

Exercice 9**Exercice correspondant à un TP****Rappels sur la conductimétrie**

En conductimétrie, la grandeur physique mesurée est la conductance G de la portion de solution comprise dans la cellule. (d'où la nécessité de vérifier qu'il n'y a pas de bulle d'air emprisonnée sinon on mesure la conductivité de la bulle ...)

La conductivité de la solution σ est reliée à la conductance G selon

$$\sigma = K_{\text{cell}} G$$

$\text{Scm}^{-1} \qquad \qquad \text{cm}^{-1} \text{ S}$

Par ailleurs on a $\sigma = \sum \lambda_i^\circ [A_i]$; la somme portant uniquement sur les **espèces ioniques**

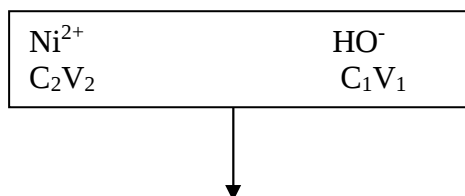
2. Dans la relation précédente, les conductivités molaires ioniques λ_i° sont constantes (indépendantes des concentrations) à condition de travailler en **solution très diluées**, d'où l'intérêt de rajouter de l'eau en plus **d'immerger totalement la cellule**.

Enfin si on dispose initialement d'un grand volume, on pourra négliger la dilution au cours du dosage, ce qui permettra **d'obtenir des segments de droite** pour la représentation de la conductivité en fonction du volume.

1. Lors de la réalisation de la solution S, on observe la formation d'un précipité qui ne peut être que de l'hydroxyde de nickel de formule Ni(OH)_2 .

Conformément aux exemples vus la réaction de précipitation peut être considérée quantitative

En fonction des quantités d'ions Ni^{2+} et HO^- introduits on peut envisager –pour la composition de la solution S – trois cas de figure



1 ^{er} cas	2 ^{ème} cas	3 ^{ème} cas
Ni^{2+} en excès	HO^- en excès	Aucune espèce en excès
$\text{C}_2\text{V}_2 > \text{C}_1\text{V}_1 / 2$	$\text{C}_1\text{V}_1 > 2 \text{C}_2\text{V}_2$	
Ni^{2+} ; $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ $\text{C}_2\text{V}_2 - \text{C}_1\text{V}_1 / 2$	HO^- ; $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ $\text{C}_1\text{V}_1 - 2 \text{C}_2\text{V}_2$ C_2V_2	$\text{Ni(OH)}_{2(s)}$

D'autre part l'agent titrant est un acide, il ne peut réagir que sur des composés à caractère basique, c'est-à-dire sur HO^- ou sur $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$; les ions Ni^{2+} n'ont pas de propriétés acides.

Enfin, la courbe montre au début une forte décroissance de la conductivité, ce qui indique la disparition d'une espèce ionique à forte conductivité molaire ionique : il s'agit de HO^- .

En conclusion, on retient le deuxième cas de figure.

Les ions HO^- ont été introduits en excès et la solution S est initialement composée d'ions HO^- et de précipité

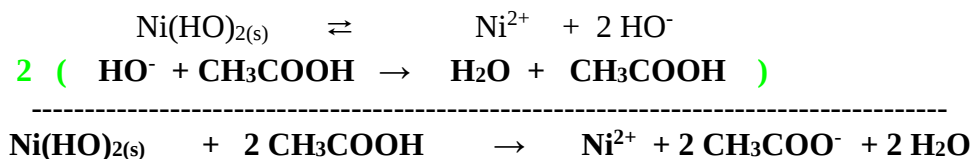
4. Pour déterminer les réactions de dosage il faut réfléchir sur les réactions pouvant se produire lorsqu'on introduit l'acide éthanoïque dans la solution S.

Les observations expérimentales peuvent aussi être utiles :

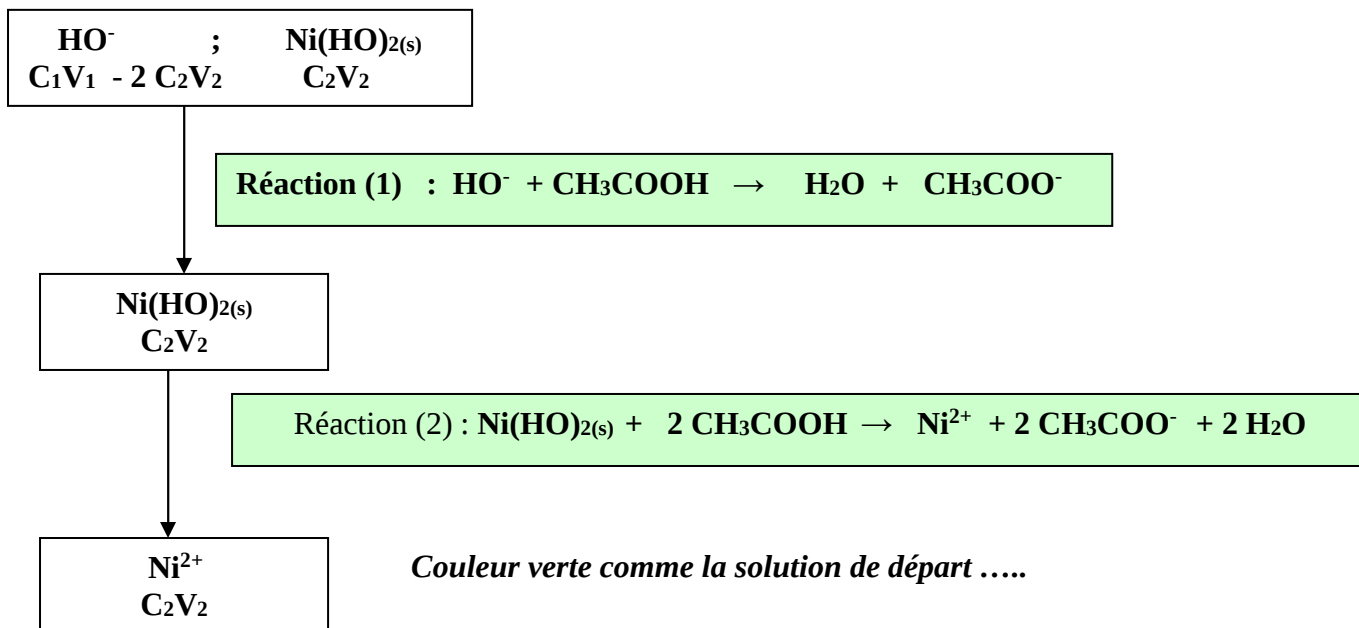
1) le précipité restait présent dans la première phase

2) Il disparaissait progressivement dans une deuxième phase et pour un volume de 14 mL, le système redevient parfaitement homogène : on a une solution limpide de couleur verte.

Par conséquent, il faut écrire une réaction traduisant la disparition du précipité ; cette disparition ne pouvant être due qu'à l'évolution de l'un (au moins) des ions issus de sa dissolution : HO^- à propriétés basiques.



Synthèse :



2. Pour déterminer les concentrations, on utilise les relations à l'équivalence

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-)_0 = C_1V_1 - 2C_2V_2$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{V_{e2} \rightarrow V_{e2}} = 2n(\text{Ni}(\text{OH})_2)_{V_{e1}} = 2n(\text{Ni}^{2+})_0 = 2C_2V_2$$

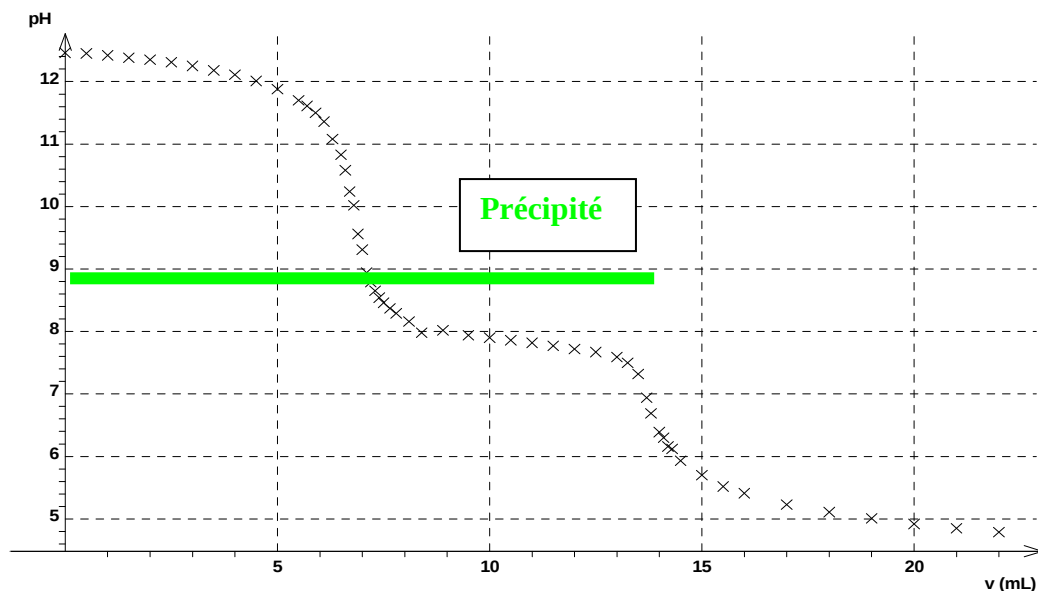
Soit $C(V_{e2} - V_{e1}) = 2C_2V_2 \quad CV_{e2} = C_1V_1$

Résultats : $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,49 \text{ molL}^{-1}$

3. courbe pH (V) (d'origine expérimentale)

Pour accéder aux valeurs de K_a et de K_s , il faudrait disposer des valeurs de certaines au moins des concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{Ni}^{2+}]$ ou $[\text{HO}^-]$: la mesure du pH l'aurait permis.

Voir les résultats expérimentaux ci-dessous



Détermination de pK_a

En utilisant le bilan de matière ci-dessous, il apparaît que pour $V = 2 V_{e2}$, on est en présence d'un mélange équimolaire de CH_3COO^- et de CH_3COOH : on a alors $pH = pK_a$, soit **$pK_a \approx 4,8-4,9$**

Détermination de pK_s

Si on se place juste avant la disparition du précipité, on peut écrire $[Ni^{2+}][HO^-]^2 = K_s$ avec pH lu sur la courbe = 7,6 et $[Ni^{2+}] \approx C_2V_2 / V_{tot} = 20 \cdot 0,1 / (80+14) = 0,02 \text{ molL}^{-1}$

D'où $K_s = 0,02 \cdot 10^{-2 \cdot 6,4} = 3,16 \cdot 10^{-15}$ et **$pK_s = 14,5$**

Valeur tabulée $pK_s = 15$

Les quantités sont indiquées en moles

	$V=0$	$V < V_{e1}$	$V_{e1} = V$	$V_{e1} < V < V_{e2}$	$V = V_{e2}$	$V > V_{e2}$
Na^+	C_1V_1	C_1V_1	C_1V_1	C_1V_1	C_1V_1	C_1V_1
HO^-	$C_1V_1 - 2 C_2V_2$	$(C_1V_1 - 2 C_2V_2) - CV$	-	-	-	-
Ni^{2+}	-	-	-	$C(V - V_{e1})/2$	$C(V_{e2} - V_{e1}) / 2 = C_2V_2$	C_2V_2
SO_4^{2-}	C_2V_2	C_2V_2	C_2V_2	C_2V_2	C_2V_2	C_2V_2
$Ni(HO)_{2(s)}$	C_2V_2	C_2V_2	C_2V_2	$C_2V_2 - C(V - V_{e1})/2$	-	-