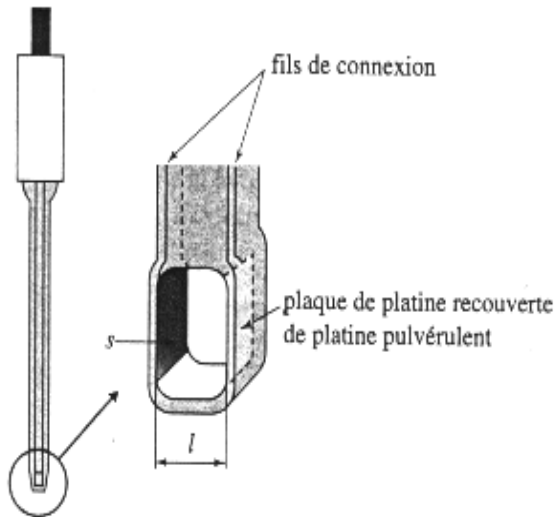


## CONDUCTIMÉTRIE :

### Principe de fonctionnement d'un conductimètre :

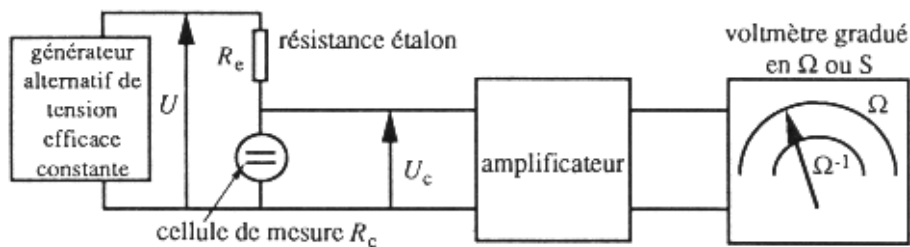


*Schéma d'une cellule conductimétrique.*

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre ou en plastique supportant deux plaques de platine platiné (c'est à dire recouvert de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface  $S$  et distantes de  $l$  délimitent le volume  $V$  de solution à étudier.

La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par l'utilisation de tension efficace inférieure à environ 250 mV.

Le schéma de principe du conductimètre est représenté ci-dessous :



*Schéma de principe d'un conductimètre.*

La loi d'Ohm conduit à la relation :

$$U_C/R_C = U/(R_C + R_e) \text{ et si } R_C \ll R_e \text{ on a } U_C \approx U \cdot R_C/R_e$$

$U_C$  est proportionnelle à  $R_C$  et doit être amplifiée.

Pour plus de détails voir **annexe 00 p. 13**

### Conductance et résistance

La résistance de la solution électrolytique piégée dans le cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

$$R = \rho \cdot l/S$$

où  $\rho$  est la résistivité.

Le rapport  $K = l/S$  est appelé constante de la cellule et a pour unité le  $m^{-1}$ .

La conductance est l'inverse de la résistance et se note  $G$ . L'inverse de la résistivité est appelée conductivité et notée  $\sigma$  ;

$$G = 1/R = \sigma/K$$

## Réalisation pratique des mesures :

### Influence des différents paramètres

#### Température

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température.

Il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique

#### Agitation

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture.

#### Bulles d'air

Prendre soin de ne pas piéger de bulle d'air lorsque l'on plonge la cellule dans la solution. (la valeur lue est alors trop faible et non reproductible).

#### Entretien de la cellule

Les électrodes doivent être conservées dans de l'eau distillée ou déminéralisée pour éviter leur dessèchement.

### Détermination de la constante de la cellule

La cellule vieillit au niveau de la surface des électrodes soit par déshydratation soit par absorption de produits contenus dans les solutions étudiées. Les surfaces des électrodes sont fragiles et ne doivent jamais être mises en contact avec des objets solides ; en particulier ne jamais les frotter avec du papier filtre !

La valeur indiquée par le constructeur n'est en pratique utilisable que lorsque la cellule est neuve.

Pour les mesures absolues de conductance, il faut donc déterminer la constante de cellule. Celle-ci est calculée à partir de la mesure de la conductance d'un électrolyte dont on connaît la conductivité. Il s'agit en général de solution de chlorure de potassium 0,1 mol/l. Les valeurs des conductivités d'une solution de chlorure de potassium 0,1 mol/l en fonction de la température sont données ci-dessous :

$\theta$ (°C)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\sigma$ (mS/m)	1,048	1,072	1,095	1,119	1,143	1,167	1,191	1,215	1,239	1,264	1,288

La constante de cellule se calcule par la relation :  $K(\text{cellule}) = \sigma(\text{sol. étalon})/G(\text{sol. étalon})$

**La détermination de la constante de la cellule n'est obligatoire que pour des mesures absolues de conductivité mais n'est pas nécessaire pour l'étude des courbes de dosage.**

### Étude théorique de la conductivité d'un électrolyte :

Rappelons qu'un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations.

#### Conductivité molaire d'un ion :

Sous l'action d'un champ électrostatique  $E$ , un ion acquiert une vitesse limite  $v$  proportionnelle à  $E$ .

**Pour plus de détails voir Annexe 02 p.15**

$$v = +\mu_+ \cdot E \quad \text{pour les cations}$$

$$v = -\mu_- \cdot E \quad \text{pour les anions}$$

où  $\mu_+$  et  $\mu_-$  représentent la mobilité ionique du cation et de l'anion considéré; ces mobilités dépendent du solvant, de la taille de l'ion solvaté et de sa concentration.

**La conductivité ionique molaire  $\lambda_i$  d'un ion  $M_i^{z_i+}$  est obtenue comme produit de la constante de Faraday  $F$  par la mobilité  $\mu_i$  et l'ion et par la valeur absolue du nombre de charge  $z_i$**

$$\lambda_i = |z_i| \cdot \mu_i \cdot F$$

Dans le cas de solutions diluées :  $C_i \rightarrow 0$ , alors  $\mu_i \rightarrow \mu_i^\circ$  et  $\lambda_i \rightarrow \lambda_i^\circ$

$\lambda_i^\circ$  est appelée **conductivité ionique molaire limite**.  $\lambda_i$  et  $\lambda_i^\circ$  s'expriment en  $S.m^2.mol^{-1}$ .

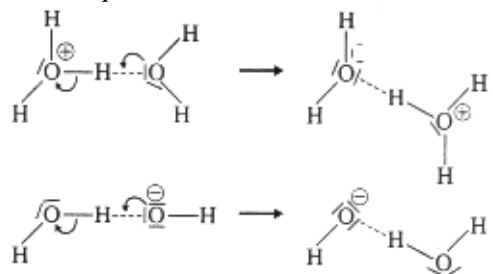
La plupart des tables de données donnent la conductivité ionique molaire pour une mole de charge, appelée conductivité ionique molaire équivalente ; elle est égale au quotient de la conductivité ionique molaire limite par la valeur absolue du nombre de charge  $z_i$ . Ceci signifie que pour les ions  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$  et  $PO_4^{3-}$ , les tables donnent  $\lambda^\circ(Li^+)$ ,  $\lambda^\circ(1/2 Zn^{2+})$  et  $\lambda^\circ(1/3 PO_4^{3-})$ .

On donne ci-dessous quelques valeurs de la conductivité molaire équivalente limite de quelques ions :

$\lambda_i^\circ(1/|z_i|.A_i^{z_i})$

ion	$H_3O^+$	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$NH_4^+$	$1/2 Ca^{2+}$	$1/2 Zn^{2+}$	$1/2 Fe^{2+}$	$1/3 Al^{3+}$	$1/3 Fe^{3+}$
$\lambda^\circ$ ( $mS.m^2$ $mol^{-1}$ )	35,0	3,86	5,01	7,35	7,34	5,95	5,28	5,35	6,30	6,80
ion	$OH^-$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$NO_3^-$	$HCOO^-$	$CH_3 CO_2^-$	$1/2 SO_4^{2-}$	$1/3 PO_4^{3-}$
$\lambda^\circ$ ( $mS.m^2$ $mol^{-1}$ )	19,9	5,54	7,63	7,81	7,70	7,14	5,46	4,09	8,00	9,28

La conductivité particulièrement importante des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  est à la base des dosages conductimétriques acido-basiques ;



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

## Conductivité d'une solution

Pour une solution ionique contenant des ions  $A_i$ , chargés  $z_i^+$  ou  $z_i^-$  et à la concentration  $C_i$  la conductivité de la solution, notée  $\sigma$ , vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i(A_i^{z_i}) \cdot C_i$$

avec  $\sigma$  en  $S.m^{-1}$ ,  $\lambda$  en  $S.m^2.mol^{-1}$ , et  $C$  en  $mol/m^3$ .

Dans le cas d'une solution diluée :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ(A_i^{z_i}) \cdot C_i$$

Soit en utilisant les valeurs tabulées :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^\circ(1/|z_i|.A_i^{z_i}) \cdot C_i$$

Pour une solution saturée en  $PbI_2$  (équilibre  $PbI_2(s) = Pb^{2+} + 2.I^-$ ) on aura en négligeant la conductance du solvant :  $\sigma(\text{solution}) = 2.[Pb^{2+}] \cdot \lambda^\circ(1/2. Pb^{2+}) + 1.\lambda^\circ(I^-)$ .

## Conductivité équivalente

Une autre grandeur, la conductivité équivalente  $\ddot{E}$ , est souvent utilisée et voici sa définition :

Considérons une solution issue de la dissolution de  $n$  moles d'un sel  $A_pB_n$  dans un volume  $V$  de solvant ( $n/V = C$ ). Les ions se retrouvent en solution suivant :  $A_pB_n \rightarrow p.A^{n-} + n.B^{p+}$

La conductivité équivalente de la solution est donnée par :  $\ddot{E} = \sigma/(np)C$

Pour KCl on aura :  $\ddot{E} = \acute{o}/C$

Pour MgCl<sub>2</sub> on aura :  $\ddot{E} = \acute{o}/2C$

En supposant que les ions du solvant sont en concentration trop faible pour qu'ils interviennent sur la conductivité (milieu ni trop acide, ni trop basique) on aura :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \cdot \lambda_i^\circ (1/|z_i| \cdot A_i^{z_i}) \cdot C_i = n.p.C.\lambda^\circ (1/n A^{n-}) + p.n.C.\ddot{e}^\circ (1/p B^{p+})$$

et :  $\ddot{E} = \sigma/np = \lambda^\circ (1/n A^{n-}) + \ddot{e}^\circ (1/p B^{p+})$

Pour KCl on aura :  $\ddot{E} = \acute{o}/C = \lambda^\circ (K^+) + \ddot{e}^\circ (Cl^-)$

Pour MgCl<sub>2</sub> on aura :  $\ddot{E} = \acute{o}/2C = \lambda^\circ (1/2 Mg^{2+}) + \ddot{e}^\circ (Cl^-)$

### Electrolytes forts et électrolytes faibles

Les qualifications de « forts et faibles » n'ont pas la même signification quand ils se rapportent à des électrolytes ou lorsqu'ils se rapportent à des acides et des bases.

Un électrolyte est dit fort quand les espèces prédominantes ne changent pas de nature lorsque l'on dilue la solution. Sinon l'électrolyte est dit faible.

L'acide éthanóique, par exemple est un électrolyte faible. En effet pour une concentration usuelle l'acide est peu dissocié, l'espèce prédominante est la molécule. Par contre, par dilution, on tend vers un pH de 7, l'acide se dissocie et les espèces prédominantes deviennent CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

L'éthanoate de sodium, lui, est un électrolyte fort car les espèces prédominantes sont toujours CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>.

### Conductivité équivalente des électrolytes forts : Loi de Kohlrausch

La conductivité équivalente d'un électrolyte fort **devrait être constante** (voir ci-dessus)

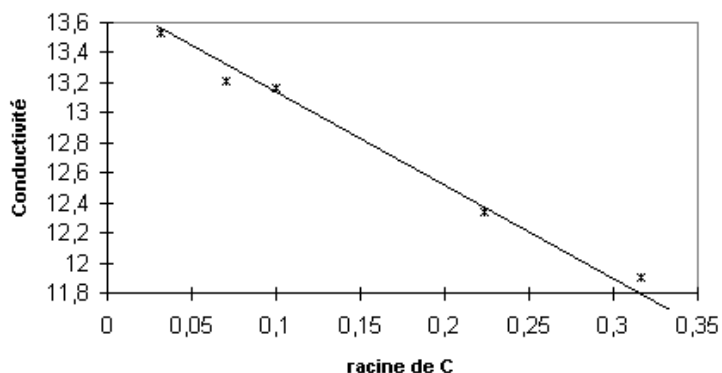
En fait ce n'est pas tout à fait le cas. Kohlrausch a montré expérimentalement que la conductivité équivalente est une fonction affine de C<sup>1/2</sup>.

L'extrapolation des mesures expérimentales à C = 0 mol/l permet de déterminer  $\ddot{E}^\circ$ , conductivité équivalente limite.

Cette variation avec la concentration vient de l'interaction entre les ions. Si la solution est concentrée, un ion devient moins mobile car les ions de signe contraire qu'il croise dans sa migration sont une distance moyenne plus petite et « ralentissent » son mouvement.

On donne ci-dessous les résultats expérimentaux pour deux électrolytes forts :

#### conductivité équivalente de KCl

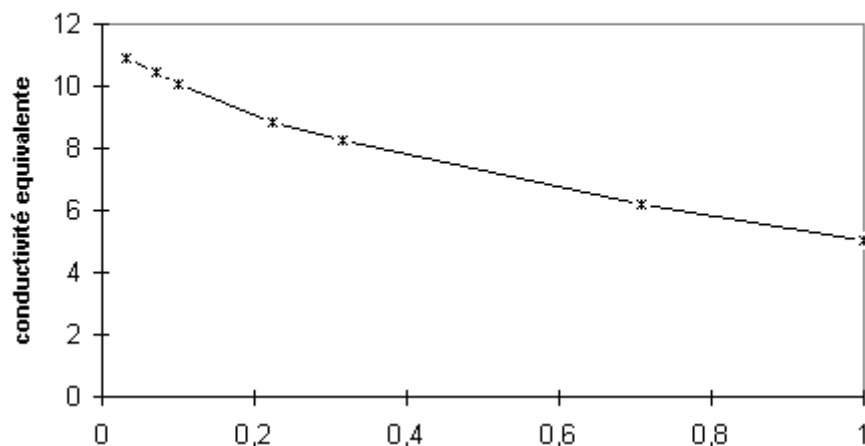


Avec  $\ddot{E}$  en mSm<sup>2</sup>/mol :

La régression linéaire conduit à :  
 $\ddot{E} = 13.72 - 5.99.C^{1/2}$

Le résultat obtenu à partir des  $\ddot{e}_i^\circ$  est :  
 $\ddot{E}^\circ = 14.98$

### conductivité équivalente de MgCl<sub>2</sub>



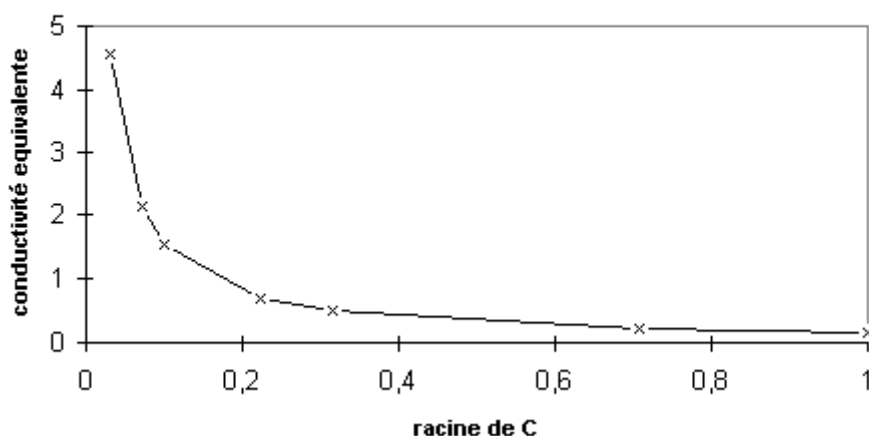
Avec  $\ddot{E}$  en  $\text{mSm}^2/\text{mol}$  :  
 La régression linéaire  
 conduit à :  
 $\ddot{E} = 11.30 - 12.56.C^{1/2}$

Le résultat obtenu à partir  
 des  $\ddot{e}_i^\circ$  est :  
 $\ddot{E}^\circ = 12.94$

### Conductivité équivalente des électrolytes faibles

La conductivité équivalente des électrolytes faibles, très petite pour les concentrations usuelles puisque les molécules ne sont pas ionisées, croît très vite aux grandes dilutions. On obtient des courbes du type :

### conductivité équivalente de CH<sub>3</sub>COOH

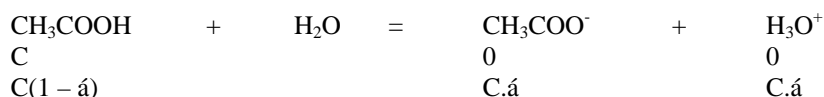


L'extrapolation de cette courbe ne peut donner une conductivité équivalente limite précise car la pente est trop grande.

Comment alors trouver la conductivité équivalente limite en acide éthanoïque ? A partir des résultats obtenus successivement avec l'éthanoate de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, tous trois électrolytes forts.

$$\ddot{E}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \ddot{E}^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+) + \ddot{E}^\circ(\text{HCl}) - \ddot{E}^\circ(\text{Na}^+\text{Cl}^-)$$

### Application : Détermination du degré de dissociation $\alpha$ de l'acide éthanoïque.



$\sigma = C \cdot \alpha \cdot \ddot{E}(\text{CH}_3\text{COO}^-) + C \cdot \alpha \cdot \ddot{E}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad C \cdot \alpha \cdot \ddot{E}^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + C \cdot \alpha \cdot \ddot{E}^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = C \cdot \alpha \cdot \ddot{E}^\circ$   
D'où la relation:

$$\alpha = \ddot{E} / \ddot{E}_0$$

On rappelle que pour un acide faible HA, tel que l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , on a la relation suivante entre  $K_a$ , constante d'acidité,  $\alpha$ , degré de dissociation, et  $C$  concentration de l'acide:

$$K_a = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha)$$

La concentration  $C$  est exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

### Manipulation.

Pour chacun des quatre électrolytes de la manipulation, à savoir l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium, l'acide éthanoïque et l'éthanoate de sodium, préparer une concentration  $C$  initiale de chacun d'eux égale à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de solution préparée sera choisi égal, par exemple, à  $200 \text{ mL}$ .

1. Pour chacun des quatre électrolytes faire les dilutions nécessaires de façon à préparer au moins  $100 \text{ mL}$  de solutions aux concentrations suivantes:  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0.0125 \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. Pour chacune des cinq concentrations d'un électrolyte donné lire la valeur de la conductivité  $\sigma$  correspondante.
3. Pour chacune des cinq concentrations d'un électrolyte donné calculer  $\Lambda$ .
4. Tracer sur une feuille de papier millimétré, pour chacun des trois électrolytes forts, à savoir le chlorure de sodium, l'éthanoate de sodium et l'acide chlorhydrique, la représentation linéaire  $\Lambda = f(c^{1/2})$ .  
En déduire la valeur extrapolée à 0 de chacune des trois conductivités équivalentes limites  $\Lambda_0$  correspondantes.
5. Calcul de  $\Lambda_0$  pour l'acide éthanoïque à partir des trois valeurs précédentes, en application de la loi de KOHLRAUSCH.
6. Calcul du degré de dissociation  $\alpha$  pour chacune des cinq concentrations. Vérification de la relation liant la constante d'acidité  $K_a$  à la concentration  $C$  et au degré de dissociation  $\alpha$ .
7. Calcul du  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . Comparer avec la valeur théorique à  $25^\circ\text{C}$ , égale à  $4.75$

**Remarque 1:** Une version « expurgée » de la manipulation s'insérant parfaitement dans le programme de terminales (BO 4 du 30 août 2001) peut être effectuée en donnant les valeurs des  $\ddot{E}^\circ$ ; les résultats seront toutefois meilleurs si ceux-ci ont été déterminés avec le matériel de TP plutôt que prises dans les tables.

### Remarque 2 : Une manip plus astucieuse en Annexe 01 ! p14

### Suivi de réactions :

Il est fréquent qu'au cours d'une réaction chimique, la disparition de réactifs et la formation de produits s'accompagnent d'une variation de la conductance  $G$  (ou de la conductivité  $\sigma$ ).

**Si la dilution est négligeable** au cours du dosage (voir expression analytique) les courbes  $G = f(V)$  avec  $V$  volume de réactif versé, se présentent en général comme une succession de segments de droite. Le point d'équivalence est alors repéré en tant que point anguleux (voir courbes).

**En pratique, on s'affranchit du problème de la dilution en ajoutant un grand volume d'eau (par exemple 100 à 200 ml) au volume de solution à doser. Le volume versé reste donc petit devant le volume initial  $V_0$  de la solution.**

Si toutefois la dilution n'est pas négligeable il faut, pour retrouver des portions de courbes linéaires étudier la conductance corrigée  $G_{\text{cor}}$ , valeur calculée à partir de la valeur mesurée  $G$ , et qui représente la valeur de la conductance qu'aurait la solution s'il n'y avait pas de dilution.  
Son expression est :  $G_{\text{cor}} = G \cdot (V + V_0) / V_0$

## Expression analytique d'une courbe de dosage :

### Dosage d'un acide fort par une base forte :

Ce calcul est donné à titre d'exemple et sert à justifier ce qui précède concernant les dilutions. Rappelons néanmoins que le but d'un dosage est de déterminer une concentration et que le moyen utilisé est ici la détermination d'un point équivalent.

Soit à doser une solution d'acide fort (acide chlorhydrique,  $C_a, V_0$ ) par une solution aqueuse de base forte (hydroxyde de sodium,  $C, V$ ). On note  $V_t$  le volume  $V_0 + V$  et  $V_{eq}$  le volume à l'équivalence.

V	$H_3O^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
0	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	0	$\epsilon$
$V < V_{eq}$	$(C_a \cdot V_0 - C \cdot V) / V_t$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C \cdot V / V_t$	$\epsilon$
$V = V_{er}$	$\epsilon$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C_0 \cdot V_0 / V_t$	$\epsilon$
$V > V_{eq}$	$\epsilon$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C \cdot V / V_t$	$(C \cdot V - C_a \cdot V_0) / V_t$

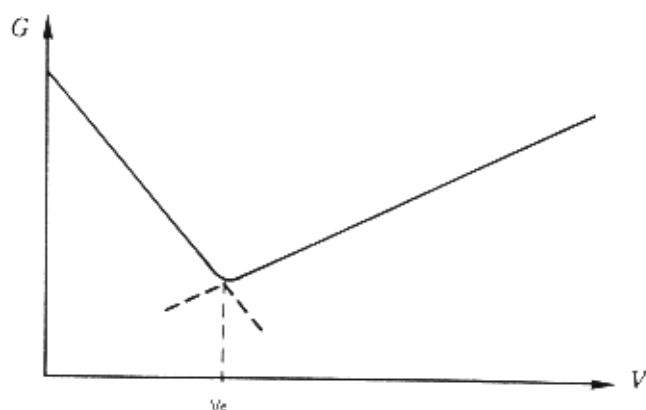
La conductivité va donc varier comme suit :

V	$\sigma$
0	$[\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V < V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)] \cdot C \cdot V / V_t + [\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V = V_{er}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V > V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)] \cdot C \cdot V / V_t + [\lambda(Cl^-) - \lambda(OH^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$

On voit bien que, dans les différents domaines, on aura des segments de droite pour  $G = f(V)$  si le dénominateur  $V_t$  ne varie pas.

$$\begin{array}{ll}
 V < V_{eq} & \text{pente proportionnelle à } [\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)] \text{ avec } \lambda(H_3O^+) \gg \lambda(Na^+) \\
 V > V_{eq} & \text{pente proportionnelle à } [\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)].
 \end{array}$$

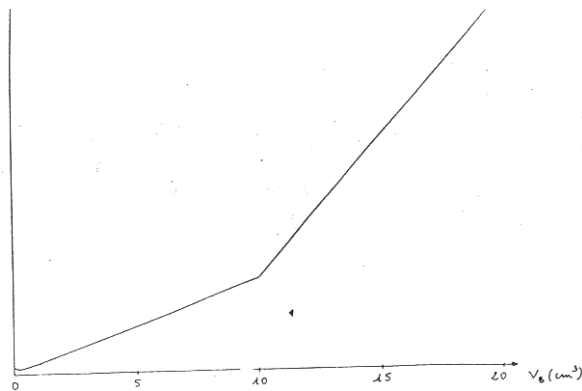
On donne ci-dessous l'allure de la courbe obtenue.



Près du point équivalent la courbe réelle est arrondie. Le volume équivalent est obtenu par extrapolation à l'intersection des deux segments de droite.

Qualitativement, la réaction de dosage s'écrivant :  $H_3O^+ + (Cl^-) + (Na^+) + OH^- \rightarrow 2.H_2O + (Cl^-) + (Na^+)$   
 Avant l'équivalence on consomme des  $H_3O^+$  ( $\lambda^\circ$  important) et on introduit des  $Na^+$  ( $\lambda^\circ$  faible) :  $\sigma$  diminue  
 Après l'équivalence on introduit (sans réaction) des  $Na^+$  et des  $OH^-$  :  $\sigma$  augmente

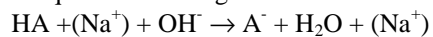
## Quelques exemples et leur interprétation qualitative :



### Acide faible/base forte

On donne ci-contre la courbe  $G = f(V)$  pour le dosage d'un acide faible HA ( $pK_a = 4,5$ ) par une base forte.

L'équation de dosage est :



Avant l'équivalence on introduit des ions  $Na^+$  dans le bécher où des ions  $A^-$  sont produits par la réaction ; la conductance augmente donc.

Après l'équivalence on introduit (sans réaction) des ions  $Na^+$  et des ions  $OH^-$  dans le bécher ; rappelons que les ions  $OH^-$  ont une conductivité particulièrement importante. La conductance augmente donc plus vite.

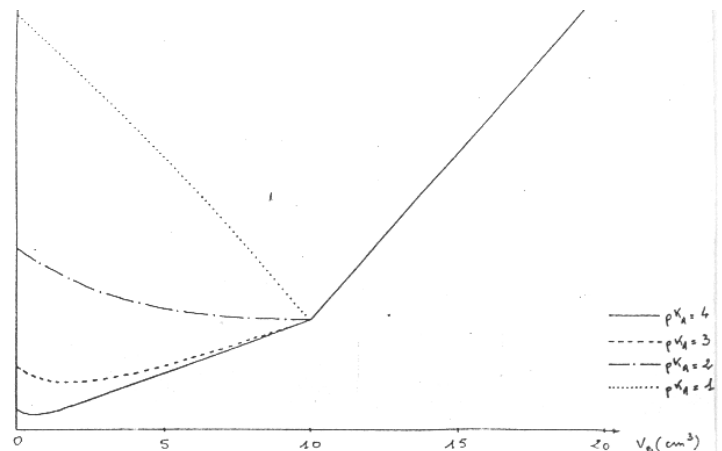
Remarque : on peut remarquer au tout début de la courbe une petite décroissance de  $G$ , plus visible sur les courbes qui vont suivre. Celle-ci vient de l'existence d'une faible dissociation de l'acide faible en solution et donc de la présence d'une faible quantité d'ions  $H_3O^+$ . La disparition de ceux-ci particulièrement conducteur conduit à la décroissance observée.

### Influence du $pK_a$

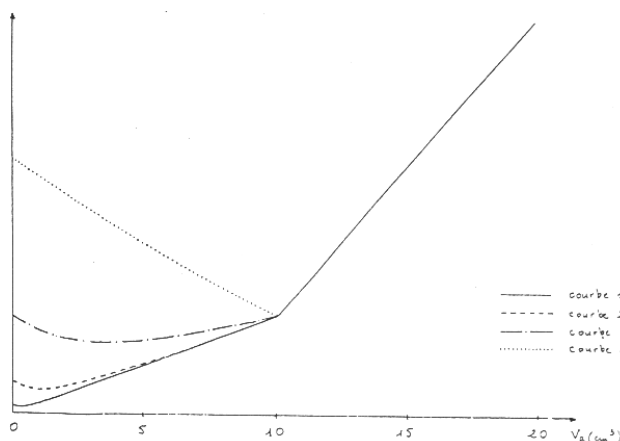
On a simulé les courbes  $G = f(V)$  pour différentes valeurs de  $pK_a$ .

Plus le  $pK_a$  est faible, plus l'acide est dissocié au départ et plus la partie « consommation des  $H_3O^+$  présents au départ » dure.

Dans le cas où l'acide est très dissocié au départ ( $pK_a$  faible) la courbe se rapproche de celle d'un acide fort. A noter qu'après l'équivalence le problème ne se pose plus, l'augmentation de  $G$  provenant de l'introduction d'ions  $Na^+$  et  $OH^-$  qui ne réagissent pas et donc cette partie de la courbe ne dépend pas de l'acide faible dosé



### Influence de la dilution de la base forte et de l'acide faible ( $pK_a = 4,5$ )



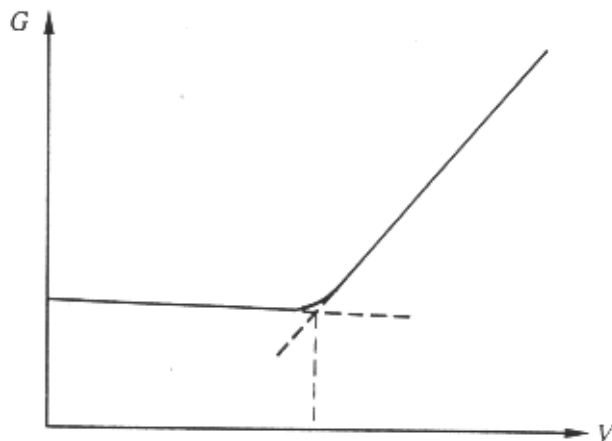
Ici 4 courbes simulées pour des concentrations initiales en acides et bases toujours égales mais de valeurs respectives  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  mol/l en allant de la courbe 1 à la courbe 4.

Qualitativement, plus l'acide est dilué plus il est dissocié au départ et on retrouve l'interprétation de l'influence du  $pK_a$ .

Pour le quantitatif voir Annexe 03 p 16

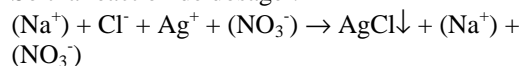
### Dosage d'un chlorure par les ions $\text{Ag}^+$

On peut également suivre des réactions de précipitations par conductimétrie.



La courbe ci-contre représente l'évolution de  $g$  en fonction de  $V$  pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

Soit la réaction de dosage :



Avant l'équivalence on « remplace » formellement des ions  $\text{Cl}^-$  ( $\lambda^\circ = 7.63 \cdot 10^{-3}$  SI) par des ions  $\text{NO}_3^-$  ( $\lambda^\circ = 7.14 \cdot 10^{-3}$  SI).  $G$  va donc diminuer faiblement.

Après l'équivalence on ajoute des ions  $\text{Ag}^+$  et des ions  $\text{NO}_3^-$  sans réaction ;  $G$  va donc augmenter.

On donne pour finir deux courbes plus complexes :

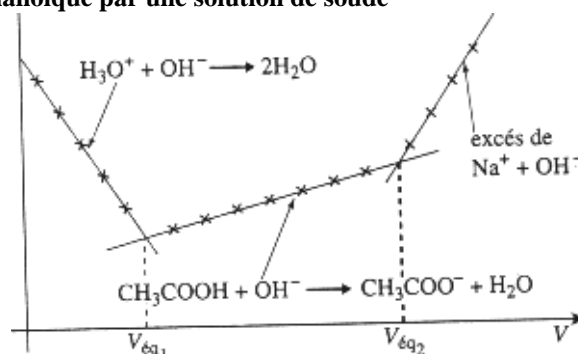
### Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque par une solution de soude

La courbe est donnée ci-contre ;

$V < V_{\text{eq1}}$  On « remplace » des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par des  $\text{Na}^+$   
 $G$  diminue

$V_{\text{eq1}} < V < V_{\text{eq2}}$  On apporte des ions  $\text{Na}^+$  et on génère des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .  
 $G$  augmente

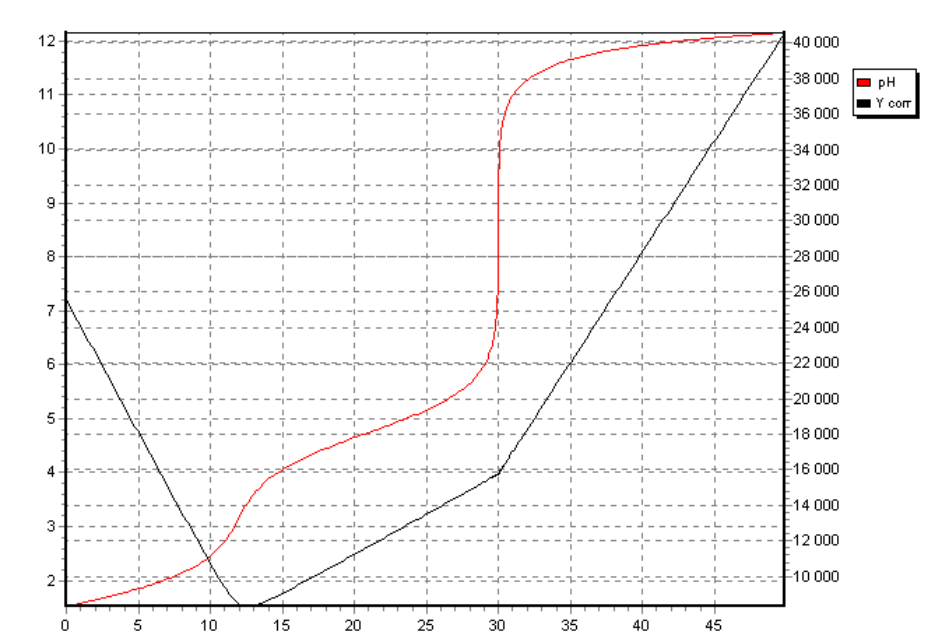
$V > V_{\text{eq2}}$  On apporte des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  (plus mobile que les  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )  
 $G$  augmente plus vite.



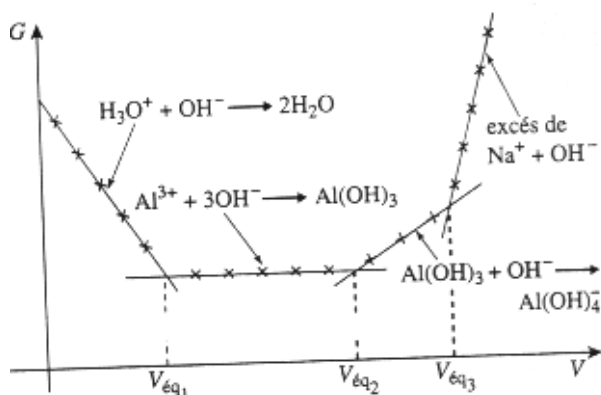
### De la complémentarité de la conductimétrie et de la pH-métrie

Dosage d'un même mélange d'un acide faible et d'un acide fort ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{HCl}$ )

- première équivalence plus précise en conductimétrie, deuxième en pH-métrie



**Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium par une solution de soude .  
 Acido-basicité, précipitation et redissolution par complexation.**



$V < V_{eq1}$  On « remplace » des ions  $H_3O^+$  par des ions  $Na^+$ ;  $G$  diminue

$V_{eq1} < V < V_{eq2}$  On « remplace » des ions  $Al^{3+}$  par trois ions  $Na^+$ . (le logiciel de simulation considère qu'ils ont des conductivités molaires équivalentes égales;  $G$  stagne

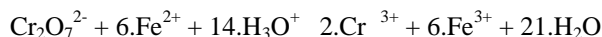
$V_{eq2} < V < V_{eq3}$  On apporte des ions  $Na^+$  et on forme des ions  $Al(OH)_4^-$ ;  $G$  augmente

$V > V_{eq3}$  On apporte des ions  $Na^+$  et  $OH^-$  (plus mobile que les  $CH_3COO^-$ ).  $G$  augmente plus vite

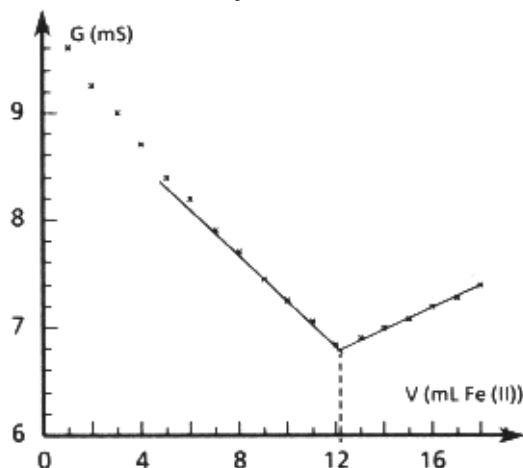
**Dosage d'oxydo-réduction :**

Lorsque le dosage redox consomme des ions  $H_3O^+$ , il peut être suivi par conductimétrie (ne pas mettre un grand excès d'acide);

Soit à envisager le dosage des ions dichromate par les ions Fe(II); la réaction de dosage s'écrit :



10 ml de dichromate, 2.5 ml d'acide sulfurique à 1 mol/l et 200ml d'eau sont placés dans le bécher. Le sel de Mohr (0.1 mol/l) est ajouté à la burette. On suit ici la conductance en fonction du volume de Fe(II) versé.



L'analyse de la courbe est la suivante :

Les ions dichromates sont progressivement remplacés par les ions  $Cr^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  qui ont des conductivités du même ordre de grandeur. La diminution de la conductance avant l'équivalence est due à la consommation des ions  $H_3O^+$ .

Après l'équivalence la conductance augmente par apport d'ions.

**Cinétique chimique :**

1) Soit à suivre expérimentalement la vitesse de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle .

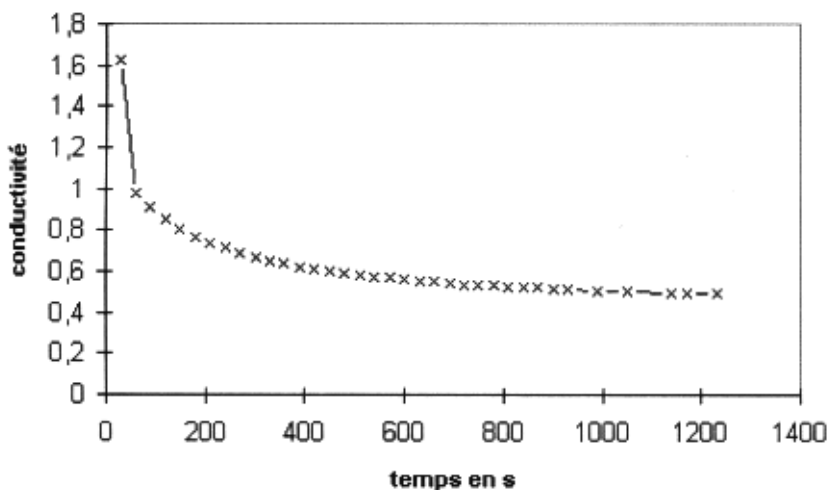


**Protocole :** On mélange rapidement dans un bécher 100 ml d'éthanoate d'éthyle et 100 ml de soude à 0.1 mol/l. La cinétique est suivie en notant périodiquement la conductivité de la solution au cours du temps.

**Justification :** A mesure que les ions  $OH^-$  sont consommés, ils sont remplacés mole à mole par des ions éthanoate beaucoup moins mobiles. La conductivité diminue, ce qui permet de connaître la concentration en  $OH^-$

Résultat :

conductivité en fonction du temps



Pour aller plus loin :

Montrons que la réaction est d'ordre 2 ( $1/[\text{OH}^-]$  et  $1/\text{ester}$ )

**Théorie :**

Loi cinétique :

Réaction d'ordre 2 :  $-d[\text{OH}^-]/dt = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$

$$dx/dt = k \cdot (C - x)^2$$

$$dx/(C - x)^2 = k \cdot dt$$

$$1/(C - x) - 1/C = k \cdot t$$

$$\text{soit : } 1/(1-x/C) = k \cdot C \cdot t + 1$$

**Relation avec la conductivité :**

$$\text{à } t=0 \quad \sigma_0 = C \cdot \epsilon^\circ(\text{OH}^-)$$

$$\text{à } t \quad \sigma = (C - x) \cdot \epsilon^\circ(\text{OH}^-) + x \cdot \epsilon^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\text{à } t = \quad \sigma = C \cdot \epsilon^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

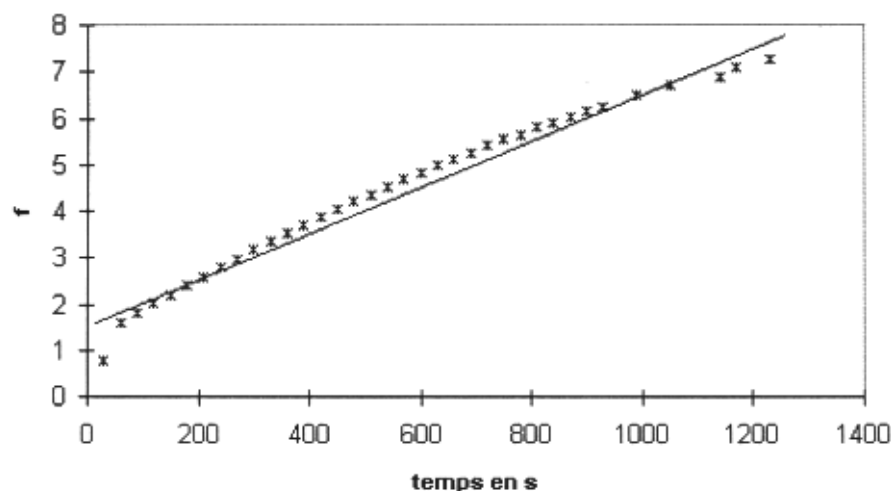
$$\text{d'où : } \sigma = C \cdot \epsilon^\circ(\text{OH}^-) + x \cdot (\epsilon^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \epsilon^\circ(\text{OH}^-)) = \sigma_0 + x/C \cdot (\sigma - \sigma_0)$$

$$x/C = (\sigma - \sigma_0) / (\sigma - \sigma_0) \text{ et } 1/(1-x/C) = (\sigma - \sigma_0) / (\sigma - \sigma_0)$$

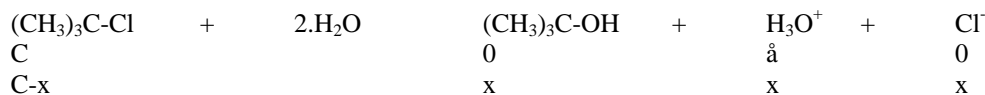
Si la réaction est d'ordre 2 on a donc :  $1/(\sigma - \sigma_0)$  fonction affine de t.

Résultat : courbe  $1/(\sigma - \sigma_0) = f(t)$ .

détermination de l'ordre de la réaction



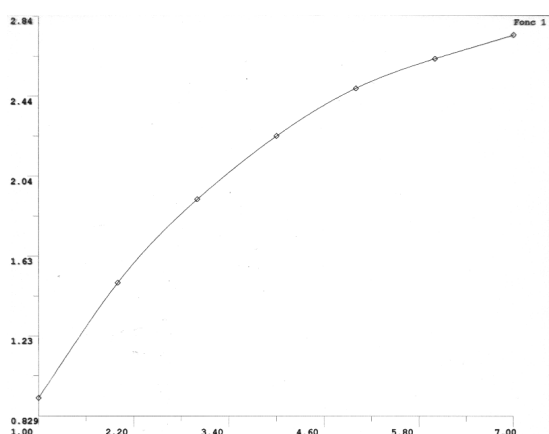
2) Soit à suivre expérimentalement l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle (2-chloro-2-méthylpropane)



**Protocole :** On place dans un bécher de 100 ml 25g d'eau. On prépare dans un bécher de 50 ml une solution de 1 ml de chlorure de tertio-butyle dans 25g d'acétone (31,5 ml). Introduire les deux béchers dans un bain thermostaté (t = 20°C). Plonger la cellule conductimétrique dans l'eau. Ajouter la solution de chlorure de tertio-butyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la conductivité pendant environ 30 min (temps considéré comme ) si on veut faire la deuxième partie sinon 10 minutes suffisent. Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

**Justification :** La réaction forme des ions et la conductivité augmente.

**Résultat :** Courbe  $\sigma = f(t)$  avec t en min



**Pour aller plus loin :**

Montrons que la réaction est d'ordre 1

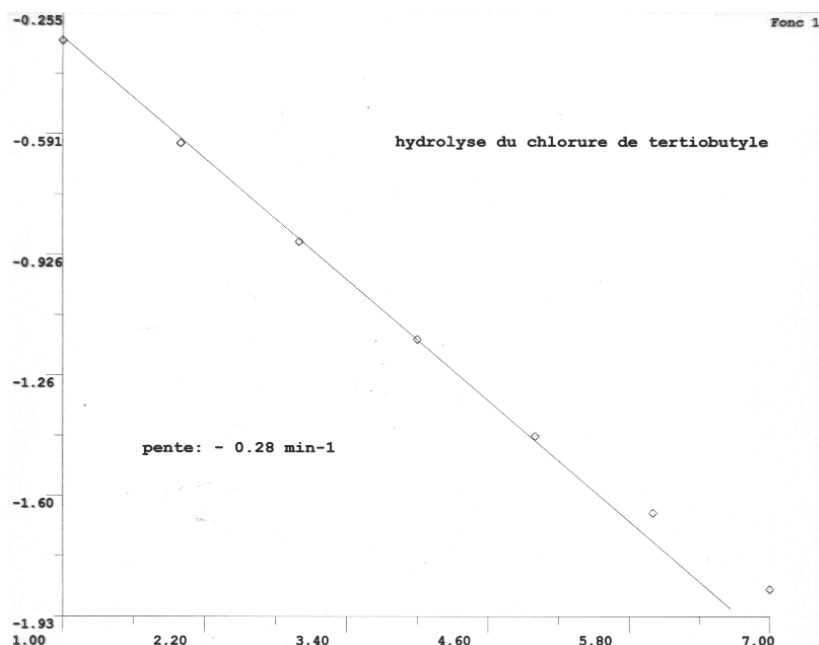
**Théorie :**

Loi cinétique, réaction d'ordre 1 :  $-d[\text{RCI}]/dt = K.[\text{RCI}]$   $dx/dt = k.(C - x)$   $dx/(C - x) = k.dt$

$$\text{Ln}[(C - x)/C] = -k.t$$

$$\text{à } t \quad \sigma = x. \epsilon^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + x. \epsilon^\circ(\text{Cl}^-)$$

$$\text{à } t = \quad \sigma = C. \epsilon^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + C. \epsilon^\circ(\text{Cl}^-) \quad x/C = (\sigma - \sigma_0) / \sigma \quad \text{Ln}[(\sigma - \sigma_0) / \sigma] = -k.t$$



Remarque :

-L'expérience peut être reproduite avec :

20g d'eau, 30g d'acétone et 1 ml de chlorure de tertio-butyle pour montrer l'influence du solvant

On peut également l'effectuer à une température différente ce qui donne accès à l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénius :

$$k = A.\exp(-E_a/RT)$$

## Annexe 00

### Document issu de « Electronique pratique n° 18 »

Pourquoi ne relie-t-on pas tout simplement une sonde à un multimètre sur la fonction ohmmètre ?

Parce que l'ohmmètre imposerait entre les plaques une tension toujours de même signe.

Cette tension ferait migrer les cations vers la plaque négative, les anions vers la plaque positive.

Il en résulterait un champ électrique croissant antagoniste à celui imposé, d'où comme résultat une résistance croissante tendant finalement vers l'infini.

Il faut donc imposer une tension alternative de valeur moyenne rigoureusement nulle entre les plaques le mieux étant évidemment que cette tension soit sinusoïdale.

La fréquence doit être assez grande pour que le phénomène de migration des ions n'ait pas le temps de se manifester pendant une demi-période où la tension est de même sens.

Elle ne doit pas être trop grande pour éviter la perturbation par les capacités parasites des solutions peu conductrices et aussi pour que les AOP utilisés dans le conductimètre opèrent avec précision.

Sur les conductimètres usuels, la fréquence choisie est d'autant plus élevée que la substance étudiée est conductrice. (exemple Schott :

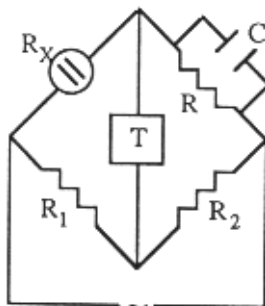
- 81 Hz/ calibre 200 $\mu$ S/cm,
- 326 Hz/ calibre 2000 $\mu$ S/cm
- 1300 Hz/ calibre 20 mS/cm

Mais les autres conductimètres de l'établissement fonctionnent à fréquence fixe :  
(WTW : 126 Hz et Heito : 660 Hz)

Par l'utilisation du courant alternatif, un effet capacitif apparaît dans la cellule de mesure.

La cellule de mesure se comporte comme une capacité en parallèle sur une résistance, que l'on équilibre en insérant une capacité variable dans une autre branche du pont.

Pont de Kohlrausch :



Les conductimètres actuels mesurent un courant de dérivation du pont

## Annexe 01

Une idée astucieuse :

En partant de :  $\hat{a}^2/C(1 - \hat{a})$

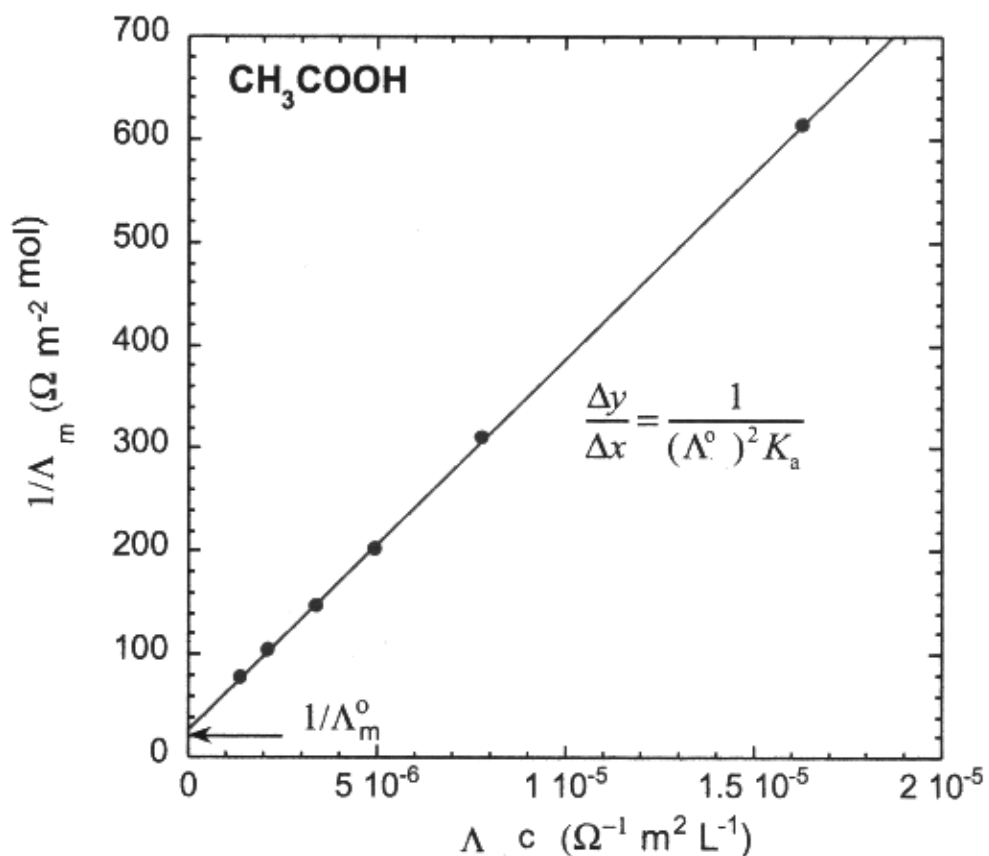
et de :  $\hat{a} = \ddot{E}/\ddot{E}^\circ$

on a facilement :  $K_a = (\ddot{E}/\ddot{E}^\circ)^2 / C(1 - \ddot{E}/\ddot{E}^\circ)$

d'où :  $(\ddot{E}/\ddot{E}^\circ)^2 \cdot K_a / C + \ddot{E}/\ddot{E}^\circ = 1$

et  $\ddot{E} \cdot C / \ddot{E}^{\circ 2} \cdot K_a + 1/\ddot{E}^\circ = 1/\ddot{E}$

$1/\ddot{E}$  est donc une fonction affine de  $\ddot{E} \cdot C$  d'ordonnée à l'origine  $1/\ddot{E}^\circ$  et de pente  $1/K_a \cdot \ddot{E}^{\circ 2}$ .



## Annexe 02

Lorsque un potentiel est appliqué entre deux électrodes les ions se trouvant dans la solution subissent l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ . L'ion de charge  $z.E$  subit une force proportionnelle au champ :  $\vec{F} = z e \cdot \vec{E}$ . Le champ accélère le mouvement des cations (+) vers l'électrode (-) et des anions (-) vers l'électrode (+).

Par contre, durant son déplacement, l'ion subit une force de friction proportionnelle à la vitesse de l'ion.

$$f = 6 \cdot \eta \cdot \zeta \cdot a \cdot v$$

où :

- $a$  = taille (rayon hydrodynamique) de l'ion
- $v$  : vitesse de déplacement de l'ion
- $\zeta$  : viscosité de la solution.

La vitesse limite est atteinte lorsque :

$$f = F$$

$$\text{Soit : } v = z \cdot e \cdot \vec{E} / f$$

La vitesse de déplacement est proportionnelle à l'intensité du champ appliqué :  $v = \mu \vec{E}$   
 où  $\mu$  représente la mobilité de l'ion. (unité  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )

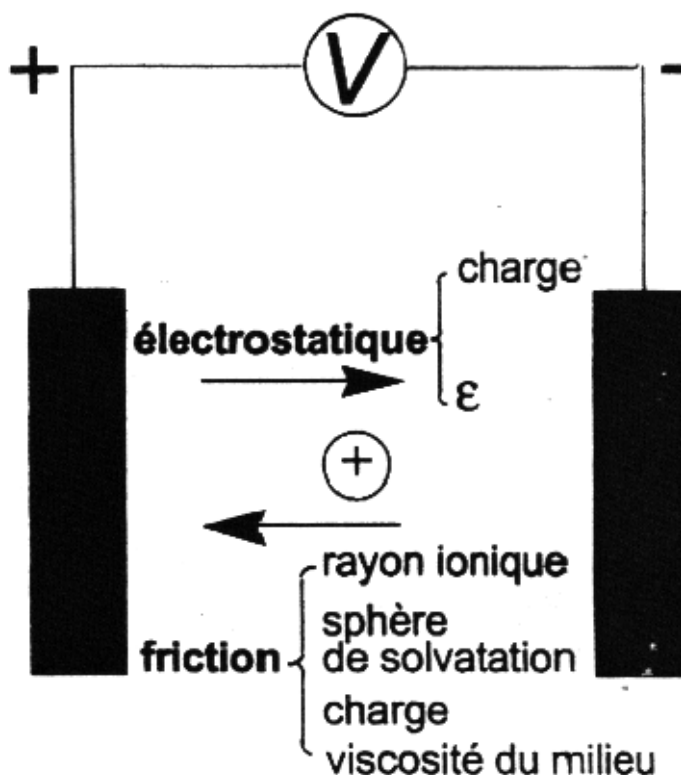
**$\mu = v / \vec{E} = z \cdot e \cdot \vec{E} / 6 \cdot \eta \cdot \zeta \cdot a \cdot v$  ; la mobilité est inversement proportionnelle à  $a$ .**

- Données des métaux alcalins (cf commentaires page suivante)

ion	$\mu (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$ à 25°C	rayon ionique (pm)
$\text{Li}^+$	4.01	59
$\text{Na}^+$	5.19	102
$\text{K}^+$	7.62	138
$\text{Rb}^+$	7.92	149
$\text{Cs}^+$	8.00	167

- Données  $\text{R}_4\text{N}^+$  ou  $\text{RCOO}^-$

ions	$\mu (10^{-8} \text{ SI})$
$\text{NH}_4^+$	7.63
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	4.65
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	3.38
$\text{HCOO}^-$	5.66
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4.24



Les données expérimentales confirment la relation inverse entre  $\mu$  et le rayon ionique des ions volumineux tels que  $R_4N^+$  ou  $RCOO^-$  mais pas pour les petits ions.

Cette contradiction s'explique par le fait que le rayon  $a$  dans l'équation  $\eta = z \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot \zeta \cdot \epsilon \cdot a$  est le rayon hydrodynamique ou le rayon de Stokes de l'ion.

Le rayon de Stokes tient compte des molécules d'eau ou de solvant qui sont associées avec l'ion.

Des petits ions engendrent des champs électriques qui sont plus grands que ceux des gros ions. ( $\hat{a} = z \cdot e / r^2$ )

### Les petits ions sont donc plus solvatés que les gros

Données : Ordre de grandeur des diamètres effectif des ions hydratés en solution aqueuse :

ions	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
Diam (* $10^8$ (cm))	6	4-4.5	3	2.5	2.5

### Annexe 03

Facteurs influençant le coefficient de dissociation d'un acide faible

$$K_a = \hat{a}^2 \cdot C / (1 - \hat{a})$$

$$C \cdot \hat{a}^2 + K_a \cdot \hat{a} - K_a = 0$$

$$\hat{a} = (-K_a + (K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot C)^{1/2}) / 2 \cdot C$$

Influence de C ( $K_a = 10^{-4}$ )

C(mol/l)	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Alpha	0.031	0.095	0.27	0.618

Influence de  $K_a$  ( $C = 10^{-1}$  mol/l)

$K_a$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Alpha	0.618	0.27	0.095	0.031