

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

Objectifs :

Cette expérience a pour buts :

- de préparer des solutions aqueuses de différentes concentrations en hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}(\text{HCO}_3)$;
- de mesurer pour chacune d'elles sa conductivité à une température donnée ;
- de valider ou non la loi de Kohlrausch de la conductivité ;
- d'écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de $\text{Na}(\text{HCO}_3)$ dans l'eau, et d'en déterminer sa constante d'équilibre ;
- d'estimer la valeur de la solubilité de $\text{Na}(\text{HCO}_3)$ dans l'eau.

Travail à réaliser :

- Étalonner votre conductimètre et mesurer la conductivité de la solution mère fournie de $\text{Na}(\text{HCO}_3)$, dont la concentration est de $C_0 = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; inscrire le résultat de votre mesure au tableau ; faire la moyenne des résultats et évaluer l'incertitude de type A en utilisant les résultats de tous les binômes ; comparer à l'incertitude de type B grâce au manuel du conductimètre ; commenter et conclure.
- Dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$, préparer une solution par **dilution** de la solution mère fournie. La concentration, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de la solution préparée sera comprise dans l'intervalle $[0,025; 0,450]$, en concertation avec les autres binômes, de telle sorte que les valeurs choisies par les différents binômes soient bien réparties dans l'intervalle. Mesurer la conductivité de votre solution ; inscrire le résultat de votre mesure au tableau, avec la valeur de la concentration molaire, les deux valeurs étant assorties de leur incertitude.
Rappel : pour chaque nouvelle mesure de conductivité, la cellule doit être rincée et séchée, le becher doit être rincé avec de l'eau distillée puis un peu de solution.
- Dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$, préparer une solution par **dissolution** d'une masse m_i d'hydrogénocarbonate de sodium. La valeur de m_i sera à déterminer selon la concentration C_i qui sera attribuée à votre binôme, dans l'intervalle $[0,60; 2,00]$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Agiter longuement si la dissolution est difficile. Mesurer la conductivité de votre solution ; inscrire le résultat de votre mesure au tableau, avec la valeur de la concentration molaire, les deux valeurs étant assorties de leur incertitude.
- Exploitez vos résultats pour répondre aux objectifs, en rédigeant les réponses aux questions suivantes.

Questions :

- 1) Réaliser un tableau de valeurs pour reporter les différentes conductivités mesurées σ_i selon la concentration que l'on a cherché à préparer ($C_i = \frac{n_i}{V_0}$).
- 2) Placer les points $(C_i; \sigma_i)$ sur un graphe en utilisant le logiciel Regressi ; placer les ellipses d'incertitude.
- 3) Analyser la courbe obtenue : y a-t-il des zones de linéarité ? Comment peut-on les interpréter ? Réaliser une modélisation linéaire sur la première portion de la courbe, commenter et conclure.
- 4) Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution. Par rapport à l'état initial (eau distillée et poudre d'hydrogénocarbonate de sodium), la réaction de dissolution est-elle rigoureusement totale ou conduit-elle à un équilibre chimique ?
- 5) Déterminer la valeur expérimentale de la solubilité de l'hydrogénocarbonate de sodium, et de la constante d'équilibre K° de la réaction de dissolution.
- 6) Comparer aux valeurs de la littérature.

NOM :

Fiche d'évaluation TP n°1

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	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				
Analyser	Justifier un protocole expérimental				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée (voir détails ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir détails ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur un graphe				
Valider	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux (voir détails ci-dessous) Analyser les résultats de manière critique Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente Organiser un travail en équipe				

Capacités spécifiques
<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 Préparer une solution par dilution
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure Savoir que l'incertitude est un paramètre caractérisant la dispersion des mesures Distinguer incertitude relative et incertitude absolue Évaluer une incertitude de type A Associer une incertitude élargie associée à un niveau de confiance de 95% Évaluer une incertitude de type B Utiliser la loi de composition des incertitudes pour un produit ou quotient Présenter le résultat d'un mesurage avec son incertitude Analyser les sources d'erreur et proposer des améliorations du processus de mesure
<i>vérification d'un modèle linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel et en extraire les résultats, dont le coefficient de corrélation et les incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales avec incertitude sont en accord avec une loi linéaire (loi de Kohlrausch ici)

Note :	
---------------	--

FICHE : Préparation d'une solution de concentration C d'un corps pur X

A) Par dissolution du corps pur X , solide ou liquide

- On choisit une fiole jaugée, de volume V_f correspondant à la quantité de solution à préparer, et on la rince à l'eau distillée.
- On calcule la quantité $n = CV_f$ 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 : $m = nM$)
 - pour un liquide : directement dans la fiole posée sur une balance ou bien, si on connaît la masse volumique ρ , avec une pipette graduée ou jaugée, de volume $V_p = \frac{m}{\rho}$.
- On introduit ce prélèvement dans la fiole jaugée (*contenant déjà de l'eau et progressivement si dissolution exothermique*) ; si c'est un solide, on rince la coupelle en introduisant l'eau de rinçage dans la fiole.
- On ajoute de l'eau distillée dans la fiole en agitant régulièrement pour homogénéiser, jusqu'à approcher le trait de jauge.
- On effectue la mise au trait (bas du ménisque) et on agite une dernière fois pour homogénéiser. *Attention : il peut être nécessaire d'agiter longuement, car certaines dissolutions sont lentes, surtout lorsqu'on est proche de la saturation.*

Incertitude dans le cas de la dissolution d'un solide ou d'un liquide prélevé avec une balance :

Précision balance et fiole jaugée : on admet une loi rectangulaire, incertitude-type estimée en divisant l'imprécision constructeur de la fiole ou le demi-digit de la balance par $\sqrt{3}$.

Exprimer $C = \frac{m}{MV_f}$ et en déduire $\frac{\delta C}{C}$ par la loi de propagation des incertitudes... et donc δC .

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

- On choisit une fiole jaugée, de volume V_f correspondant à la quantité de solution à préparer, et on la rince à l'eau distillée.
- On calcule le volume V_p de solution mère à prélever. La quantité de soluté à introduire étant $n = CV_f$, il faut prélever $V_p = \frac{n}{C_m} = V_f \frac{C}{C_m}$ de solution mère (remarque : le rapport $\lambda = \frac{C_m}{C}$ est appelé facteur de dilution ; ainsi, pour diluer λ 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 homogénéiser, jusqu'à approcher le trait de jauge.
- On effectue la mise au trait (bas du ménisque) et on agite une dernière fois pour homogénéiser.

Incertitude dans le cas d'une dilution :

Précision pipette jaugée et graduée = idem fiole jaugée.

Exprimer $C_f = \frac{C_m V_p}{V_f}$ et en déduire $\frac{\delta C}{C}$ par la loi de propagation des incertitudes... et donc δC .

C) 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 les concentrations les plus faibles.

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

A) Définition

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

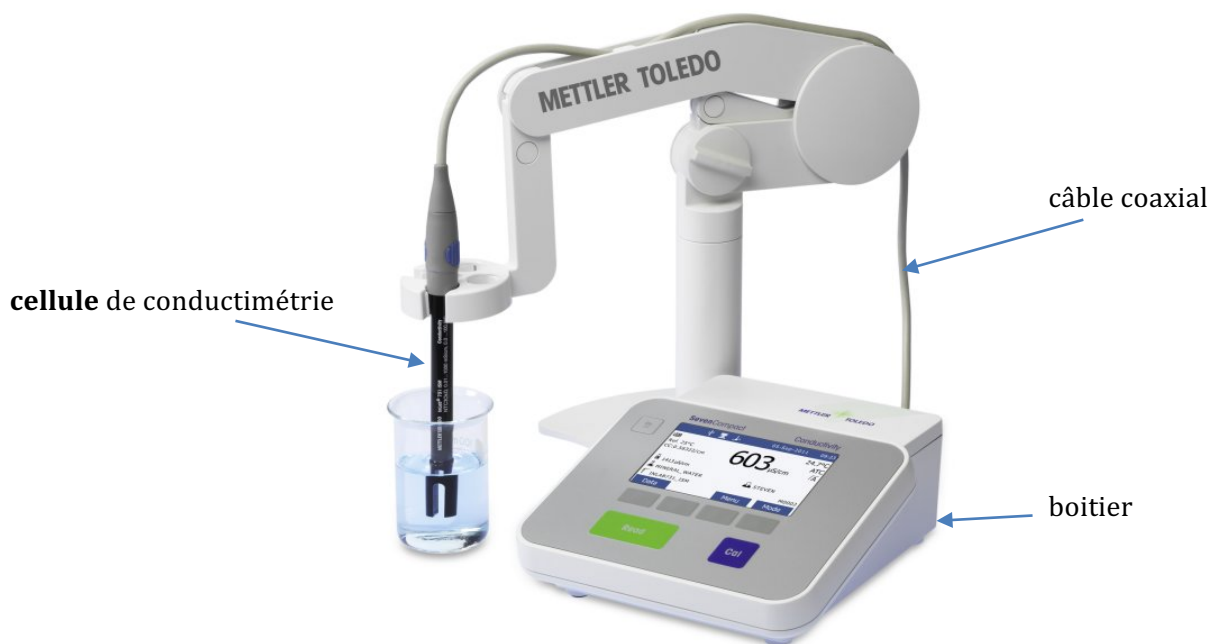
Rappel : La **conductivité** σ d'un milieu matériel est une grandeur intensive qui traduit l'aptitude de ce milieu à laisser passer le courant électrique.

(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** ($S \cdot m^{-1}$).

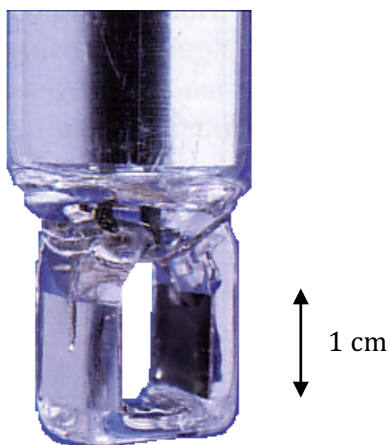
Rappel : Le siemens est l'inverse de l'ohm, $1 S = 1 \Omega^{-1}$

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.

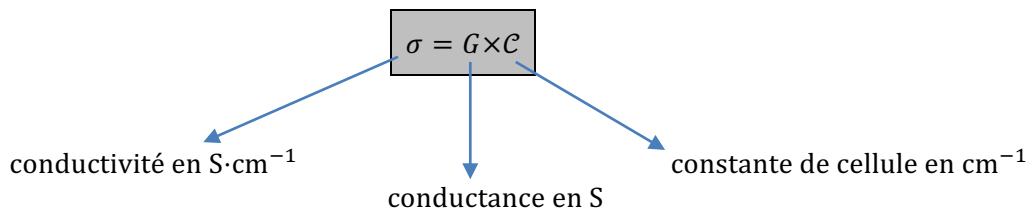
D) Principe de la mesure et nécessité d'étalonnage

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 σ 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 ℓ , 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 ℓ , 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 σ de la solution entre les plaques.

Remarque : On peut faire en sorte que le boîtier affiche la conductance de la cellule en réglant arbitrairement la valeur de C à 1 cm^{-1}

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 pratique 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 le **loi de Kohlrausch** pour une solution aqueuse contenant des ions dissous notés A_i à une température T donnée :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [A_i]$$

... où λ_i est la conductivité molaire de l'ion A_i à dilution infinie et $[A_i]$ sa concentration.