel faut-il utiliser ?



- 2) Même question pour la solution de concentration C'' .



- 3) Préparer la solution diluée à $C' = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer la conductivité de la solution.
 $\sigma = \quad \quad \quad \text{S.m}^{-1}$



- 4) Calculer l'avancement final x_f' et en déduire la valeur de la constante d'équilibre K .
Conclure.

5)  Préparer la solution diluée à $C'' = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer la conductivité de la solution.
 $\sigma =$ S.m^{-1}

4)  Calculer l'avancement final x_f'' et en déduire la valeur de la constante d'équilibre K .
Conclure.

ANNEXE 1 : LA SECURITE AU LABORATOIRE DE CHIMIE

1.

Avant la séance de travaux pratiques



- ▶ Porter des chaussures fermées et un vêtement couvrant les jambes.
- ▶ Maintenir les cheveux attachés lorsqu'ils sont longs.

2.

Avant la manipulation



- ▶ Se munir d'une blouse et de lunettes de protection. Le port de lentilles est déconseillé.
- ▶ Lire entièrement l'étiquette des flacons et respecter les consignes de sécurité correspondantes.
- ▶ Lire les fiches de données de sécurité fournies.
- ▶ Porter des gants lorsque le risque chimique l'impose.



ACÉTONE

DANGER



Liquide et vapeurs **très inflammables**.
Provoque une sévère **irritation des yeux**.
Peut provoquer **somnolence ou vertiges**.
Tenir hors de portée des enfants.
Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/
des flammes nues/des surfaces chaudes.
Ne pas fumer.
En cas de contact avec les yeux : rincer avec
précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.
Enlever les lentilles de contact si la victime en
porte et si elles peuvent être facilement enlevées.
Continuer à rincer.
Stocker dans un endroit bien ventilé.
Maintenir le récipient fermé de manière étanche.
L'exposition répétée peut provoquer
dessèchement ou gerçures de la peau.

3.

Pendant la manipulation

- ▶ Manipuler la verrerie avec précaution.
- ▶ Ne jamais pipeter un liquide avec la bouche, mais employer une propipette ou une poire d'aspiration.
- ▶ Ne pas trop enfoncer une pipette dans la poire à pipeter pour éviter de la casser au montage ou au démontage.
- ▶ Utiliser des spatules pour prélever des solides.
- ▶ Toujours reboucher un flacon après usage.
- ▶ Manipuler sous la hotte lorsque le produit utilisé présente des risques par inhalation.
- ▶ Assurer la stabilité des montages avec des pinces et des noix.
- ▶ Chauffer un tube en l'agitant et en évitant de diriger son extrémité vers une autre personne.
- ▶ Plonger progressivement les récipients dans les bains chauds ou froids.
- ▶ Laisser refroidir un récipient avant de le poser sur la paillasse.
- ▶ Ne jamais sentir un produit quel qu'il soit.
- ▶ Ne pas boire, ne pas manger et ne jamais rien porter à la bouche.
- ▶ Garder un plan de travail propre et dégagé.

4.

Après la manipulation



- ▶ Verser les résidus dans les bacs de récupération prévus à cet effet.
- ▶ Toujours diluer les solutions rejetées à l'évier en laissant couler l'eau quelques instants (attendre l'accord du professeur pour ces rejets).
- ▶ Se laver les mains en fin de séance.

Utilisation des produits chimiques : consignes de sécurité

Le système européen de classification et d'étiquetage des produits chimiques, basé sur le Système Général Harmonisé (SGH), est entré en vigueur en décembre 2010.

L'étiquette du produit doit obligatoirement porter les indications suivantes :

- un ou plusieurs pictogrammes SGH de DANGER choisi(s) parmi les 9 pictogrammes du tableau ci-contre;
- une mention d'avertissement en rouge :
ATTENTION pour les produits les moins agressifs et
DANGER pour les produits les plus agressifs;
- une ou plusieurs mention(s) de danger. Chaque phrase correspond à un code formé par la lettre H suivie de 3 chiffres.
 L'étiquette peut comporter aussi une mention additionnelle de danger dont le code est EUH suivi de 3 chiffres;
- un ou plusieurs conseil(s) de prudence pour manipuler le produit en toute sécurité. Chaque conseil correspond à un code formé par la lettre P suivie de 3 chiffres.

Exemples de mentions de danger :

- H224 : Liquides et vapeurs extrêmement inflammables.
 H302 : Nocif en cas d'ingestion.
 H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
 H315 : Provoque une irritation cutanée.
 H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.
 H336 : Peut provoquer somnolence et vertiges.
 H350 : Peut provoquer le cancer.
 H373 : Risque présumé d'effets graves pour les organes.
 H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
 EUH014 : Réagit violemment au contact de l'eau.
 EUH031 : Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.
 EUH059 : Dangereux pour la couche d'ozone.

Exemples de conseils de prudence :

- P102 : Tenir hors de portée des enfants.
 P210 : Tenir à l'écart de la chaleur / des étincelles / des flammes nues / des surfaces chaudes. Ne pas fumer.
 P262 : Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements.
 P273 : Éviter le rejet dans l'environnement.
 P280 : Porter des gants de protection / des vêtements de protection / un équipement de protection des yeux / du visage.
 P310 : Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.
 P351 : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.
 P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

© Liste complète sur le site de l'UNECE annexe 3 :

http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_f.html

 SGH01 DANGER D'EXPLOSION	 SGH02 DANGER D'INCENDIE
 SGH03 PRODUITS COMBURANTS	 SGH04 GAZ SOUS PRESSION
 SGH05 DANGER DE CORROSION	 SGH06 DANGER DE TOXICITÉ AIGÜE
 SGH07 DANGER SUR LA SANTÉ	 SGH08 DANGER POUR LA SANTÉ
 SGH09 DANGER POUR L'ENVIRONNEMENT	



	MATIÈRES EXPLOSIVES (E)	Jusqu'en juin 2015, l'ancien système de classification et d'étiquetage des produits est toléré. Cet étiquetage associe un ou plusieurs pictogrammes avec des phrases de risque (notées R) et des conseils de sécurité (notés S).			
	MATIÈRES INFLAMMABLES (F)		MATIÈRES CORROSIVES (C)		MATIÈRES TOXIQUES (T)
	MATIÈRES COMBURANTES (O)		DANGEREUX POUR LA SANTÉ (X)		DANGEREUX POUR L'ENVIRONNEMENT (N)



1 Spatules : pour prendre un solide dans un flacon.

2 Capsule (a) et verres de montre (b) : pour contenir les solides à peser.

3 Fioles jaugées avec bouchons : pour préparer un volume bien déterminé (25,0 mL, 50,0 mL, 100,0 mL, 200,0 mL, 250,0 mL, 500,0 mL, 1,00 L, etc.) de solution.

4 Entonnoirs à solide et à liquide : Pour transvaser un solide ou un liquide.

5 Pissette d'eau distillée : pour dissoudre les solides, diluer les liquides, rincer les capsules et les entonnoirs, etc.

6 Bêchers : pour placer le liquide à pipeter pour un prélèvement.

7 Pipettes jaugées à un trait ou à deux traits : pour prélever un volume précis (1,00 mL, 2,00 mL, 10,0 mL, 20,0 mL, 25,0 mL, 50,0 mL, etc.) de solution.

8 Pipettes graduées : pour prélever des volumes précis qui ne peuvent l'être avec des pipettes jaugées (6,7 mL par exemple).

9 Pipettes simples (a) et pipettes Pasteur (b) : pour finir de compléter une fiole jaugée jusqu'au trait de jauge.

10 Propipette (a) ou pipeteur (b) : pour pipeter un liquide en toute sécurité.

11 Éprouvettes graduées : pour mesurer approximativement un volume de liquide.

12 Erlenmeyers : pour placer les solutions à doser ou agiter pour une dissolution.

13 Agitateurs en verre : pour agiter des solutions contenues dans des bêchers ou des tubes à essais.

14 Pinces en bois : pour tenir un tube à essais lors de son chauffage.

15 Tubes à essais : pour réaliser des tests.

16 Tubes à dégagement : pour faire barboter un gaz dans une solution.

17 Verres à pied : pour réaliser des expériences sur des volumes plus importants qu'avec des tubes à essais.