

**Exercice n° 6 :****BTS Biotechnologie 2003**

Conductivité (17 points)

**Données :**

- ◆ Conductivités molaires ioniques  $\Lambda_i$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à 20 °C des ions :

$$\text{H}_3\text{O}^+ : 350 \times 10^{-4} ; \text{OH}^- : 200 \times 10^{-4} ; \text{NH}_4^+ : 74 \times 10^{-4} ; \text{Cl}^- : 76 \times 10^{-4}$$

- ◆ Constante de la cellule conductimétrique :  $K = 10^{-2}$  m

- ◆ Expression de la conductivité d'une solution :  $\gamma = \sum_i |z_i| \Lambda_i C_i$

On dose par conductimétrie une solution S d'ammoniac de concentration  $C_b$  par une solution d'acide chlorhydrique.

La solution S à doser est introduite dans la burette.

On verse dans un bécher 10 mL de la solution d'acide chlorhydrique, de concentration  $C_a = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  auxquels on ajoute 90 mL d'eau distillée. Dans ce bécher est également plongée la cellule conductimétrique, ce qui permet de suivre l'évolution de la conductance G de la solution contenue dans le bécher au cours du dosage. Les résultats sont les suivants :

$V_{\text{NH}_3}$ (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
G (mS)	4,26	3,75	3,05	2,50	1,95	1,50	1,52	1,47	1,50

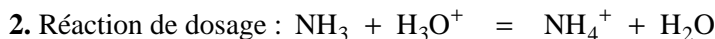
1. Tracer le graphe  $G = f(V_{\text{NH}_3})$  sur papier millimétré.

Echelle : 2 cm  $\square$  1 mS et 1 cm  $\square$  1 mL

2. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
3. Interpréter l'allure de la courbe.
4. Déterminer la concentration  $C_b$  de la solution S.
5. Expliquer pourquoi on ajoute 90 mL d'eau distillée à la solution d'acide chlorhydrique contenue dans le bécher.
6. Conductivité, conductance :
- a) Préciser les unités, dans le système international, des grandeurs intervenant dans l'expression de la conductivité  $\gamma$ .
- b) Exprimer la conductivité de la solution du bécher pour  $V_{\text{NH}_3} = 0 \text{ mL}$ . Calculer sa valeur théorique. En déduire celle de la conductance correspondante.
- c) La conductance est constante à partir de l'équivalence, déterminer sa valeur théorique.

## Corrigé (exercice 6)

1. (voir en fin de corrigé)



3. Les ions chlorure sont « spectateurs ». Des ions oxonium sont consommés ; leur influence est déterminante puisque la conductivité molaire ionique des ces ions est importante. La conductivité du milieu diminue donc logiquement.

4. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de sorte que l'on a :

$$C_b \times V_{\text{eq}} = C_a \times V_a \text{ avec : } V_a = 10 \text{ mL ; } V_{\text{eq}} : \text{volume de solution S versé à l'équivalence.}$$

Le volume  $V_{\text{eq}}$  est déterminé graphiquement et on trouve :  $V_{\text{eq}} \cong 9,75 \text{ mL}$

On obtient :  $C_b = C_a \times \frac{V_a}{V_{\text{eq}}}$       A.N.  $C_b \cong 0,103 \text{ mol.L}^{-1}$

5. La cellule du conductimètre doit être entièrement immergée dans le milieu testé ce qui nécessite un volume important de solution ; la quantité d'acide n'est pas modifiée par l'ajout d'eau distillée.

De façon générale, les mesures de conductimétrie doivent avoir lieu en milieu dilué afin d'améliorer la validité du modèle.

6. a)  $\gamma = \sum_i |z_i| \frac{C_i}{\text{mol.m}^{-3}} \times \frac{\Lambda_i}{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}}$  ( $|z_i|$  est sans dimension et sans unité)

b) Indiquons à l'aide de « 0 » les concentrations initiales (pas de solution S versée) et la conductivité.

$$[\text{Cl}^-]_0 = \frac{C_a V_a}{V_{\text{tot}}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ avec } V_{\text{tot}} = 100 \text{ mL}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cong [\text{Cl}^-]_0 \cong 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ puisque l'acide chlorhydrique est un acide fort}$$

$$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$$

On a, alors :  $\gamma_0 \cong \left( \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-} \right) \frac{C_a V_a}{V_{\text{tot}}}$  et  $G_0 = \gamma_0 \times K$

A.N.  $\gamma_0 \cong 426 \text{ mS.m}^{-1}$  et A.N.  $G_0 \cong 4,26 \text{ mS}$

*Remarque* : Le calcul théorique correspond bien à la valeur fournie par le tableau.

c) A l'équivalence, on peut admettre que les ions oxonium et hydroxyde sont en quantité trop faible pour influencer la conductivité du milieu. Dans ces conditions, on a :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{C_a V_a}{V_{\text{tot}} + V_{\text{eq}}} \cong 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ avec } [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \cong [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \text{ (le milieu final devant être électriquement neutre)}$$

$$G_{\text{eq}} \cong \left( \Lambda_{\text{NH}_4^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-} \right) \frac{C_a V_a}{V_{\text{tot}} + V_{\text{eq}}} \times K \quad \text{A.N.: } G_{\text{eq}} \cong 1,37 \text{ mS}$$

*Remarque* : La valeur expérimentale est un peu supérieure à la valeur théorique calculée ci-dessus.

