

## 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  $\Omega$ ) :

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

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

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

$\sigma$  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  $\sigma$  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  $\ell$ , 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  $\sigma$  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  $\lambda_i$  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 :**  $\sigma$  en siemens par mètre ( $S \cdot m^{-1}$ ),  $\lambda_i$  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
$10^{12}$	<b>téra</b>	<b>T</b>
$10^9$	<b>giga</b>	<b>G</b>
$10^6$	<b>méga</b>	<b>M</b>
$10^3$	<b>kilo</b>	<b>k</b>
$10^2$	hecto	h
$10^1$	déca	da
1		
$10^{-1}$	<b>déci</b>	<b>d</b>
$10^{-2}$	<b>centi</b>	<b>c</b>
$10^{-3}$	<b>milli</b>	<b>m</b>
$10^{-6}$	<b>micro</b>	$\mu$
$10^{-9}$	<b>nano</b>	<b>n</b>
$10^{-12}$	<b>pico</b>	<b>p</b>
$10^{-15}$	<b>femto</b>	<b>f</b>
$10^{-18}$	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  $\sigma$ . 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 ré-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  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations des espèces présentes à l'état final. En déduire la relation entre  $x_f$  et  $\sigma$ .

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	$\lambda$ (mS·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	35,0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
HCOO <sup>-</sup>	5,46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	3,23
K <sup>+</sup>	4,6
Cl <sup>-</sup>	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.

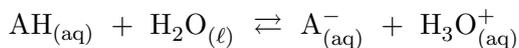
Tm			Gm			Mm			km	hm	dam	m
10 <sup>12</sup>			10 <sup>9</sup>			10 <sup>6</sup>			10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	1
téramètre			gigamètre			mégamètre			kilomètre	hectomètre	décamètre	mètre

TAB. 5 – Sous-multiples du mètre.

m	dm	cm	mm			$\mu$ m			nm			pm			fm
1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>			10 <sup>-6</sup>			10 <sup>-9</sup>			10 <sup>-12</sup>			10 <sup>-15</sup>
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 <sup>-1</sup> )
(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 :

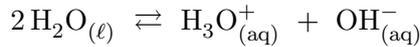
$$\sigma = (\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot c_f$$

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

Acides	$c$ initiales	$\sigma$ (μS·cm <sup>-1</sup> )
(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  $\sigma_i$  en fonction de la concentration molaire  $c_i$  de chaque solution étalon.
- À chaque valeur de conductivité mesurée  $\sigma'_i$  on retire la **conductivité de l'eau distillée**  $\sigma_{ED}$ , 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  $\sigma_i$  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  $\sigma_i$  est proportionnelle à la concentration  $c_i$ , ce qui s'écrit  $\sigma_i = k \cdot c_i$ . Avec  $\sigma_i$  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  $\sigma_i$  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.

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

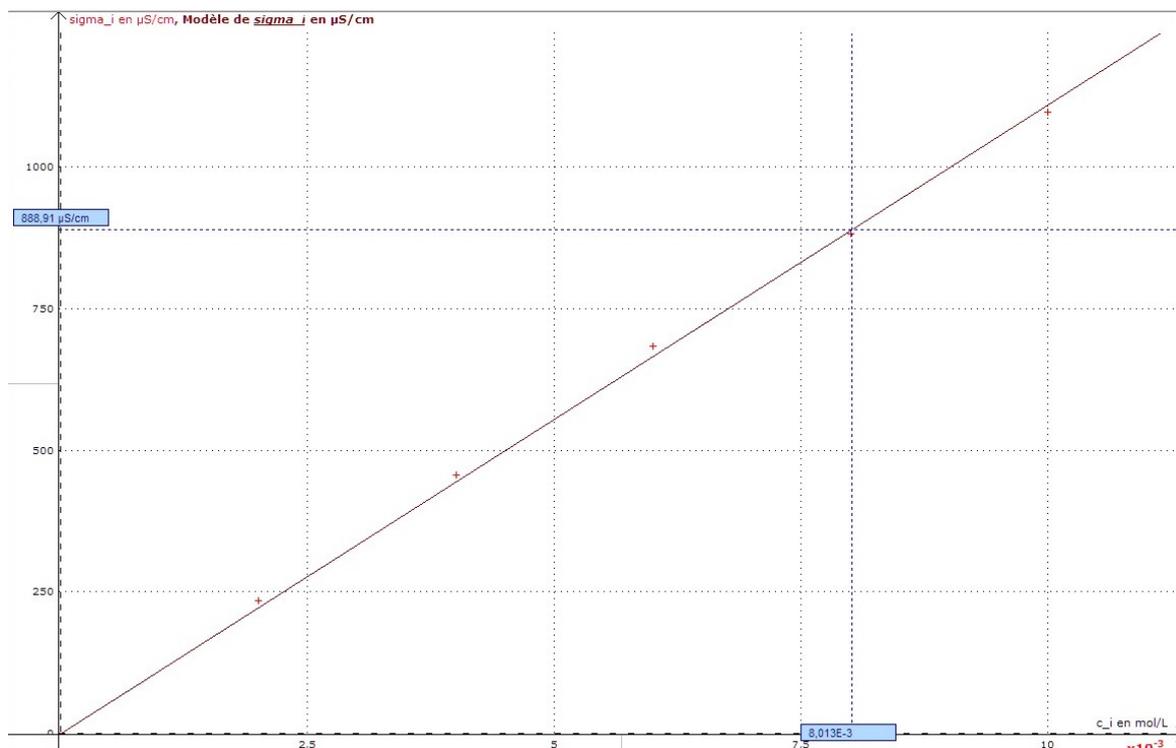


FIG. 1 – Modélisation par une fonction linéaire sous Latis Pro.

## 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