

PC* 2025 / 2026

*Belleuve***TP 4 : Applications de la conductimétrie en chimie analytique****1ère partie : Généralités sur la conductimétrie**

Comme son nom l'indique , la conductimétrie est une méthode basée sur la mesure de la conductivité électrique des solutions utilisées .

Q1. Rappel à quelle condition sur les espèces chimiques qui la compose une solution est capable de conduire le courant électrique .

Q2. La relation de Kohlrausch permet d'exprimer la conductivité d'une solution ionique en fonction des conductivités molaires ioniques λ_i° et des concentrations C_i selon $\sigma = \sum \lambda_i^\circ C_i$. Préciser de quel(s) paramètre(s) dépendent ces conductivités molaires ioniques , indiquer leur unité usuelle et préciser quels sont les ions en solution aqueuse associés aux valeurs les plus élevées .

Q3 . Rappel le matériel et les précautions à prendre pour mesurer la conductivité d'une solution . On précisera en particulier la grandeur effectivement mesurée , son lien avec la conductivité .

Q4. Mesurer la conductivité de l'eau distillée contenue dans la pissette à votre disposition , préciser si cette valeur est compatible avec la valeur du produit ionique de l'eau : $K_e^\circ (298\text{ K}) = 10^{-14}$

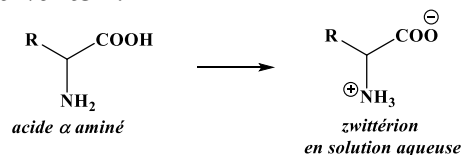
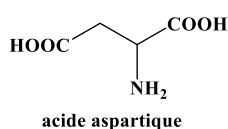
2ème partie : Application de la conductimétrie au suivi d'un titrage d'une solution aqueuse d'acide aspartique

Q5. Pour un titrage , la conductimétrie peut être idéalement utilisée comme méthode de suivi si la courbe donnant les variations de la conductivité en fonction du volume de solution titrante versé est constituée de segments de droites ; une équivalence peut alors être repérée par un point anguleux (changement de pente) .

A quelle condition peut on observer des segments de droite et comment procéder pour quelle soit vérifiée ? Si la courbe n'est pas constituée de segments de droite , quelle est la grandeur corrigée usuellement utilisée pour exploiter les résultats expérimentaux ?

Dans la suite , on souhaite comparer la pH-métrie et la conductimétrie comme méthodes de suivi du titrage d'une solution d'acide aspartique par une solution de soude .

L'acide aspartique est un acide α -aminé dont la formule est la suivante :

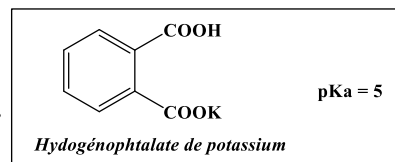


Comme tous les autres acides α -aminés , lors de sa mise en solution aqueuse , il conduit à un zwitterion dont la formule est indiquée ci-dessus .

Q6. L'acide aspartique dont vous disposez est le (L) -acide aspartique, à savoir le stéréoisomère de configuration S . Représenter ce stéréoisomère .

Q7. Avant de réaliser le titrage de l'acide aspartique , on procède à l'étalonnage de la solution de soude à l'aide d'hydrogénophthalate de potassium .

Protocole expérimental : dans 50 mL d'eau distillée , introduire sous agitation une masse précise de l'ordre de 0,2g d'hydrogénophthalate de potassium (pureté > 99% , $M = 204,22 \text{ g mol}^{-1}$) ; s'assurer de la dissolution totale du solide . On désigne par S_0 cette solution .
Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine .



Remplir la burette graduée avec la solution de soude S_{NaOH} à étalonner .

Réaliser le titrage de la solution S_0 avec un suivi colorimétrique .

Commenter ce protocole et en déduire la concentration précise de la solution de soude S_{NaOH} .

Q8. Préparation de la solution d'acide aspartique à doser :

Peser environ exactement 0,135 g d'acide aspartique et les dissoudre dans un bécher de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée . On désigne par solution S cette solution .

Q9. Procéder au titrage de la totalité de la solution S d'acide aspartique par la solution de soude étalonnée S_{NaOH} . Ce titrage sera suivi simultanément par pH- métrie et conductimétrie .

Ne pas oublier d'enregistrer les courbes $pH(V)$ et $\sigma(V)$ tracées à l'aide du logiciel REGRESSI .

Q10. Commenter l'allure de la courbe $pH(V)$: associer des réactions de titrage aux différentes parties , indiquer la structure des espèces de l'acide aspartique prédominantes aux points particuliers de la courbe .

Exploiter cette courbe pour évaluer la concentration de la solution d'acide aspartique .

Superposer cette courbe à celle obtenue par simulation avec le logiciel DOZZZAQUEUX , on introduira la masse d'acide aspartique utilisée .

Commenter .

Q11. Retrouver par le calcul le pH de la solution S .

Q12. Commenter l'allure de la courbe $\sigma(V)$.

Q13. Conclure sur le choix optimal de la méthode de suivi pour le dosage de la solution d'acide aspartique .

3^{ème} partie : Application de la conductimétrie à l'étude cinétique d'une réaction de substitution nucléophile

La réaction de substitution nucléophile étudiée est la réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (chlorure de tertibutyle) .

Il s'agit dans le cadre du TP :

- d'une part de déterminer la loi de vitesse
- d'autre part d'analyser l'influence du solvant et du milieu sur la vitesse de la réaction

Q14. Ecrire l'équation bilan de la réaction .En déduire que la conductimétrie est une méthode adaptée au suivi cinétique de cette réaction .

Q15. Indiquer l'expression de la loi de vitesse communément proposée pour cette réaction ; on notera RCl le chloroalcane .Proposer un protocole permettant de vérifier cette loi de vitesse et de déterminer la constante de vitesse k .

Première expérience :

- ♦ Dans un bécher de 150 mL , peser 25g d'eau distillée et ajouter 25 g de propanone . Plonger un thermomètre dans le mélange ainsi réalisé , attendre que l'équilibre thermique soit atteint et noter alors la température correspondante : T_1 .
- ♦ Retirer le thermomètre , déposer le bécher sur une plaque d'agitation magnétique et y plonger la cellule de conductimétrie . Mettre en route l'agitation en s'assurant que le barreau ne vienne pas cogner la cellule de conductimétrie . Relever la valeur de la conductivité .
- ♦ Ajouter aussi rapidement que possible 1 mL de 2-chloro-2-méthylpropane dans le mélange eau-acétone et déclencher le chronomètre . Relever les valeurs de conductivité en fonction du temps sur une durée de l'ordre de 20 minutes et conserver la solution finale façon à pouvoir mesurer sa conductivité 30 minutes après . On notera σ_{∞} cette dernière valeur .

Q16. Exploiter les résultats expérimentaux afin de vérifier la loi de vitesse proposée dans la réponse à la question Q15 et déterminer la constante de vitesse k_1

Deuxième expérience : *Influence du solvant*

Reprendre le protocole expérimental précédent en remplaçant le solvant S1 par les solvants S2 et S3
 Solvants S2 : mélange eau –acétone dans les proportions massiques 60% eau-40%acétone
 Solvants S3 : mélange eau –éthanol dans les proportions massiques 50% eau- 50% éthanol

Q17 . Déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_2 et k_3 associées respectivement aux solvants S2 et S3 .

Q18. Exploitation et interprétation des résultats expérimentaux

La polarité du solvant a-t-elle un effet sur la vitesse de la réaction ?
 Proposer une interprétation aux résultats observés .

■Données sécurité :

Acide aspartique N° CAS:56-84-8	$C_4H_7NO_4$ M=133.1 g/mol	Pureté > 98 % Densité : 1,66 (20°C)	
Hydrogénophthalate de potassium	$HOOC C_6H_4 COOK$ M =204.22 g/mol	Pureté > 99% densité:1,6362 (20 °C)	
Chlorure de tertibutyle N° CAS 507-20-0	$(CH_3)_3CCl$ Masse molaire M= 92,57 g/mol ⁻¹	Pureté > 99,0% Densité : 0,851 (25°C) T _{eb} 51-52 °C(lit.)	
Acétone N° : 67-64-1	CH_3COCH_3 M = 58,08 g/mol ⁻¹	Pureté > 99,0 % Densité : 0,791 (25°C) T _{eb} = 56°C	 
Ethanol 64-17-5	C_2H_5OH M =46,07 g/mol ⁻¹	Pureté > 99,0 % Densité : 0,789 (25°C) T _{eb} = 78°C	 
NaOH solide	M=58,44 g/mol ⁻¹		

■Valeurs des conductivités molaires ioniques à dilution infinie

Ion	H_3O^+	Na^+	Cl^-
λ° (Scm ² mol ⁻¹)	349,8	50,1	76,3

■Caractéristiques des solvants utilisés

Solvant	Moment dipolaire (D)	ϵ_r	
eau	1,85	78	protique
Acétone	2,88	21	aprotique
Ethanol	1,66	24,5	protique