

# TP n°1 : Solutions aqueuses d'hydrogénocarbonate de sodium

## Objectifs :

Les expériences que l'on va réaliser lors de cette séance introductive ont pour buts :

- de préparer des solutions aqueuses de différentes concentrations en hydrogénocarbonate de sodium  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$  par *dissolution* du corps pur  $\text{Na}(\text{HCO}_3)_{(s)}$  ou par *dilution* d'une solution mère ;
- de mesurer la *conductivité* de chacune de ces solutions ;
- de déterminer si *la loi de Kohlrausch* de la conductivité peut être considérée comme valide pour les solutions que l'on va préparer ; si oui, de déterminer la valeur du coefficient de proportionnalité entre la conductivité et la concentration ;
- d'écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$  dans l'eau, et de d'estimer la valeur de sa *constante d'équilibre* ;
- de trouver une valeur approchée de la *solubilité* de  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$  dans l'eau.

On veillera à estimer au mieux l'incertitude de chacune des grandeurs expérimentales rencontrées.

## Travail à réaliser :

### Première phase

- Une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$ , dont on notera la concentration  $C_0$  et son incertitude  $u(C_0)$  est mise à votre disposition. Étalonner votre conductimètre et mesurer la conductivité de cette solution. Inscrire le résultat de votre mesure au tableau.  
*Rappel : avant chaque mesure de conductivité que l'on réalisera lors de cette séance, la cellule doit être soigneusement rincée et séchée ; le becher doit être rincé avec de l'eau distillée puis avec un peu de solution.*
- En utilisant le tableur Libre\_Office\_Calc, réaliser une étude statistique des résultats de tous les binômes : tracer l'histogramme des valeurs mesurées et évaluer les grandeurs statistiques pertinentes.  
Conclure quant à la valeur de la conductivité de la solution, assortie de son incertitude-type. Comparer à l'indication de précision qui figure dans le manuel du conductimètre.

### Deuxième phase

- Préparation d'une solution par dilution : dans une fiole jaugée de volume 50 mL (ou bien de 100 mL si vous le jugez pertinent pour améliorer la précision), préparer une solution de la concentration qui a été attribuée à votre binôme, par **dilution** de la solution mère fournie. Mesurer sa conductivité.
- Préparation d'une solution par dissolution : dans une fiole jaugée de volume 50 mL, préparer une solution de la concentration qui a été attribuée à votre binôme, par **dissolution** d'hydrogénocarbonate de sodium. Mesurer sa conductivité.
- Réaliser une évaluation d'incertitude de la concentration des solutions que vous avez préparées, ainsi que de leurs conductivités mesurées.
- Collecter l'ensemble des résultats de tous les binômes. Dans le tableur Libre\_Office\_Calc, introduire ces résultats dans un tableau de valeurs à quatre colonnes :  $C_i$  ;  $u(C_i)$  ;  $\sigma_i$  ;  $u(\sigma_i)$  ; inclure également les résultats concernant la solution mère étudiée lors de la première phase. Organiser les données par ordre croissant de concentration, veiller à la qualité de la présentation du tableau en utilisant les différentes options de formatage du tableur.

### Troisième phase

- ❑ Avec la fonction « Diagramme » du tableur, créer un graphe d'abscisse la concentration  $C_i$  et d'ordonnée la conductivité  $\sigma_i$  pour y placer tous les points du tableau de valeurs précédent. Placer les barres d'erreur  $u(\sigma_i)$ . Ce graphe sera désigné « GRAPHE N°1 ».
- ❑ Écrire la relation prévue par la loi modèle de Kohlrausch entre la conductivité  $\sigma$  et la concentration  $C$  d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Si les conductivités ioniques molaires  $\lambda_i$  sont des constantes, comment devraient se disposer les points expérimentaux sur le graphe précédent ? Est-ce le cas ? Conclure.
- ❑ Commenter l'allure générale du « GRAPHE N°1 » et notamment l'existence d'un palier aux concentrations élevées. À quoi ce palier est-il dû ? Utiliser votre graphe pour estimer la valeur de la solubilité de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau, ainsi que la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de  $\text{Na}(\text{HCO}_3)$  dans l'eau (réaction (R) dont on rappellera l'équation).
- ❑ Tracer un « GRAPHE N°2 » comme le précédent, mais en se limitant aux points expérimentaux de concentrations  $C_i \leq 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- ❑ Réaliser une **régression linéaire** pour trouver l'équation de la droite passant au plus près des points expérimentaux du « GRAPHE N°2 ». Tracer cette droite sur le graphe.
- ❑ En utilisant le « GRAPHE N°2 », répondre aux questions suivantes :
  - existe-t-il, selon vous, une corrélation affine entre les concentrations  $C_i$  et les conductivités  $\sigma_i$  mesurées ?
  - peut-on considérer que, sur la gamme de concentrations étudiée, la loi de Kohlrausch est vérifiée, avec l'hypothèse que les  $\lambda_i$  sont constantes ?
- ❑ Dans le cas où l'on considère que la réponse est « oui » à la question précédente, alors la conductivité d'une solution d'hydrogénocarbonate est proportionnelle à sa concentration, c'est-à-dire qu'elle suit la loi suivante :  $\sigma = \Lambda \cdot C$ , où  $\Lambda$  est une constante appelée « conductivité molaire de l'hydrogénocarbonate de sodium ». D'après les résultats expérimentaux, déterminer la meilleure valeur possible de  $\Lambda$ , assortie de son incertitude  $u(\Lambda)$ .
- ❑ Dans la littérature, on trouve les valeurs suivantes :  $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_{\text{HCO}_3^-} = 4,45 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  pour une solution aqueuse infiniment diluée à  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . Déterminer la valeur de  $\Lambda$  que l'on peut déduire de ces données et comparer avec votre valeur expérimentale. Conclure.

NOM :

## Fiche d'évaluation TP n°1

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Formuler les objectifs, énoncer ou rechercher la définition des termes utilisés Énoncer une problématique d'approche expérimentale, choisir le matériel et les réactifs à utiliser Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole				
<b>Analyser/ Raisonnement</b>	Justifier un protocole expérimental				
<b>Réaliser</b>	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée (voir ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur un graphe				
<b>Valider</b>	Exploiter des observations, des mesures, en estimant les incertitudes (voir ci-dessous) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux (voir ci-dessous)				
<b>Communiquer</b>	Présenter clairement des tableaux de valeurs et des représentations graphiques				

<b>Capacités spécifiques</b>	
<i>utilisation du matériel</i>	
Étalonner un conductimètre, mesurer conductance et conductivité Mesurer des volumes, distinguer verrerie In et Ex ; mesurer une masse Préparer une solution par dissolution d'un solide ; utiliser la méthode adéquate pour transférer l'intégralité du solide pesé. Préparer une solution par dilution Sélectionner le matériel adapté à la précision requise	
<i>mesures et incertitudes</i>	
Identifier différents facteurs de variabilité d'une mesure Évaluer une incertitude-type par une approche statistique (type A) Évaluer une incertitude-type par une autre approche (type B) Utiliser la loi de composition des incertitudes pour un produit ou quotient À l'aide d'un tableur, simuler un processus aléatoire de type de Monte Carlo permettant de caractériser la variabilité d'une grandeur composée Présenter le résultat d'une mesure avec son incertitude Comparer deux valeurs dont les incertitudes-type sont connues à l'aide de leur écart normalisé, et analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité	
<i>validation d'un modèle linéaire</i>	
Réaliser une régression linéaire avec un tableur afin d'obtenir les paramètres du modèle Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude	

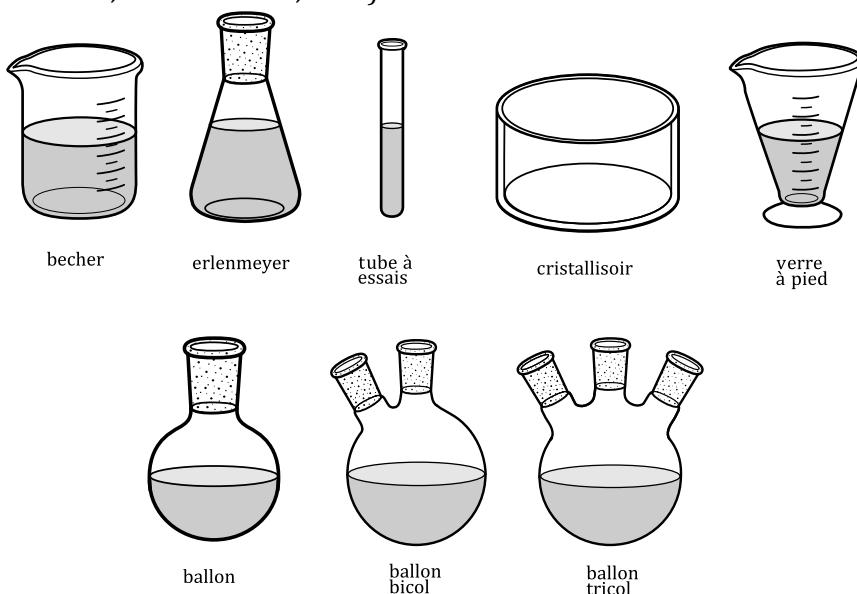
<b>Note :</b>	
---------------	--



### 1) Verrerie de stockage

Il s'agit de la verrerie dans laquelle on conserve provisoirement un liquide, ou bien dans lequel se déroule une transformation. On trouve dans cette catégorie :

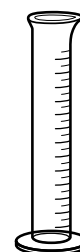
- le **becher**, qui sert pour le stockage transitoire de liquides et pour y réaliser des réactions lorsqu'il n'est pas nécessaire de boucher (titrage en solution aqueuse par exemple) ; les graduations de volume d'un becher sont très approximatives et ne doivent pas être utilisées pour une détermination précise.
- l'**erlenmeyer**, dont le col étroit est adapté pour éviter les projections ; on l'utilise quand il faut agiter à la main une solution (mouvements de rotation), ou encore lorsqu'il est nécessaire de boucher ; l'erlenmeyer peut être fixé à un support au moyen d'une pince à deux doigts au niveau du col.
- le **tube à essais**, pour réaliser des tests caractéristiques ou servir de témoin.
- le **crystalliseur**, pour contenir un bain marie, un mélange réfrigérant...
- le **verre à pied**, pour entreposer momentanément des liquides, ou bien des instruments qui risqueraient de rouler (pipette, électrode...).
- le **ballon**, majoritairement utilisé comme réacteur, notamment dans les montages élaborés (montage à reflux, de distillation, etc...).



### 2) Verrerie de prélèvement et de mesure de volumes

#### **a) Mesures approximatives**

Lorsqu'une précision optimale n'est pas requise (quantité de solvant, ajout d'un réactif en excès...), on utilise une **éprouvette graduée**.



éprouvette graduée

#### **b) Mesures précises**

La verrerie permettant de mesurer précisément un volume est de deux types :

b1- verrerie permettant de **délivrer** un volume précis (verrerie de type « Ex ») :

- la **pipette** jaugée (à un ou deux traits) ou graduée ;
- la **burette** graduée.

**b2- verrerie permettant de contenir un volume précis (verrerie de type « In ») : la fiole jaugée**

La précision de ces pièces de verrerie dépend de leur qualité. Elle est généralement inscrite à côté du volume, sous forme d'une tolérance ( $\pm t$ ), qui est une précision constructeur garantie. Il s'agit d'une incertitude rectangulaire qui, pour la convertir en incertitude-type, doit être divisée par  $\sqrt{3}$  :

$$u(V) = \frac{t}{\sqrt{3}}$$

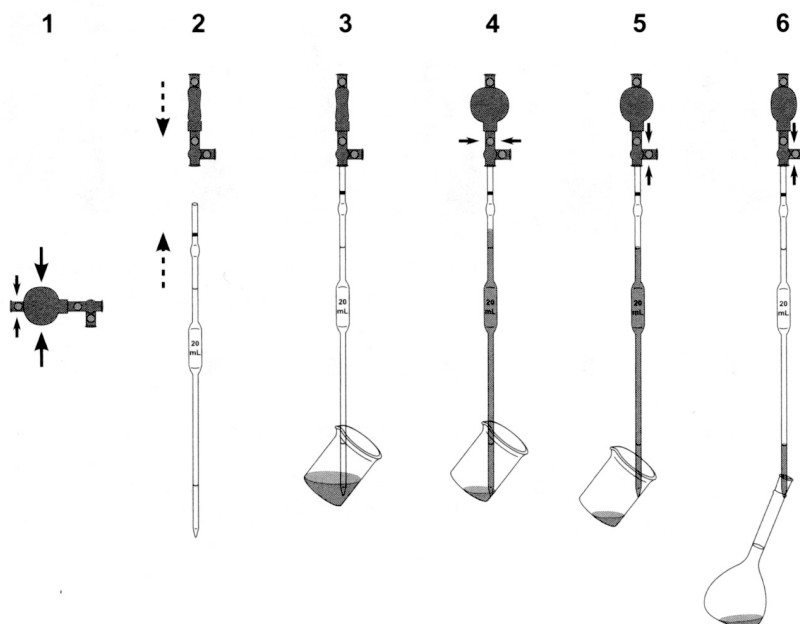
**Mode d'emploi d'une pipette jaugée ou graduée :**

1. Vider l'air de la partie sphérique de la propipette en appuyant simultanément sur le corps et sur le point (a).
2. Fixer la propipette sur la pipette.

**Sécurité :** le bout de la pipette peut se casser en l'enfonçant dans la propipette. Pour minimiser ce risque, il faut tenir les deux instruments **au plus près du point d'attache**.

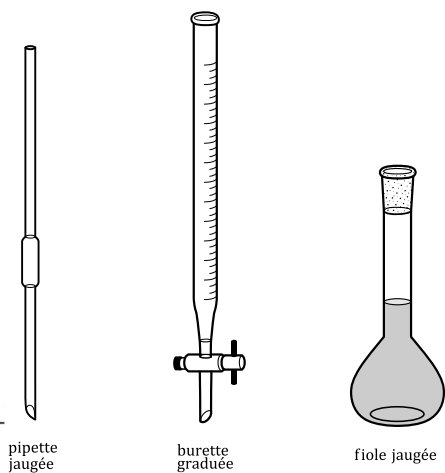
3. Plonger la pointe de la pipette dans un **bécher** contenant la solution à prélever. Une main tient l'ensemble pipette + propipette en **position verticale**, l'autre tient le bécher incliné à 45°. Il est possible de maintenir la pipette dans le bec du bécher pour augmenter la stabilité.
4. Aspirer **lentement** le liquide en appuyant sur le point (b) de la propipette. Dépasser le trait de jauge ou la graduation voulue d'environ 1 cm.
5. Appuyer sur le point (c) pour expulser le liquide de la pipette et ajuster le ménisque au trait de jauge en plaçant la pointe de la pipette **au contact du verre** du bécher et **au-dessus de la surface libre du liquide**.
6. Introduire lentement le prélèvement dans le récipient voulu en appuyant sur le point (c). La pipette doit être en position verticale et sa pointe doit être **en contact avec la paroi du récipient** afin d'assurer un écoulement continu et régulier. Le volume souhaité a été délivré quand le bas du ménisque coïncide avec le trait de jauge ou la graduation voulue. Le liquide restant est versé dans un bécher poubelle.
7. Enlever la propipette et reposer la pipette sur son support.

La figure ci-dessous schématise les étapes décrites.



extrait de : « Techniques expérimentales en chimie », Bernard/Clède/Émond/Monin-Soyer/Quérard, Dunod

Note : pour les pipettes jaugées à un trait, on procède de même et on laisse s'écouler tout le liquide de la pipette. La petite quantité qui reste alors au niveau de la pointe est normale et ne doit pas être expulsée.



## FICHE : Préparation d'une solution aqueuse de concentration $C_A$ d'un corps pur A

La concentration étant définie par  $C_A = \frac{n_A}{V}$ , où  $V$  est le volume de la solution préparée, on commence par choisir le volume de solution dont on a besoin et on se procure une **fiole jaugée** de volume  $V_f = V$ .

Il existe alors deux moyens de préparer la solution :

### A) Par **dissolution** du corps pur A, solide ou liquide

- On rince à l'eau distillée la fiole jaugée de volume  $V_f$ .
- On calcule la quantité  $n_A = C_A V_f$  du corps qu'il faut dissoudre, et on la prélève...
  - pour un solide : dans une coupelle ou un sabot de pesée posé sur une balance (calculer la masse à prélever par :  $m_A = n_A M_A$ )
  - pour un liquide : directement dans la fiole posée sur une balance ou bien, si on connaît la masse volumique  $\rho_A$ , avec une pipette graduée ou jaugée, de volume  $V_p = \frac{m_A}{\rho_A}$ .
- On introduit ce prélèvement dans la fiole jaugée ; si c'est un solide, on rince la coupelle en introduisant l'eau de rinçage dans la fiole.

*Remarque* : si la dissolution du corps pur dans l'eau est notablement exothermique ou endothermique, alors il faut réaliser la dissolution au préalable dans un erlenmeyer auxiliaire. On place éventuellement l'erlenmeyer dans un bain eau-glace (si la dissolution est très exothermique), on y introduit de l'eau distillée (volume nettement inférieur à  $V_f$ ), et on introduit progressivement le corps pur tout en agitant. Quand la dissolution est terminée, on attend le retour à température ambiante, puis on introduit le liquide dans la fiole jaugée avec un entonnoir. On rince bien l'erlenmeyer et l'entonnoir à l'eau distillée, en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole.

- On ajoute de l'eau distillée dans la fiole en agitant régulièrement, jusqu'à approcher le trait de jauge et obtenir une solution homogène et uniforme.
- On effectue la mise au trait (bas du ménisque) et on agite une dernière fois pour uniformiser.

Évaluation « type B » de l'incertitude : En général, la précision de la balance, de la pipette et de la fiole jaugée sont des incertitudes rectangulaires. On trouve donc l'incertitude-type correspondante en divisant la tolérance (précision constructeur) de la verrerie jaugée ou l'EMT (« erreur maximale tolérée ») de la balance par  $\sqrt{3}$ .

On exprime alors  $C_A = \frac{m_A}{M_A V_f}$  ou  $C_A = \frac{\rho_A V_p}{M_A V_f}$  et on estime  $\frac{u(C_A)}{C_A}$  par la loi de composition des incertitudes.

On en déduit  $u(C_A)$ .

*On peut également procéder par une simulation de variabilité de type Monte Carlo.*

### B) Par **dilution** d'une solution mère de concentration $C_m$

- On rince à l'eau distillée la fiole jaugée de volume  $V_f$ .
- On calcule le volume  $V_p$  de solution mère à prélever. La quantité de A à introduire étant  $n_A = C_A V_f$ , il faut prélever  $V_p = \frac{n_A}{C_m} = V_f \frac{C_A}{C_m}$  de solution mère (remarque : le rapport  $\lambda = \frac{C_m}{C_A}$  est appelé facteur de dilution ; ainsi, pour « diluer  $\lambda$  fois » une solution, il faut utiliser une pipette de volume  $V_p = \frac{V_f}{\lambda}$ ).
- On rince une pipette jaugée (ou, à défaut, graduée) de volume  $V_p$  avec de l'eau distillée, puis avec un peu de solution mère, puis on prélève la quantité  $V_p$ , que l'on introduit dans la fiole jaugée.
- On ajoute de l'eau distillée dans la fiole en agitant régulièrement pour uniformiser, jusqu'à approcher le trait de jauge.
- On effectue la mise au trait (bas du ménisque) et on agite une dernière fois pour uniformiser.

Évaluation « type B » de l'incertitude : En général, la précision de la pipette et de la fiole jaugée sont des incertitudes rectangulaires. On trouve donc l'incertitude-type correspondante en divisant la tolérance (précision constructeur) de la verrerie jaugée par  $\sqrt{3}$ .

L'incertitude-type sur la concentration de la solution mère doit être fournie avec celle-ci.

On exprime alors  $C_A = \frac{V_p C_m}{V_f}$  et on estime  $\frac{u(C_A)}{C_A}$  par la loi de composition des incertitudes. On en déduit  $u(C_A)$ .

*On peut également procéder par une simulation de variabilité de type Monte Carlo.*

### **Dissolution ou dilution : quelle méthode choisir ?**

Il faut choisir la méthode permettant d'obtenir la meilleure précision finale.

En particulier, on ne peut pas prélever avec une précision suffisante des quantités trop faibles d'un corps pur. En général, la dilution est plus précise pour obtenir les concentrations les plus faibles.

Pour préparer une solution très diluée en partant du corps condensé, il est parfois judicieux de préparer *d'abord par dissolution* une solution plus concentrée, et de la *diluer ensuite*.

**Sécurité :** On consultera toujours les fiches de sécurité du corps que l'on dissout ou que l'on dilue et on prendra les précautions adéquates (gants, lunettes, prélèvement sous la hotte, utilisation d'un cristalliseur eau-glace...).



### A) Définition

La conductimétrie est une méthode d'analyse physique consistant à mesurer la **conductivité** d'une solution.

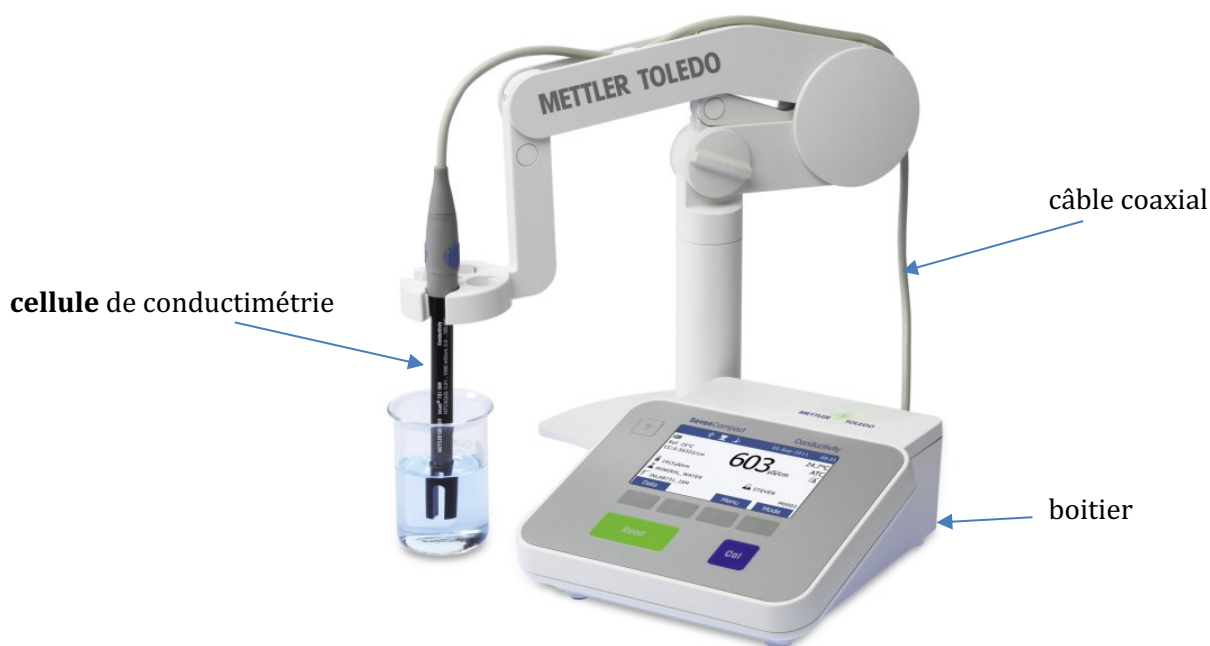
*Rappel : La **conductivité**  $\sigma$  d'un milieu matériel est une grandeur intensive qui traduit l'aptitude de ce milieu à laisser passer le courant électrique.*

*(c'est le facteur de proportionnalité entre le champ électrique appliqué en un point du matériau et la densité de courant qui en résulte, voir cours de physique)*

Son unité S.I. est le **siemens par mètre** ( $S \cdot m^{-1}$ ).

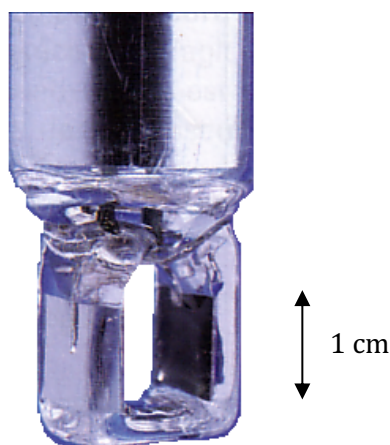
*Rappel : Le siemens est l'inverse de l'ohm,  $1 S = 1 \Omega^{-1}$*

### B) Description du conductimètre



Le *boitier* contient un **ohm-mètre**. Il mesure la **résistance**  $R$  (en ohm) de la cellule lorsqu'elle plonge dans la solution étudiée, ou son inverse, la **conductance**  $G$  (en siemens). Cette valeur mesurée de  $G$  n'est généralement pas affichée ; l'appareil affiche le produit de  $G$  par une constante (voir plus loin).

La *cellule* est constituée, à son extrémité, de deux plaques parallèles de surface  $S \approx 1 \text{ cm}^2$  et distantes de  $\ell \approx 1 \text{ cm}$ . Les plaques sont en platine platiné, c'est à dire en platine recouvert d'une fine couche de platine finement divisé.



Extrémité d'une **cellule de conductimétrie**

### C) Mode d'emploi

- Effectuer les réglages préalables sur le boîtier (calibre, mode d'affichage, choix d'unité...) en consultant le manuel.
- Fixer la cellule sur un support, retirer son capuchon de protection, la rincer à l'eau distillée, la sécher, et la plonger dans la solution souhaitée (solution étalon ou solution à analyser).  
Lors du passage d'une solution à une autre, la cellule doit de nouveau être rincée et séchée.
- En fin d'utilisation, rincer et sécher, et remettre le capuchon de protection, en s'assurant qu'il est bien rempli d'eau distillée.

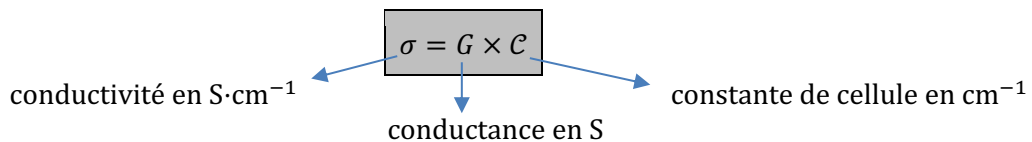
### D) Principe de la mesure et nécessité d'étalonnage

Comme on l'a dit plus haut, le boîtier contient un ohm-mètre, qui mesure la conductance  $G$  de la cellule. Cette conductance dépend de la conductivité  $\sigma$  de la solution entre les plaques, mais aussi des dimensions de la cellule. On montre que, pour des plaques de surface  $S$  et distantes de  $\ell$ , la conductance de la cellule vérifie la loi :  $G = \sigma \times \frac{S}{\ell}$ .

La conductivité doit donc être **calculée** à partir de la mesure de  $G$  par :  $\sigma = G \times \frac{\ell}{S}$ .

Le rapport  $\frac{\ell}{S}$ , propre à chaque cellule, est appelé constante de cellule, constante que l'on notera  $C$ .

La formule de calcul de la conductivité à partir de la conductance, qu'il faut retenir, est donc :



### C'est le résultat de ce calcul qui est affiché par le boîtier.

Pour que ce calcul donne correctement la conductivité, il est nécessaire de connaître la valeur de  $C$  pour la cellule utilisée. On pourrait la calculer à partir des valeurs de  $S$  et de  $\ell$ , mais ceci nécessiterait de connaître ces dernières avec une excellente précision, ce qui n'est pas le cas généralement.

Pour trouver la valeur précise de  $C$ , on réalise un **étalonnage**, à partir d'une solution de conductivité connue, selon le mode opératoire suivant :

- Choisir une solution étalon de conductivité connue à la température considérée (consulter des tables) et introduire la cellule dans cette solution.
- En mode étalonnage (voir manuel du boîtier utilisé), régler la valeur de la constante  $C$ , de telle manière que la conductivité affichée soit égale à la valeur connue. Lorsque cette correspondance est établie, la valeur de  $C$  est la constante de cellule : l'appareil est étalonné.
- Revenir en mode mesure sur le boîtier. Rincer et sécher la cellule, qui peut maintenant être utilisée pour mesurer la conductivité d'une solution. Le boîtier mesure  $G$ , multiplie par la valeur de  $C$  déterminée lors de l'étalonnage, et affiche ainsi la conductivité  $\sigma$  de la solution entre les plaques.

### E) Précision de la mesure

La précision de la conductimétrie dépend beaucoup de la fiabilité du boîtier utilisé, de l'état de la cellule, de la qualité des solutions étalon...

On peut retenir qu'en théorie, un bon conductimètre peut afficher la conductivité à environ 0,2% près, mais qu'en pratique, cette précision est rarement atteinte.

Voir le TP n°1 pour une discussion plus détaillée sur ces problèmes de précision.

### F) Utilisation de la conductimétrie

La conductimétrie est très utilisée en analyse dans le suivi de la concentration des ions dans une solution aqueuse. En effet, on rappelle la **loi de Kohlrausch** pour une solution aqueuse contenant des ions dissous notés  $A_i$  à une température  $T$  donnée :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i]$$

... où  $\lambda_i$  est la conductivité molaire de l'ion  $A_i$  et  $[A_i]$  sa concentration.

*Remarque* : cette loi est particulièrement intéressante lorsque les conductivités molaires  $\lambda_i$  sont des constantes. Or **ceci n'est vrai qu'en solution très diluée** (sinon, les ions interagissent entre eux et les  $\lambda_i$  sont modifiés). On appelle « conductivité molaire à dilution infinie » d'un ion la valeur  $\lambda_{i,0}$  vers laquelle tend  $\lambda_i$  quand la concentration de tous les solutés tend vers zéro.