

1 La conductimétrie

Conductance : la conductance G d'une solution électrolytique (= une solution qui conduit le courant, donc qui contient des ions), exprimée en siemens (symbole S), est l'inverse de la résistance R , exprimée en ohm (symbole Ω) :

$$G = \frac{1}{R}$$

Conductance d'une solution : la portion de solution électrolytique comprise entre des électrodes parallèles, de surface S et distantes de ℓ , a pour conductance :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell}$$

σ est la conductivité de la solution, exprimée en $S \cdot m^{-1}$. Elle ne dépend ni du volume de solution, ni du système de mesure : c'est une donnée intrinsèque à la solution, qui ne dépend que des ions qu'elle contient et de leurs concentrations respectives.

Conductimètre : appareil mesurant directement la conductivité σ d'une solution.

Certains conductimètres plus rudimentaires fournissent uniquement la conductance G de la solution comprise entre les deux électrodes de la cellule, il faut faire le calcul à chaque mesure. Pour une cellule donnée,

$$G = K\sigma \quad \Leftrightarrow \quad \sigma = \frac{G}{K}$$

où K est la constante de cellule. Pour une cellule formée de deux plaques identiques, de surface S , parallèles et en vis-à-vis, distantes de ℓ , la constante de cellule est :

$$K = \frac{S}{\ell}$$

même si certains utilisent la convention inverse ($K = \ell/S$). Si l'on reste sur cette convention, K est alors exprimée en mètres (m).

Conductivité d'un électrolyte : La conductivité σ d'une solution ionique dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution, et de leur concentration molaire $[X_i]$:

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion X_i , donnée dans les tables (*nota bene* : il faut doubler ou tripler chaque contribution si l'ion est doublement ou triplement chargé!).

Unités SI : σ en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré par mole ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), $[X_i]$ en mole par mètres cube ($mol \cdot m^{-3}$).

Pour transformer les $mol \cdot L^{-1}$ en $mol \cdot m^{-3}$ il suffit de multiplier par mille.

Multiples et sous-multiples : En gras, les multiples et sous-multiples à connaître parfaitement.

TAB. 1 – Préfixes
du système international d'unités.

| Facteur | Préfixe | Symbole |
|------------|--------------|----------|
| 10^{24} | yotta | Y |
| 10^{21} | zetta | Z |
| 10^{18} | exa | E |
| 10^{15} | peta | P |
| 10^{12} | téra | T |
| 10^9 | giga | G |
| 10^6 | méga | M |
| 10^3 | kilo | k |
| 10^2 | hecto | h |
| 10^1 | déca | da |
| 1 | | |
| 10^{-1} | déci | d |
| 10^{-2} | centi | c |
| 10^{-3} | milli | m |
| 10^{-6} | micro | μ |
| 10^{-9} | nano | n |
| 10^{-12} | pico | p |
| 10^{-15} | femto | f |
| 10^{-18} | atto | a |
| 10^{-21} | zepto | z |
| 10^{-24} | yocto | y |

Voir aussi les tableaux 4 et 5 « spécial CM2 ».

2 L'état d'équilibre d'une réaction

- Les conductimètres indiquent directement la conductivité σ . L'unité est rappelée par une étiquette sur l'appareil (les appareils disposent de deux gammes : $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Pour un fonctionnement correct, la sonde doit être immergée jusqu'à ses deux orifices supérieurs ; il est recommandé de plonger aussi la sonde de température, pour une correction automatique à 25 °C.
- La sonde doit être rincée à l'eau distillée.

Ne pas toucher aux fils et aux électrodes de la sonde, ils sont extrêmement fins et fragiles !

- Les sondes sont déjà étalonnées, toutefois on peut faire une mesure de la conductivité d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en guise d'entraînement ou même pour re étalonner les sondes. On ne fera pas un tel étalonnage aujourd'hui.
- Il est nécessaire de bien agiter les solutions ; cependant, lors de la mesure proprement dite, on stoppera l'agitation et l'on attendra la stabilisation de l'affichage.
- Effectuez la mesure des conductivités de solutions d'acide éthanoïque, d'acide méthanoïque et d'acide benzoïque, toutes trois à la même concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se répartir le travail !

- Conservez ces trois solutions dans leurs béchers après la mesure, elles seront utiles pour pipetter.
- Utilisez les fioles de 50 mL et de 100 mL, ainsi que les pipettes de 10 mL, pour diluer les solutions précédentes, afin d'obtenir des solutions filles à $c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Six solutions filles au total : se répartir le travail au sein de la classe.

- Mesurez les conductivités des solutions que vous avez préparées.

Volume de solution pour les calculs : $V = 1,00 \text{ L}$.

a. Écrire les équations des réactions limitées entre les trois acides et l'eau. Dresser les tableaux d'avancement.

b. Dans chaque cas, exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations des espèces présentes à l'état final. En déduire la relation entre x_f et σ .

c. À partir des mesures, calculez dans chacun des neuf cas l'avancement final x_f , puis les concentrations molaires finales de chaque espèce.

d. Les *constantes d'acidité* sont définies par rapport aux concentrations à l'équilibre, tels que :

- Pour l'acide éthanoïque (*aa* comme *acide acétique*) :

$$K(\text{aa}) \triangleq \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

- Pour l'acide méthanoïque (*af* comme *acide formique*) :

$$K(\text{af}) \triangleq \frac{[\text{HCOO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCOOH}]_f}$$

- Pour l'acide benzoïque :

$$K(\text{be}) \triangleq \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_f}$$

Calculez ces constantes dans les neuf cas étudiés ici.

e. En déduire les $\text{p}K_A$ correspondants.

f. Conclure : de quoi dépendent les constantes d'acidité ? Méritent-elles leurs noms de « constantes » ?

3 Concentration d'un sérum physiologique

Activité B p. 465 – Loi de Kohlrausch

TAB. 2 – Conductivités molaires ioniques à 25 °C.

| Conductivités molaires partielles | |
|--|---|
| Ions | λ (mS·m ² ·mol ⁻¹) |
| H ₃ O ⁺ | 35,0 |
| CH ₃ COO ⁻ | 4,09 |
| HCOO ⁻ | 5,46 |
| C ₆ H ₅ COO ⁻ | 3,23 |
| K ⁺ | 4,6 |
| Cl ⁻ | 4,3 |

TAB. 3 – Constantes d'acidité à 25 °C.

| Constantes d'acidité | |
|----------------------|----------------------|
| Acides | K_A (sans unité) |
| Éthanoïque | $1,8 \times 10^{-5}$ |
| Méthanoïque | $1,8 \times 10^{-4}$ |
| Benzoïque | $6,4 \times 10^{-5}$ |

TAB. 4 – Multiples du mètre.

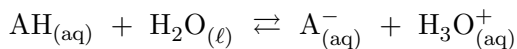
| | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|--|-----------------|--|--|-----------------|--|--|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| Tm | | | Gm | | | Mm | | | km | hm | dam | m |
| 10 ¹² | | | 10 ⁹ | | | 10 ⁶ | | | 10 ³ | 10 ² | 10 ¹ | 1 |
| téramètre | | | gigamètre | | | mégamètre | | | kilomètre | hectomètre | décamètre | mètre |

TAB. 5 – Sous-multiples du mètre.

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------------------|------------------|------------------|--|--|------------------|--|--|------------------|--|--|-------------------|--|--|-------------------|
| m | dm | cm | mm | | | μ m | | | nm | | | pm | | | fm |
| 1 | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | | | 10 ⁻⁶ | | | 10 ⁻⁹ | | | 10 ⁻¹² | | | 10 ⁻¹⁵ |
| mètre | décimètre | centimètre | millimètre | | | micromètre | | | nanomètre | | | picomètre | | | femtomètre |

2 L'état d'équilibre d'une réaction

On considère l'équation de dissociation sur l'eau de trois acides AH :



de quotient de réaction à l'équilibre appelé constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$$

D'après les coefficients stœchiométriques des équations de dissociation des acides AH sur l'eau, on peut écrire :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = c_f$$

De plus, par conservation de la matière ou directement dans un tableau d'avancement, on peut écrire :

$$c_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

où c_0 est la concentration en soluté apporté. Par suite :

$$c_0 = [\text{AH}] + c_f \quad \Leftrightarrow \quad [\text{AH}] = c_0 - c_f$$

On reporte dans le quotient de réaction :

$$K_A = \frac{c_f^2}{c_0 - c_f} \quad (1)$$

Dans le TP on considère différentes concentrations initiales en solutés apportés, notées c_0 , c_1 et c_2 , et différents acides faibles, notés (aa), (af) et (be). Pour chacun, à partir de la valeur de K_A donnée dans le TP et de l'équation (1), on peut calculer les valeurs de c_f : il s'agit d'une équation du second degré en c_f .

| Acides | c initiales | c_f (mol·L ⁻¹) |
|--------|---------------|------------------------------|
| (aa) | c_0 | $4,2 \times 10^{-4}$ |
| | c_1 | $1,8 \times 10^{-4}$ |
| | c_2 | $1,3 \times 10^{-4}$ |
| (af) | c_0 | $1,3 \times 10^{-3}$ |
| | c_1 | $5,0 \times 10^{-4}$ |
| | c_2 | $3,4 \times 10^{-4}$ |
| (be) | c_0 | $7,7 \times 10^{-4}$ |
| | c_1 | $3,3 \times 10^{-4}$ |
| | c_2 | $2,2 \times 10^{-4}$ |

Les conductivités des solutions sont toutes de la forme :

$$\sigma = \lambda_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

où on a négligé l'effet des ions hydroxyde $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ très minoritaires dans une solution aqueuse acide. On constate que l'on peut remplacer les concentrations par c_f et factoriser :

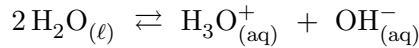
$$\sigma = (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot c_f$$

En utilisant les données du TP et les concentrations finales c_f calculées ci-dessus, on peut alors calculer σ (certaines valeurs sont données avec trois chiffres significatifs uniquement pour une question de lisibilité) :

| Acides | c initiales | σ (μS·cm ⁻¹) |
|--------|---------------|---------------------------------|
| (aa) | c_0 | 164 |
| | c_1 | 70 |
| | c_2 | 51 |
| (af) | c_0 | 526 |
| | c_1 | 202 |
| | c_2 | 138 |
| (be) | c_0 | 294 |
| | c_1 | 126 |
| | c_2 | 84 |

3 Concentration d'un sérum physiologique

- Dans un premier temps, on prépare une **échelle de concentration**, ce qui permet de tracer une **courbe d'étalonnage** donnant la conductivité σ_i en fonction de la concentration molaire c_i de chaque solution étalon.
- À chaque valeur de conductivité mesurée σ'_i on retire la **conductivité de l'eau distillée** σ_{ED} , cette dernière n'étant pas nulle en raison de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



- On **modélise** $\sigma_i = f(c_i)$ par une **droite**, relation affine de la forme $\sigma_i = a \cdot c_i + b$. Avec σ_i en siemens par centimètre ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et c_i en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

$$\sigma_i = 0,107 \cdot c_i + 26,4 \times 10^{-6} \quad \text{avec} \quad R^2 = 1$$

- Le **coefficient de corrélation** R^2 est proche de 1, donc la modélisation est correcte. Le coefficient b est négligeable par rapport aux valeurs de $a \cdot c_i$. On interprète cela comme une vérification de la **loi de Kohlrausch** : la conductivité σ_i est proportionnelle à la concentration c_i , ce qui s'écrit $\sigma_i = k \cdot c_i$. Avec σ_i en siemens par centimètre ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et c_i en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

$$\sigma_i = 0,111 \cdot c_i \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,999$$

Le **coefficient de corrélation** R^2 est proche de 1, donc la modélisation est correcte.

- **Unités** : si on a laissé σ_i en siemens par centimètre ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) et c_i en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), avec $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$, le coefficient de proportionnalité k va s'exprimer en :

$$[k] = \left[\frac{\sigma_i}{c_i} \right] = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$1 \text{ cm} = 10^{-1} \text{ dm}$ donc $1 \text{ cm}^{-1} = 10^1 \text{ dm}^{-1}$. On remplace au numérateur et on simplifie avec le dénominateur :

$$[k] = \frac{10^1 \text{ S} \cdot \text{dm}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = \text{dS} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Pour l'échantillon de sérum physiologique, on mesure une conductivité de $\sigma = 889 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. On mène une **lecture graphique** en utilisant la droite d'étalonnage, voir figure 1 ci-dessous : $c = 8,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Pour vérifier l'indication de l'étiquette il faut **convertir la concentration molaire en concentration massique**, et multiplier par vingt pour tenir compte de la dilution du sérum :

$$t_{\text{sérum}} = 20 \cdot t_{\text{sérum dilué}} = 20 \cdot c \cdot M$$

$M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'où $M = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$t_{\text{sérum}} = 20 \times 8,0 \times 10^{-3} \times 58,5 = 9,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- On calcule enfin l'**écart en pourcentage** avec l'indication du fabricant $t = 9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Inférieur à 5%, il s'agit d'un bon accord.

$$\Delta \% = \frac{t_{\text{sérum}} - t}{t} = \frac{9,4 - 9,0}{9,0} = 4,4 \%$$

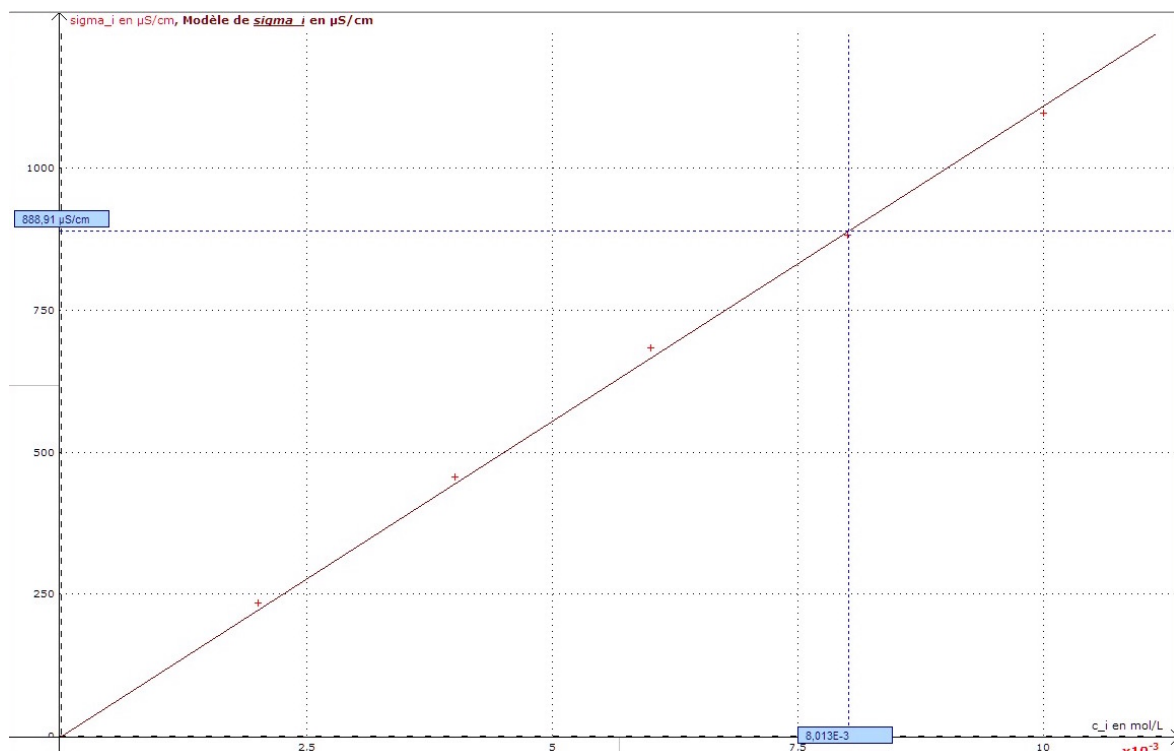


FIG. 1 – Modélisation par une fonction linéaire sous Latis Pro.

Grille TPC 3

- Tableaux des dilutions et des conductivités
- $\sigma_{ED} \neq 0$ due à l'autoprotolyse de l'eau
- Équation courbe de tendance + coeff. de corrélation
- Fonction linéaire donc $\sigma = k \cdot c$ (valeurs numériques)
- Calculs $t = c \cdot M$ jusqu'à $t_{\text{sérum}}$ en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Note

.../5