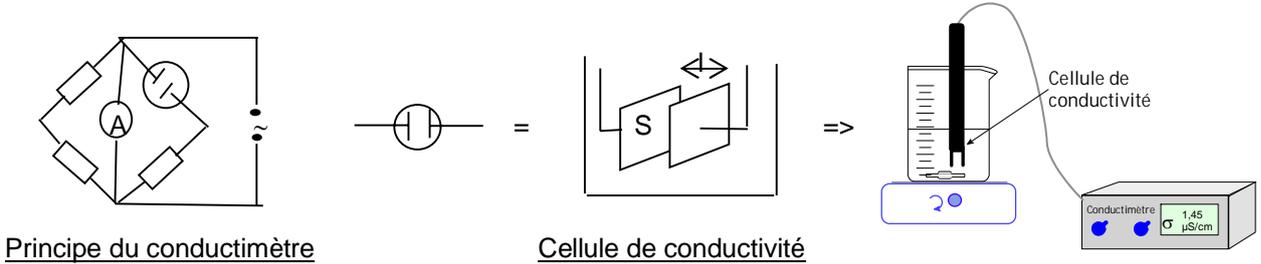


CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS AQUEUSES IONIQUES

La conductivité d'une solution traduit sa capacité à conduire l'électricité. Seuls les ions en solution participent à cette conductivité.

La théorie : appareillage, mesures, exploitation et prévision



Le pont de Wheastone est alimenté en alternatif pour éviter la polarisation des électrodes et une électrolyse de la solution. Le conductimètre traduit le déséquilibre du pont par mesure du courant dans le pont par A (ampèremètre) et transforme cette valeur en valeur de R (résistance) ou G (conductance)

L'échantillon de solution entre les plaques constitue la résistance de la 4° branche du pont de Wheastone.

Les deux plaques sont recouvertes de platine platiné. TRES fragiles, il ne faut jamais les toucher. **On les rince seulement par un jet de pissette au dessus, l'excédent d'eau est absorbé par l'extérieur à l'aide de papier Joseph.**

Un conductimètre est donc un **OHMMETRE**.

Définition des paramètres physiques

Mnémotechnique :
 $R^{-1} = G$, lettres latines → "ance"
 ↓ $k (= l/S)$
 $\rho^{-1} = \sigma$, lettres grecques → "ité"

Soit R la résistance en ohm du "cube" de solution de volume (S x l) en m³ :

$$R = \rho \cdot (l / S) \quad \text{où } \rho \text{ est la résistivité de la solution}$$

En chimie, il est plus facile de travailler avec la conductance G (ohm⁻¹) car G ↑ si [ions] ↑.

$$G = 1/R = (1/\rho) \cdot (S/l) = \sigma \cdot (S/l) \quad \text{où } \sigma = 1/\rho \text{ est la conductivité de la solution}$$

Conductance
Résistance
Résistivité
Conductivité
Résistivité

Le rapport l / S , caractéristique de la cellule, en m⁻¹ , est appelé constante de cellule, noté k. $k = l / S \text{ (m}^{-1}\text{)}$

donc

$$R = k \cdot \rho$$

Résistance
Ω
↓
m⁻¹.
Résistivité
Ω.m

et

$$\sigma = k \cdot G$$

Conductivité
S.m⁻¹
↓
m⁻¹
Conductance
S

Sur le conductimètre, on lit R ou G selon le type d'appareil.

Les courbes sont tracées en portant **UNIQUEMENT G** (proportionnel à σ) ou $\sigma = f (V_{\text{versé}})$. Si l'appareil ne donne que R, il faut donc calculer $G = 1/R$ avant le tracé.

Relations entre paramètres physiques et caractéristiques chimiques

La résistivité d'une solution dépend de la "mobilité" des porteurs de charge et de leur nombre...donc la conductivité dépend de la nature des porteurs de charge et de leur concentration.

La "mobilité" d'une espèce i sera traduite par la **conductivité molaire partielle à dilution infinie λ_i°** pour un porteur de charge i donné, **valeur donnée par unité de charge.**

Le terme "**à dilution infinie**" est important : en effet, des espèces ioniques ne se déplacent pas de la même manière selon que le milieu soit très riche en charges (on dit de forte **force ionique**) ou totalement isolées dans le solvant (dilution infinie) .

En réalité dans une solution présentant une certaine force ionique, la conductivité molaire partielle de l'espèce i λ_i se calcule à partir de λ_i° : $\lambda_i \approx \lambda_i^\circ - a \sqrt{c_i}$ où a dépend de la force ionique, qui \uparrow quand $[ions] \uparrow$.

Nous considérerons toujours la conductivité molaire partielle λ_i égale à λ_i° . Néanmoins, dans certaines conditions, on prendra soin de travailler à force ionique constante, c'est-à-dire avec une quantité globale d'ions en solution à peu près constante. C'est la raison pour laquelle on ajoute parfois KNO_3 inerte en solution.

Moyennant ces hypothèses , on a alors un modèle : la **RELATION DE KOHLRAUSCH** :

$$(1) \quad \overset{\text{mesuré}}{\sigma} \approx \overset{\text{calculé}}{\Lambda} = \sum |z_i| \cdot \lambda_i^\circ \cdot c_i$$

$S.m^{-1}$ $S.m^{-1}.mol^{-1}.l$ et $mol.l^{-1}$
 ou $S.m^2.mol^{-1}$ et $mol.m^3$

z_i charge de l'espèce ionique i à la concentration c_i .

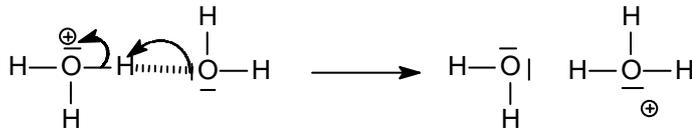
☞ bien lire les unités données

Donc la mesure de G fournit très simplement σ (via la constante de cellule $\sigma = k.G$) qui donne un renseignement très précieux sur les concentrations des espèces **ioniques** en solution.

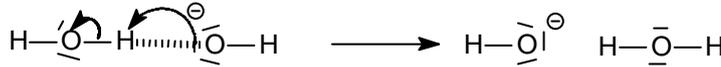
Communément, on note Λ **la conductivité calculée** par la relation de Kohlrausch et σ **la conductivité mesurée**.

Comment se déplacent les ions ? A part H^+ et OH^- , tous les ions se déplacent avec leur couche de solvatation, qui varie d'un ion à l'autre. Plus les ions sont petits et fortement chargés, plus la sphère de solvatation est large...et moins bien ils se déplacent. Mais les variations relatives de λ_i° pour tous les ions autres que H^+ et OH^- sont très faibles , de sorte que pour un travail approché on a coutume de les considérer quasi identiques (voir table) .

Pourquoi H^+ et OH^- sont-ils différents dans l'eau ? car ils se déplacent de la façon suivante:



où l'on constate que l'ion H_3O^+ s'est déplacé sans aucun mouvement physique des atomes : seuls les électrons ont bougé. Ce type de déplacement est très rapide car peu (voire pas) coûteux en énergie : on casse et reforme des liaisons identiques.



où l'on constate que de même OH^- s'est déplacé sans mouvement de noyau. Ce déplacement est légèrement plus coûteux en énergie car la liaison σ qui casse était dans une espèce neutre (=> énergie d'activation plus élevée que dans le cas précédent) .

On retiendra $\lambda^\circ_{H^+} > \lambda^\circ_{OH^-} \gg \lambda^\circ_{ion\ quelconque}$

≈ 35 ≈ 20 ≈ 5 en $mS.m^2.mol^{-1}$

Si elle existe, c'est donc la variation de la quantité de H^+ ou de OH^- qui donne la variation globale de la conductivité d'une solution.

Exploitation expérimentale en dosage

Soit une espèce dosée A^+B^- en solution (volume V_0 , c_A $mol.l^{-1}$) par une espèce tirée de la burette P^+Q^- (c_Q $mol.l^{-1}$) selon la réaction simple :



donc avant l'équivalence **en appliquant la loi de Kohlrausch**:

$$\sigma = \lambda^\circ_{A^+} [(c_A V_0 - c_Q V_{\text{versé}}) / (V_0 + V_{\text{versé}})] + \lambda^\circ_{B^-} [(c_A V_0) / (V_0 + V_{\text{versé}})] + \lambda^\circ_{P^+} [(c_Q V_{\text{versé}}) / (V_0 + V_{\text{versé}})]$$

$$= [1 / (V_0 + V_{\text{versé}})] \times ([\lambda^\circ_{A^+} \cdot c_A V_0 + \lambda^\circ_{B^-} (c_A V_0)] + [(\lambda^\circ_{P^+} - \lambda^\circ_{A^+}) c_Q] \cdot V_{\text{versé}})$$

$$= [1 / (V_0 + V_{\text{versé}})] \times (\alpha + \beta \cdot V_{\text{versé}})$$

DONC , si $V_o + v_{\text{versé}}$ est une constante, c'est-à-dire **si on peut négliger la dilution**, alors σ varie de façon affine en fonction de $v_{\text{versé}}$ avant l'équivalence de pente proportionnelle à $(\lambda^{\circ}_{\text{P}+} - \lambda^{\circ}_{\text{A}+})$ (facteur = $c_Q \times v/V_o$)

De même après l'équivalence (**loi de Kohlrausch**):

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-} [(C_Q v_{\text{versé}} - C_A V_o) / (V_o + v_{\text{versé}})] + \lambda^{\circ}_{\text{B}^-} [(C_A V_o) / (V_o + v_{\text{versé}})] + \lambda^{\circ}_{\text{P}^+} [(C_Q v_{\text{versé}}) / (V_o + v_{\text{versé}})] \\ &= [1/(V_o + v_{\text{versé}})] \times ([-\lambda^{\circ}_{\text{Q}^-} \cdot (C_A V_o) + \lambda^{\circ}_{\text{B}^-} \cdot (C_A V_o)] + [(\lambda^{\circ}_{\text{P}^+} + \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-}) C_Q] \cdot v_{\text{versé}}) \\ &= [1/(V_o + v_{\text{versé}})] \times (\alpha' + \beta' \cdot v_{\text{versé}}) \end{aligned}$$

DONC , si $V_o + v_{\text{versé}}$ est une constante, c'est-à-dire **si on peut négliger la dilution**, alors σ varie de façon affine en fonction de $v_{\text{versé}}$, après l'équivalence, de pente proportionnelle à $(\lambda^{\circ}_{\text{P}^+} + \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-})$ (même facteur = $c_Q \times v/V_o$)

On obtient deux portions de droite. A l'intersection, l'abscisse est le volume équivalent.

Si on ne peut pas négliger la dilution, il suffit de tracer $\sigma \times (V_o + v_{\text{versé})}$ en fonction de $v_{\text{versé}}$ qui est lui forcément affine (à force ionique constante...phénomène négligé toujours...)

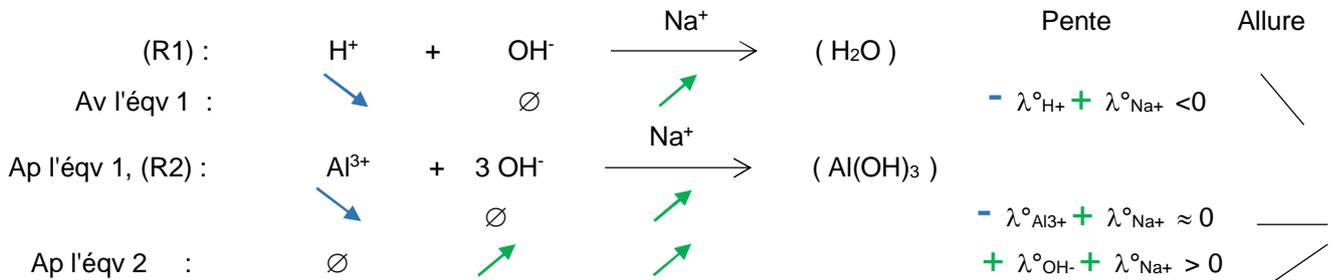
Prévision / Justification de l'allure des courbes en dosage

- Ecrire chaque réaction de dosage, en faisant apparaître, en plus, sur la flèche, les ions spectateurs en quantité variable (tirés de la burette).
- S'intéresser seulement à la variation des espèces ioniques, avant, puis après chaque équivalence.

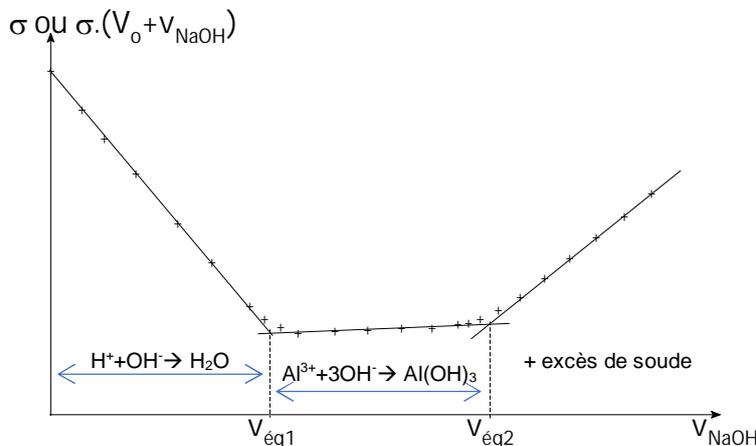
Si l'ion	Augmente	Diminue	Ne varie pas	Est absent
Symbole	↗	↘	→	∅
Contribution à la pente	+ λ°_i	- λ°_i	0	0

- Faire un bilan des pentes grâce à $\lambda^{\circ}_{\text{H}^+} > \lambda^{\circ}_{\text{OH}^-} \gg \lambda^{\circ}_{\text{ion quelconque}}$

Exemple : Dosage conductimétrique d'un mélange de HCl, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, par NaOH



=>



Eq 1 : $n_{\text{H}^+}^{\text{EI}} = n_{\text{OH}^-}^{\text{à éq1}}$

Eq 2 : $n_{\text{Al}^{3+}}^{\text{EI}} = \frac{n_{\text{OH}^-}^{\text{éq1 à éq2}}}{3}$

Questions de l'examineur, sur la technique, en concours, pendant le TP :

- Pourquoi attend-on des segments de droite en conductimétrie ?

Parce que la conductivité est proportionnelle à la concentration des ions en solution, et que la loi de Kohlraush permet de montrer l'équation affine pendant chaque domaine de dosage.

- Quelle est la différence entre cette méthode de dosage et une méthode potentiométrique ?

En potentiométrie, on mesure une différence de potentiel, alors qu'ici on a mesuré une résistance, traduite en conductance, puis en conductivité par l'électronique du conductimètre. On a utilisé une cellule, et pas d'électrodes.

- Pourquoi votre tracé $\sigma = f(v)$ ne présente-t-il pas de segments de droite ? Que proposez-vous ?

Parce que la dilution en cours de dosage n'était pas négligeable, car le volume initial V_0 n'était pas assez grand par rapport au volume qu'on a versé pour faire le dosage.

On peut proposer : 1) Tracer $\sigma.(V_0+v) = f(v)$, mais il faut connaître précisément V_0

2) Recommencer le dosage en ajoutant un volume V_{dilution} connu important, pour que $V_0 \approx C^{te}$

3) Recommencer le dosage dans les mêmes conditions mais en connaissant V_0 pour pouvoir tracer $\sigma.(V_0+v) = f(v)$

- Pourquoi n'est-il pas toujours possible de diluer beaucoup l'état initial ?

Parce que diluer trop peut retarder, voire empêcher, les réactions de précipitation.

En effet il faut $[A^-]^n > K_s / [M^{n+}]$ pour que le précipité se forme. Si $[M^{n+}]$ devient trop faible par dilution, $[A^-]_{\text{lim}}$ (A^- versé de la burette), peut ne pas être atteint dès la 1^o goutte, ou jamais atteint.

- Quelles sont les autres techniques expérimentales de dosage ?

Dosage potentiométrique (mesure de ddp, ou mesure de pH à l'aide d'une électrode de verre combinée)

Dosage colorimétrique (avec un indicateur de fin de réaction, ou un indicateur coloré)

Dosage spectrophotométrique UV-visible.

- Peut-on toujours utiliser la technique conductimétrique ?

Non, car il faut que les quantités d'ions varient en solution, et que les conductivités varient différemment de part et d'autre de l'équivalence.

Les réactions de précipitation sont particulièrement bien indiquées pour cette technique, car on forme un solide neutre, ce qui assure les conditions précédentes.