

Quelques notions de conductimétrie

1. Principe de la conductimétrie

En solution aqueuse, la conduction se fait par les ions. Plus un ion est gros moins il est conducteur.

La résistance électrique est de la forme $R = \rho \frac{L}{S}$. On définit la conductance par $G = \frac{L}{R}$ en S (Siemens) et la conductivité $\gamma = G \frac{L}{S}$ en $S.m^{-1}$.

La conductivité molaire d'une solution est $\lambda = \frac{\gamma}{c}$ en $S.m^2.mol^{-1}$.

La mesure de conductivité se fait avec une cellule conductimétrique qui a pour caractéristique une constante $K = \frac{S}{L}$ en m. La cellule est en platine avec 2 plaques de surface s , distantes de L , l'ensemble étant placé sur un support en verre.

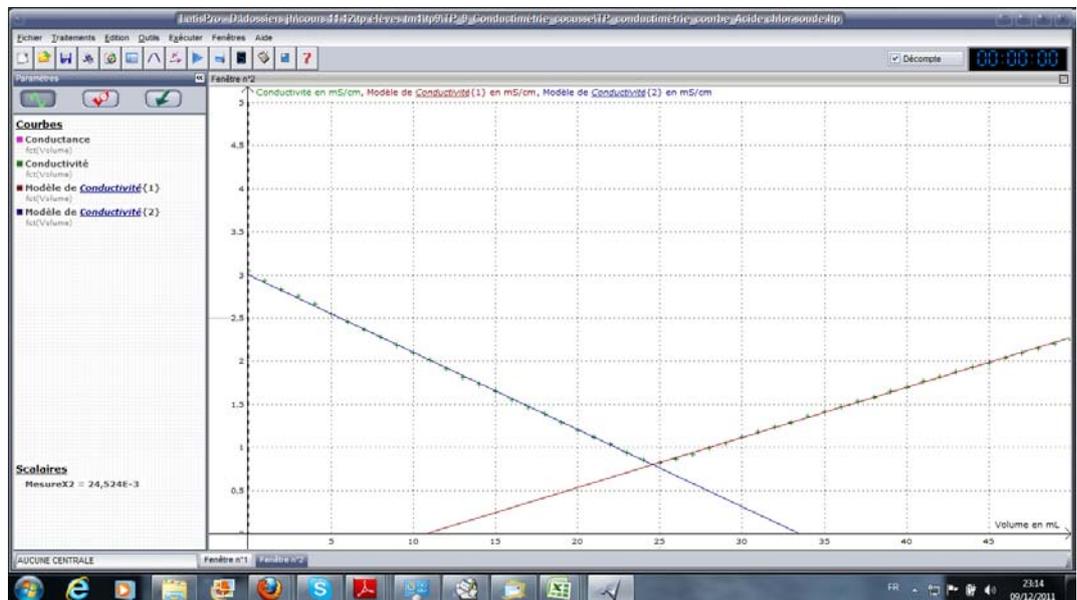
Quelques exemples de valeurs de conductivités molaires à la température ambiante :

	H^+_{aq}	Na^+_{aq}	Ag^+_{aq}	$NH_4^+_{aq}$	OH^-_{aq}	Cl^-_{aq}	$NO_3^-_{aq}$	$CH_3COO^-_{aq}$
$10^4 \lambda$ en $S.mol^{-1}.m^2$	349,8	50,1	61,9	73,4	199,2	76,3	71,4	40,9

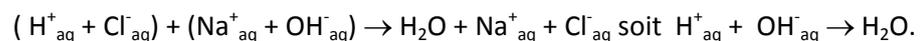
La conductivité d'une solution est $\lambda = \sum \lambda_i$ des ions qui la constitue.

2. Dosage d'un acide fort par une base forte

La courbe de dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par la soude a l'allure suivante :



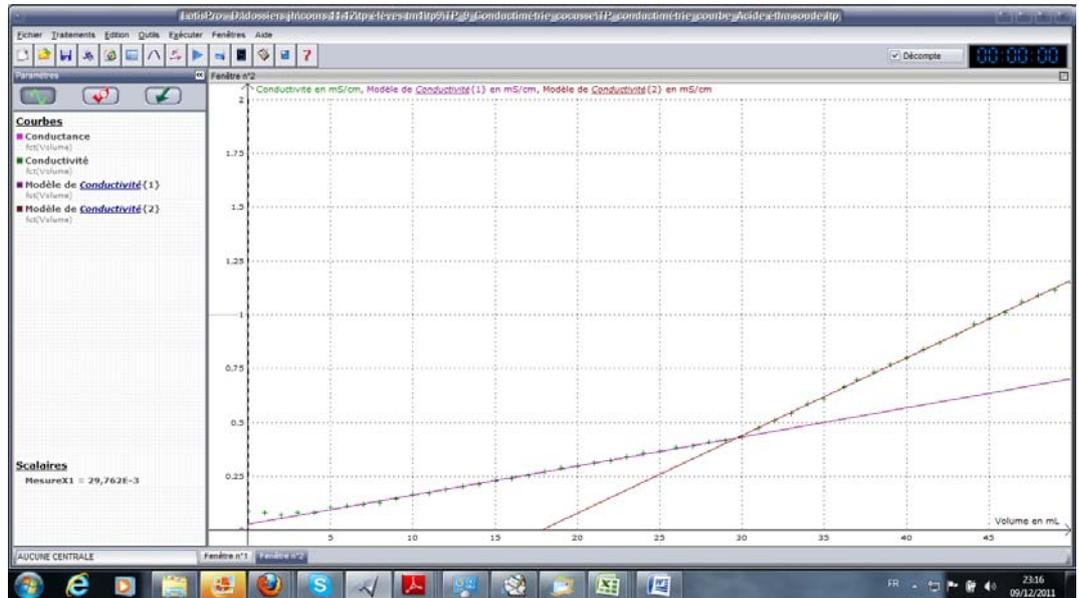
Comme l'acide chlorhydrique est entièrement dissocié, la réaction s'écrit :



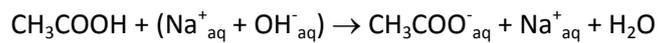
Au cours du dosage, les ions H^+_{aq} disparaissent et se transforment en H_2O jusqu'à la neutralisation. La conductivité diminue et on a donc une droite décroissante. Au-delà de la neutralisation, on ajoute des ions OH^-_{aq} à l'eau salée. La conductivité augmente et on a donc une droite croissante.

3. Dosage d'un acide faible par une base forte

La courbe de dosage de l'acide éthanoïque par la soude a l'allure suivante :



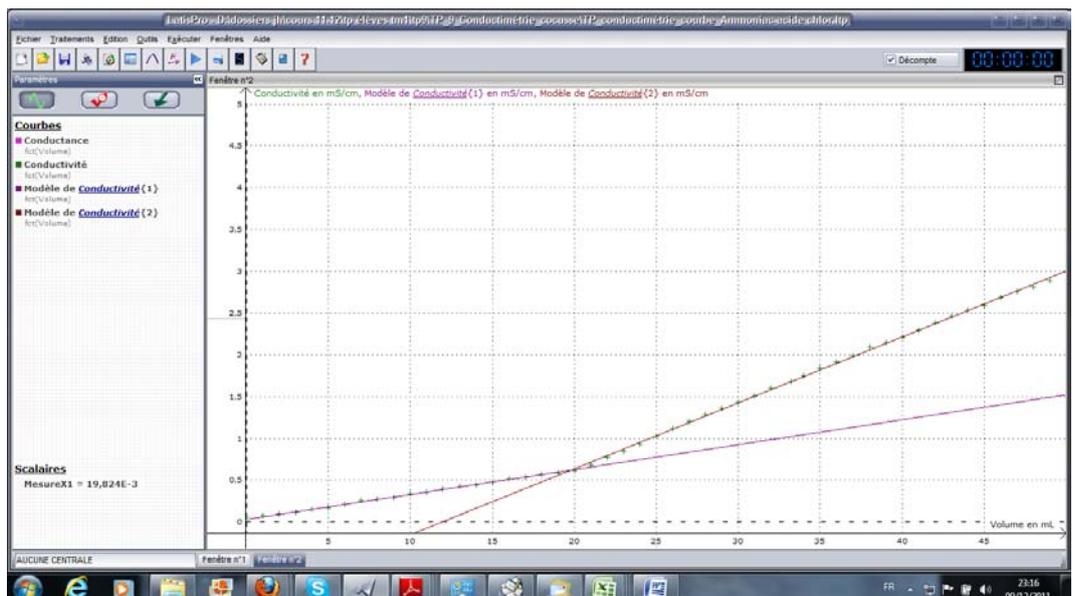
Comme l'acide éthanoïque n'est quasiment pas dissocié, on a la réaction :



Jusqu'à la neutralisation, les molécules de CH_3COOH donnent des gros ions $\text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$ qui sont peu conducteurs. On a donc une droite de faible pente croissante. Au-delà de la neutralisation, on ajoute des petits ions OH^-_{aq} , la pente est donc nettement plus croissante.

4. Dosage d'une base faible par un acide fort

La courbe de dosage de l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique a l'allure suivante :



L'ammoniaque est une base faible quasiment pas dissociée. La réaction de dosage est donc : $\text{NH}_3 + (\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}) \rightarrow \text{NH}_4^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$.

On a donc de façon analogue à précédemment une courbe croissante de faible pente jusqu'à l'équivalence due à la transformation des molécules de NH_3 en ions NH_4^+ puis une droite de pente plus importante due à l'addition d'ions H^+_{aq} .

5. Exemple du calcul d'une constante d'acidité

Considérons une solution d'acide éthanöique à $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$.

On a donc : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$. L'acide étant très peu dissocié, on a $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c\alpha$.

On mesure une conductivité de $\gamma = 0,16 \text{ mS.cm}^{-1} = 0,016 \text{ S.m}^{-1}$

La somme des conductivités molaires est $\Sigma \lambda = \lambda_{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} + \lambda_{[\text{H}^+]}$ $(40,9 + 349,8) \times 10^{-4} = 39,07 \cdot 10^{-3} \text{ S.mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

Le coefficient d'ionisation est $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c} = \gamma / c \Sigma \lambda = 0,041$.

La constante d'équilibre est $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{c} = c\alpha^2 = 1,68 \cdot 10^{-5}$ où c est en mol.L^{-1} et donc $\text{p}K_a = -\log K_a = 4,77$

On pourra utiliser la conductimétrie en complément de la pHmétrie et de l'oxydoréduction pour préciser quantitativement les ions présents...