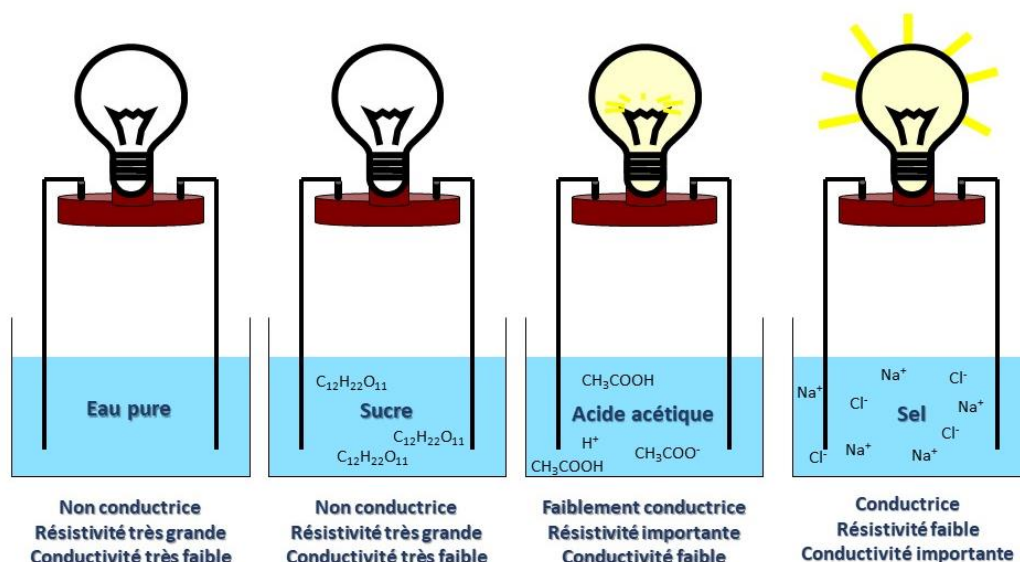


Chimie des solutions 2 – Conductivité des solutions aqueuses

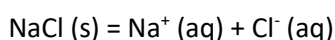
1. Comment l'eau dissout les substances ? (rappel)

1.1. Electrolytes et non-électrolytes

L'eau pure est un isolant : elle ne conduit pas l'électricité. Cependant, lorsqu'on y dissout des quantités (même très faibles) de sels, d'acides ou de bases, la chute de résistivité devient très importante et la solution obtenue est alors capable de conduire l'électricité. D'autres espèces telles que le sucre ne rendent pas l'eau conductrice.



La conductivité électrique de l'eau est due à la formation d'ions lors de la dissolution d'un composé. Par exemple, le chlorure de sodium se dissocie totalement (jusqu'à une certaine concentration, au-delà de laquelle la solution est saturée) sous forme d'ions sodium Na^+ et d'ions chlorure Cl^- :



DEFINITIONS

La capacité d'une solution aqueuse à conduire l'électricité, appelée **conductivité électrique**, est due à la présence d'ions.

Les **électrolytes forts** sont des espèces chimiques qui se dissocient **totalement** dans l'eau sous forme d'ions.
Exemple d'électrolyte fort : le sel.

Les **électrolytes faibles** sont des espèces chimiques qui se dissocient **partiellement** dans l'eau sous forme d'ions.
Exemple d'électrolytes faibles : l'acide acétique.

Les **non-électrolytes** sont des espèces chimiques qui **ne forment pas d'ions** lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau.
Exemple de non-électrolyte : le sucre.

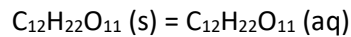
1.2. Propriété du solvant eau

Selon que la substance à dissoudre est un électrolyte ou non, les phénomènes à l'œuvre lors de la dissolution ne sont pas exactement les mêmes.

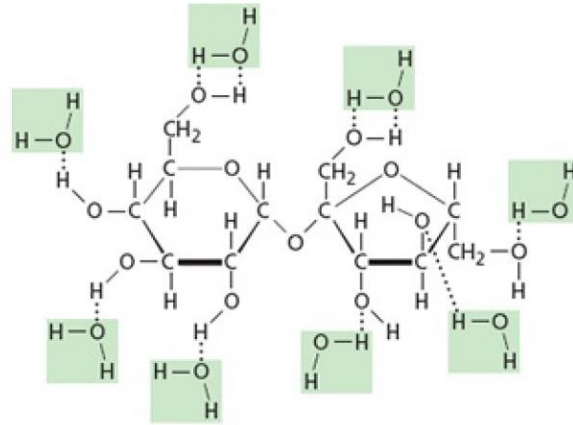
Cas des non-électrolytes

Lorsqu'on dissout du sucre dans l'eau, les molécules de saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) qui étaient liées dans les cristaux de sucres se séparent car elles ont une bonne affinité pour l'eau : elles ont la capacité de former des liaisons hydrogène

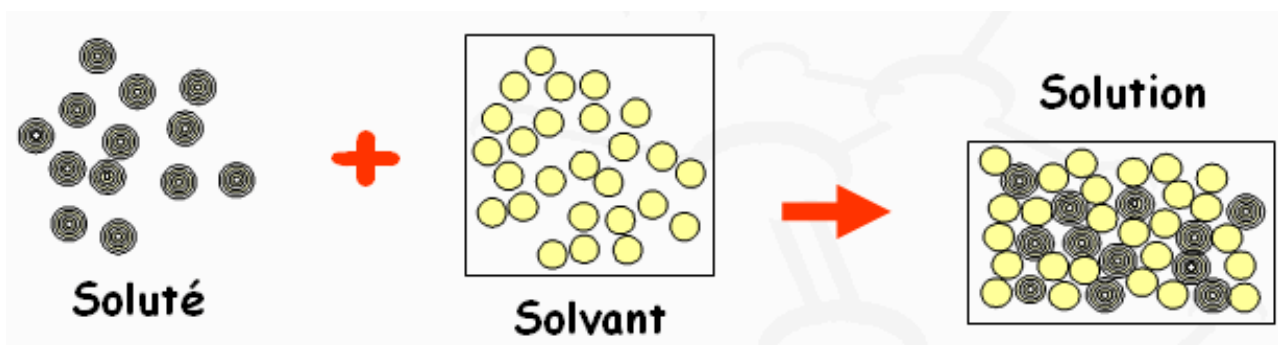
avec elle. La formation d'interactions entre les molécules de soluté et de solvant s'appelle **solvatation**. Dans le cas où le solvant est l'eau on parle d'**hydratation**.



Les molécules de soluté sont alors **solvatées** par l'eau : elles s'entourent de molécules d'eau avec lesquelles elles sont liées par des liaisons hydrogène.



Formation de liaisons hydrogène entre l'eau et le saccharose (géométrie de la liaison non respectée sur le schéma).



Dissolution ne faisant intervenir que la solvatation : le soluté garde son intégrité dans la solution

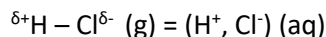
Cas des électrolytes

L'eau est un solvant très spécial, qui favorise la rupture de molécules pour former des ions. On parle alors de phénomène de **solvololyse** : de nouvelles entités chimiques apparaissent dans l'eau sous forme d'ions. Cela est dû à deux caractéristiques importantes de ce solvant :

- C'est un composé **polaire** : le moment dipolaire μ de l'eau est de 1,80 D (Debye), ce qui est relativement élevé. Cela permet à l'eau d'interagir avec les composés polaires.
- C'est un composé **capable d'engager des liaisons hydrogène** (donneur et accepteur de liaisons H). En particulier, les molécules d'eau sont liées les unes aux autres par des interactions très fortes, et ont ainsi la capacité de former un **écran** entre les ions solvatés. Cela explique une constante diélectrique (ou permittivité relative) ϵ_r énorme pour l'eau en comparaison d'autres solvants (78,4).

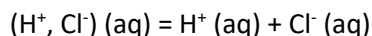
Lors de la dissolution d'un électrolyte dans l'eau, on peut distinguer 2 étapes :

- Etape d'**ionisation** : si l'espèce chimique dissoute n'est pas un composé ionique, l'eau est parfois capable de rompre des liaisons covalentes pour **faire apparaître des charges**. Son moment dipolaire est en effet suffisamment intense pour que ses molécules se comportent comme de petits aimants, capables de polariser fortement des liaisons (déplacement d'électrons) et de créer des paires d'ions. Par exemple, lorsque l'on dissout le chlorure d'hydrogène (gaz) dans l'eau, il y a formation d'une paire d'ions en raison de la polarité de la liaison H-Cl :



Rq : Dans le cas d'un solide ionique comme NaCl, il n'y a pas d'étape d'ionisation ... puisque les ions existent déjà !

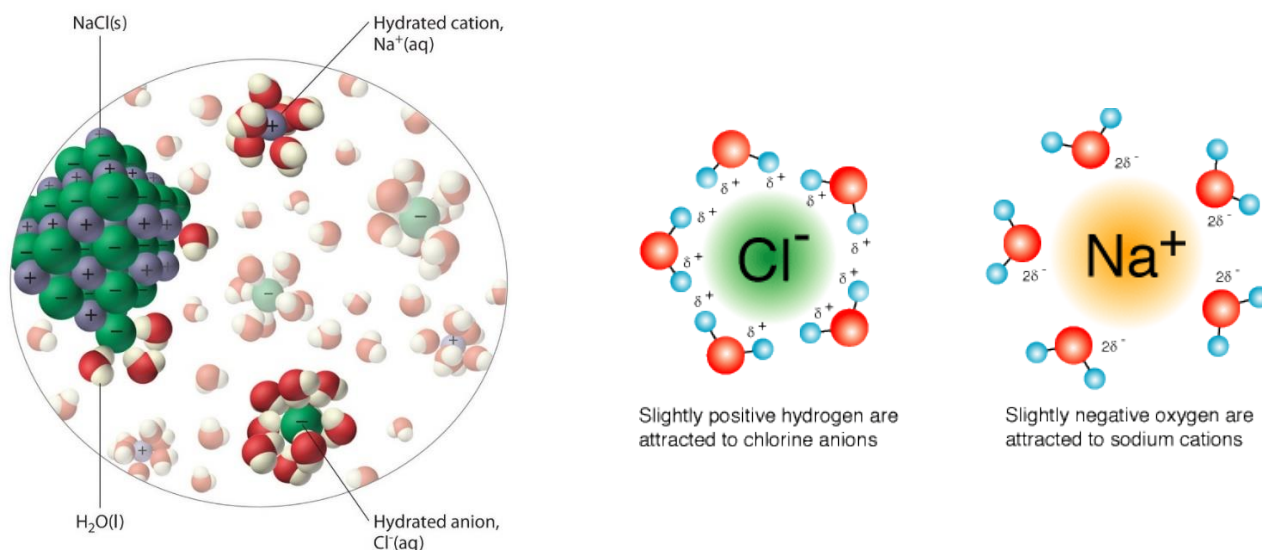
- Etape de **dissociation** : l'eau ne se contente pas de créer des ions, elle est ensuite capable de les **séparer**. Dans le cas du chlorure d'hydrogène :



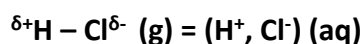
La dissociation peut elle-même être décomposée en deux phases :

- **Solvatation (hydratation** dans le cas de l'eau) : comme dans le cas des non-électrolytes, l'eau peut s'immiscer entre les ions nouvellement créés afin d'interagir avec eux par interactions polaires (composante polaire de l'interaction de Van der Waals) et liaisons hydrogène. Dans le cas de la solubilisation d'un solide par exemple, ces interactions extérieures au cristal déséquilibrent les interactions internes et affaiblissent sa cohésion. Les ions à la surface du cristal sont peu à peu arrachés par les molécules d'eau.
- **Dispersion** : En raison de la très grande constante diélectrique de l'eau, les ions solvatés interagissent très peu : ils ne se « voient » plus ! L'agitation thermique contribue alors à les éloigner du cristal. La solution devient alors peu à peu homogène. Cette étape peut être considérablement accélérée si on agite la solution.

Exemple de la dissociation du sel dans l'eau :

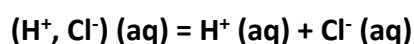


A RETENIR



Nom du phénomène :

Explication du phénomène :



Nom du phénomène :

Explication du phénomène :

2. Conductivité d'une solution électrolytique

2.1. Résistance, conductance et conductivité d'une solution électrolytique

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes planes en platine, de même surface S et distantes d'une longueur L . Si on applique une tension U entre ces deux électrodes que se passe-t-il ?

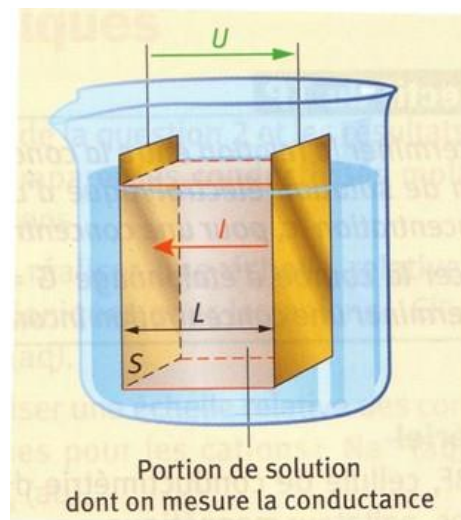


Schéma d'une cellule conductimétrique.

Si la solution dans laquelle plonge la cellule conductimétrique ne conduit pas l'électricité (eau pure par exemple) l'intensité du courant électrique est nulle (en réalité, quasi-nulle car il y a toujours des ions, même en très faible quantité, dans l'eau). L'eau se comporte alors comme un isolant, c'est-à-dire que la résistance de la portion d'eau entre les deux électrodes est très grande.

Si la cellule plonge dans une solution électrolytique, on observe un courant d'intensité non-nulle. La résistance sera d'autant plus faible que la solution est bonne conductrice d'électricité. Or, la loi d'Ohm nous permet d'accéder à la résistance :

$$U = R \cdot I \text{ soit } R = \frac{U}{I}$$

U est une tension et s'exprime en volts (V).

I est une intensité et s'exprime en ampères (A).

R est une résistance et s'exprime en ohms (Ω).

En réalité, ce qui nous intéresse, ce n'est pas la résistance de la solution au passage du courant mais au contraire sa capacité à le conduire. On s'intéresse donc à sa **conductance G** , définie comme suit :

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

G s'exprime en Siemens (S).

Il est donc facile d'accéder expérimentalement à la conductance d'une solution à l'aide d'une cellule conductimétrique : il suffit de faire le rapport de l'intensité par la tension. La conductance pose cependant un problème : elle dépend du système de mesure. **En effet, la conductance augmente quand S augmente, et diminue quand L augmente.**

Pour résoudre ce problème, on se ramène (par calcul) à la conductance correspondant à une surface de 1 m^2 et une distance de 1 m . Cela permet de définir la notion de **conductivité** d'une solution électrolytique, grandeur qui ne dépend pas du système de mesure mais uniquement de la solution :

$$\sigma = G \cdot \frac{L}{S}$$

σ s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; on utilise également la sous unité $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$: $1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

Rq : la conductivité d'une solution dépend de la température ; il est donc nécessaire de la préciser lors d'une mesure conductimétrique.

Le rapport $\frac{L}{S}$ est appelé **constante de cellule** et noté k . La constante de cellule s'exprime en m^{-1} . On a donc :

$$\sigma = k \cdot G$$

ATTENTION

Certains constructeurs utilisent une autre convention pour la constante de cellule. On la trouve parfois définie de la manière suivante :

$$G = k' \cdot \sigma$$

Soit :

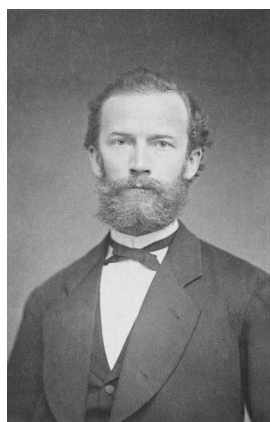
$$k' = \frac{1}{k}$$

k' s'exprime donc en m. Il est donc important de vérifier l'unité de la constante de cellule pour en connaître la signification.

2.2. Mesures conductimétriques

Un conductimètre est un appareil composé d'un générateur de courant alternatif de basse fréquence, d'un voltmètre, d'un ampèremètre, ainsi que d'une cellule conductimétrique.

Rq : pourquoi travailler en courant alternatif ? Si on appliquait à la solution une tension continue, on provoquerait un phénomène d'électrolyse. Or on souhaite juste accéder à la conductance de la solution, et non provoquer des réactions chimiques.



Friedrich Kohlrausch (1840 – 1910)

Physicien allemand qui a joué un rôle central dans le développement de l'électrochimie.

Ses travaux ont principalement porté sur la physique expérimentale et surtout sur ses aspects instrumentaux. Dès ses premières recherches, il s'est intéressé à la conductivité électrique des solutions. En 1874, il a l'idée d'utiliser des courants alternatifs pour éviter les dépôts électrolytiques, et invente le conductimètre encore utilisé de nos jours. Les ionistes (Arrhénius, van't Hoff et Oswald) ont utilisé ses protocoles et appareil pour développer leur théorie de la dissociation électrolytique. Kohlrausch lui-même a beaucoup œuvré pour prouver expérimentalement la validité de cette théorie.

Le conductimètre mesure une conductance, mais l'affichage nous indique une conductivité. Pour que la valeur affichée soit exacte, il est nécessaire d'étalonner le conductimètre, **ce qui revient à déterminer la constante de cellule**.

Pour cela, on utilise généralement une **solution de chlorure de potassium $[K^+(aq) + Cl^-(aq)]$ de concentration connue** : en fonction de la température, on connaît la valeur de conductivité de la solution (tables). On adapte alors la valeur de la constante de cellule pour que la valeur expérimentale de σ corresponde à la valeur théorique.

2.3. Conductivité molaire ionique des ions

La conductivité d'une solution dépend de sa concentration en ions solvatés mais aussi de la **nature** de ces ions. En effet, certains ions sont plus **mobiles** que d'autres et contribuent ainsi davantage à la conductivité. Deux facteurs, en particulier, jouent un rôle essentiel :

- La **charge** de l'ion : plus la charge est élevée plus l'ion est mobile ;
- La **taille** de l'ion : plus l'ion est petit, plus il est mobile.

Ainsi, chaque ion peut être caractérisé par une grandeur traduisant sa contribution à la conductivité. Cette grandeur est appelée **conductivité molaire ionique**, notée λ . Il s'agit d'une conductivité par unité de concentration, son unité est donc le **S·m²·mol⁻¹**.

A RETENIR

Un ion est caractérisé par sa conductivité molaire ionique λ , exprimée en S·m²·mol⁻¹. Cette grandeur traduit la capacité de l'ion à conduire l'électricité.

Attention : La conductivité molaire ionique dépend de la nature de l'ion et du solvant, de la température et de la concentration.

Pour s'affranchir de la concentration, les tables donnent les conductivités molaires ioniques à concentration nulle (solutions très diluées) : elle est alors notée λ° . Il convient alors de préciser la température et le solvant.

CONDUCTIVITES MOLAIRES IONIQUES LIMITES A 25°C λ_i° en mS.m ² .mol ⁻¹			
CATIONS		ANIONS	
Ag ⁺	6,19	Br ⁻	7,81
Al ³⁺	18,9	Cl ⁻	7,63
Be ²⁺	9	ClO ₄ ⁻	6,74
Ca ²⁺	11,9	CrO ₄ ²⁻	16,6
Cd ²⁺	10,8	HCO ₃ ⁻	4,45
Ce ³⁺	20,97	CO ₃ ²⁻	13,86
Cs ⁺	7,68	C ₆ H ₅ COO ⁻	3,23
Fe ²⁺	10,7	CN ⁻	8,2
Fe ³⁺	20,4	Fe(CN) ₆ ³⁻	29,73
H⁺	34,985	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	44,4
Hg ₂ ²⁺	13,72	F ⁻	5,54
K ⁺	7,35	I ⁻	7,7
Mn ²⁺	10,7	MnO ₄ ⁻	6,1
Mg ²⁺	10,61	NO ₃ ⁻	7,14
Na ⁺	5,01	HO⁻	19,918
Ni ²⁺	10,8	H ₂ PO ₄ ⁻	3,6
NH ₄ ⁺	7,34	HPO ₄ ²⁻	11,4
Pb ²⁺	14	PO ₄ ³⁻	27,84
Rb ⁺	7,72	SO ₃ ²⁻	14,4
Sr ²⁺	11,89	HSO ₄ ⁻	5,2
Zn ²⁺	10,56	SO ₄ ²⁻	16

En général on supposera les solutions suffisamment diluées pour assimiler λ et λ° .

2.4. Loi de Kohlrausch

Résumons : la conductivité d'une solution dépend des ions dissous dans l'eau, et de leur conductivité molaire ionique. De plus, Kohlrausch a montré que c'est une grandeur additive : lorsque plusieurs types d'ions sont présents dans le milieu, il suffit d'ajouter leur contribution :

LOI DE KOHLRAUSCH

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_{ion}^\circ \cdot [ion]$$

ATTENTION

Les concentrations doivent être exprimées dans le système international, c'est-à-dire en mol.m^{-3} .

A VOUS DE JOUER

Calculer la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration $0,0080 \text{ mol.L}^{-1}$.

Un litre de solution aqueuse contient 10^{-3} moles de chlorure de potassium et 2.10^{-3} moles de sulfate de sodium, ces deux espèces étant des électrolytes forts. Calculer la conductivité de cette solution.

3. Dosages conductimétriques

On peut distinguer deux types de dosages conductimétriques :

- Suivi de la conductance au cours d'un titrage (ex : titrage acido-basique) pour repérer le volume équivalent.
- Dosage par étalonnage

Nous ne nous intéresserons ici qu'au premier type de dosage : titrage avec repérage conductimétrique de l'équivalence.

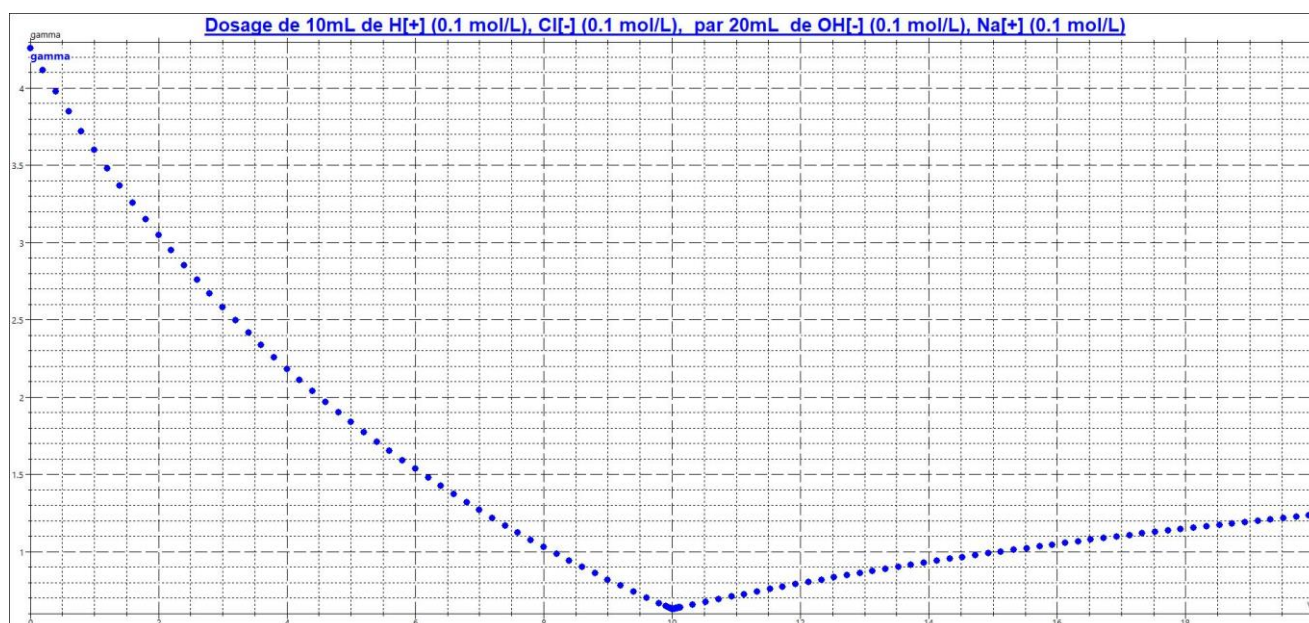
3.1. Titrage d'un acide fort par une base forte

S'il y a un changement de la quantité d'ions en solution lors d'un titrage, celui-ci peut également être suivi par conductimétrie. Cela fournit un moyen simple pour détecter des volumes équivalents.

Courbe de dosage conductimétrique

Exemple : dosage de 10 mL d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour cela, on a réalisé des ajouts comme lors d'un dosage pH-métrique en resserrant les points au voisinage de l'équivalence et on a mesuré la valeur de la conductivité à chaque ajout. Voici la courbe obtenue :



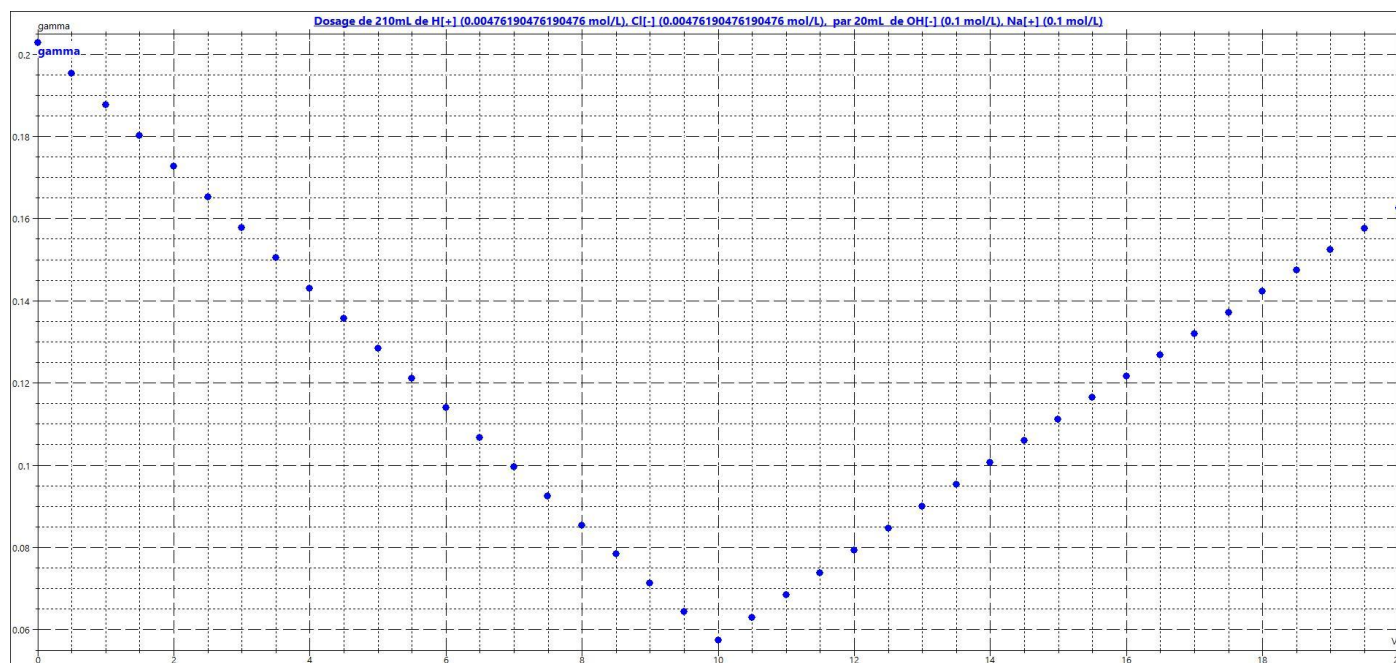
Remarques :

- On observe deux parties, qui ne sont pas des portions de droites.
- Le point singulier à 10 mL permet de repérer l'équivalence
- Si on réalise une modélisation affine, **il n'y a aucun intérêt à resserrer les points au voisinage de l'équivalence.**

Afin d'obtenir des segments de droite il est nécessaire de diluer la solution.

On réalise donc le même dosage mais en modifiant le mode opératoire :

- Dilution de la prise d'essai avec 200 mL d'eau déminéralisée
- Ajouts de 1 mL en 1 mL sans resserrage au voisinage de l'équivalence



Remarques :

- La dilution permet d'obtenir deux segments de droite
- Des ajouts de 1 mL sans resserrage suffisent pour réaliser une modélisation et repérer l'équivalence.

Interprétation de la courbe de dosage

A VOUS DE JOUER

Schéma du dosage :

Equation modélisant la réaction de titrage (faire apparaître les ions spectateurs) :

Constante d'équilibre de la réaction :

Conclusion :

Pour interpréter l'évolution de la conductivité, il faut faire intervenir la loi de Kohlrausch qui permet de calculer la conductivité de la solution :

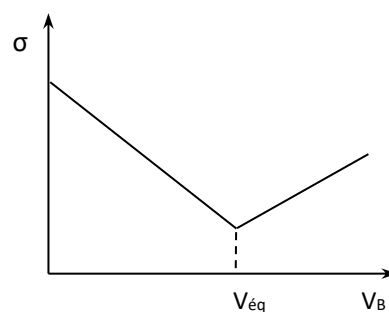
Conductivités molaires ioniques des ions en présence :

Ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0
Cl ⁻	7,6
Na ⁺	5,0
HO ⁻	19,9

Tableau d'évolution des quantités de matière au cours du dosage :

	$V < V_{eq}$	$V > V_{eq}$
$n(\text{H}_3\text{O}^+)$	$\searrow$	0
$n(\text{Cl}^-)$	$\rightarrow$	$\rightarrow$
$n(\text{Na}^+)$	$\nearrow$	$\nearrow$
$n(\text{HO}^-)$	0	$\nearrow$
	Les ions H ₃ O ⁺ sont remplacés par des ions Na ⁺ en même quantité. $\lambda^\circ(\text{Na}^+) \ll \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$ donc σ diminue fortement	La quantité de matière des ions Na ⁺ et HO ⁻ augmente, donc σ augmente fortement

Graphe du dosage :



L'équivalence est donc repérée à l'**intersection des 2 portions de droite**. On ne s'intéresse pas à une valeur de conductivité en particulier mais à son évolution en fonction du volume de réactif titrant ajouté.

Il n'est donc pas nécessaire d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique

A VOUS DE JOUER

Problème de la dilution :

Pour que l'on obtienne réellement des portions de droites, il faut que l'effet de dilution lors de l'ajout de titrant soit négligeable.

Or le facteur de dilution est le suivant :

Condition pour pouvoir négliger la dilution :

Remarque : s'il n'est pas possible de diluer la prise d'essai, on peut utiliser une expression corrigée de la conductivité tenant compte de la dilution : $\sigma_{\text{corrigé}} = \sigma \times \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{initial}}}$

3.2. Dosage des acides faibles et des bases faibles : le point fort de la conductimétrie

Certains dosages sont difficiles à réaliser par pH-métrie, notamment dans le cas d'acides ou de bases très faibles. Nous prendrons l'exemple du dosage du chlorure d'ammonium (prise d'essai de 10 mL, concentration 0,14 mol.L⁻¹) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration 0,1 mol.L⁻¹).

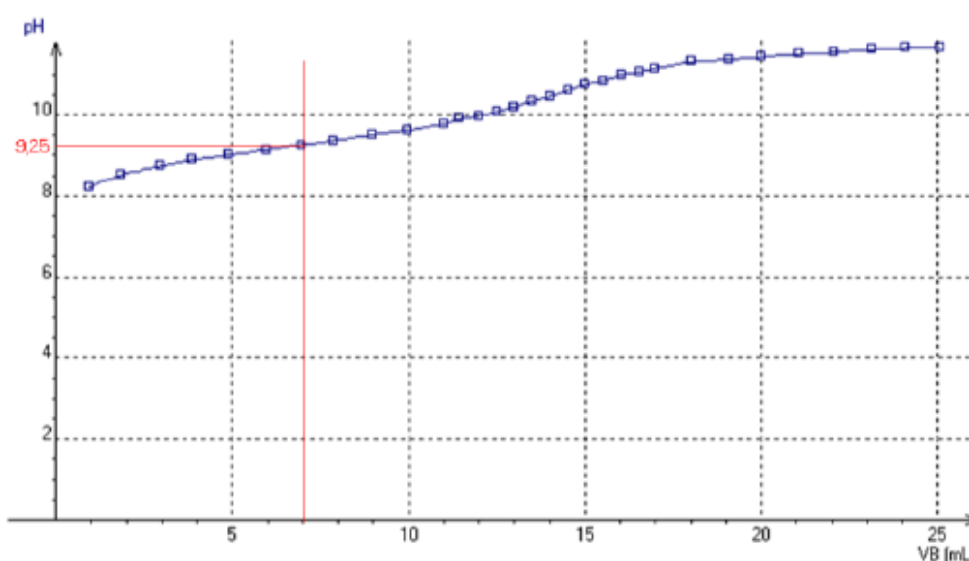
A VOUS DE JOUER

Schéma du dosage :

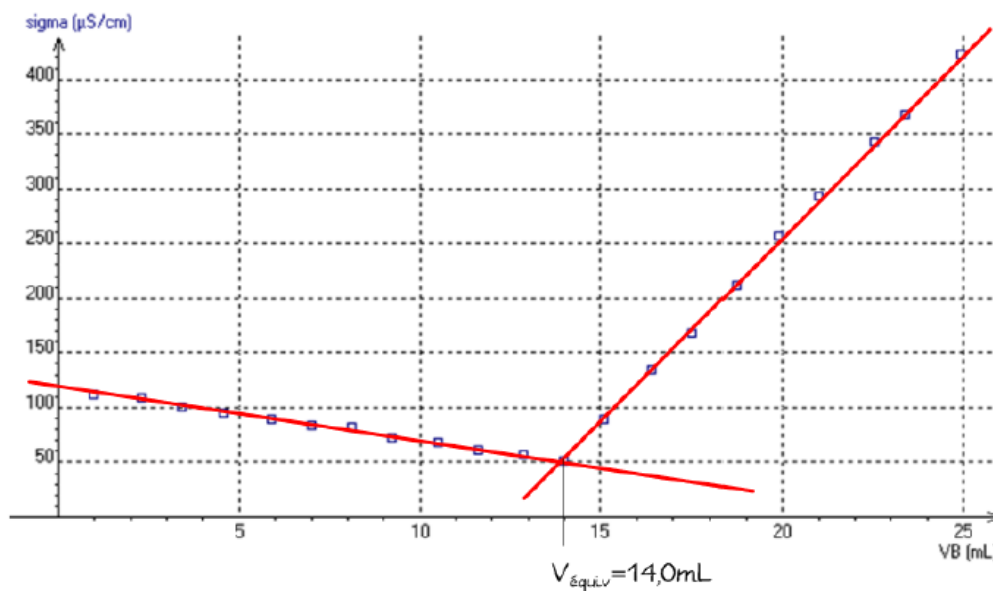
Equation modélisant la réaction de titrage (faire apparaître les ions spectateurs) :

Constante d'équilibre de la réaction (pKa du couple NH₄⁺/NH₃ : 9,25 à 25 °C) :

Le suivi pH-métrique de ce dosage conduit à l'obtention du graphe suivant :



Conclusion : le saut de pH n'est pas suffisant pour déterminer avec précision le volume à l'équivalence. Dans ce cas, il peut être judicieux d'opter pour un suivi conductimétrique. Voici la courbe que l'on obtient alors :



Conductivités molaires ioniques des ions en présence :

Ion	λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)
NH ₄ ⁺	7,3
Cl ⁻	7,6
Na ⁺	5,0
HO ⁻	19,9

Tableau d'évolution des quantités de matière au cours du dosage :

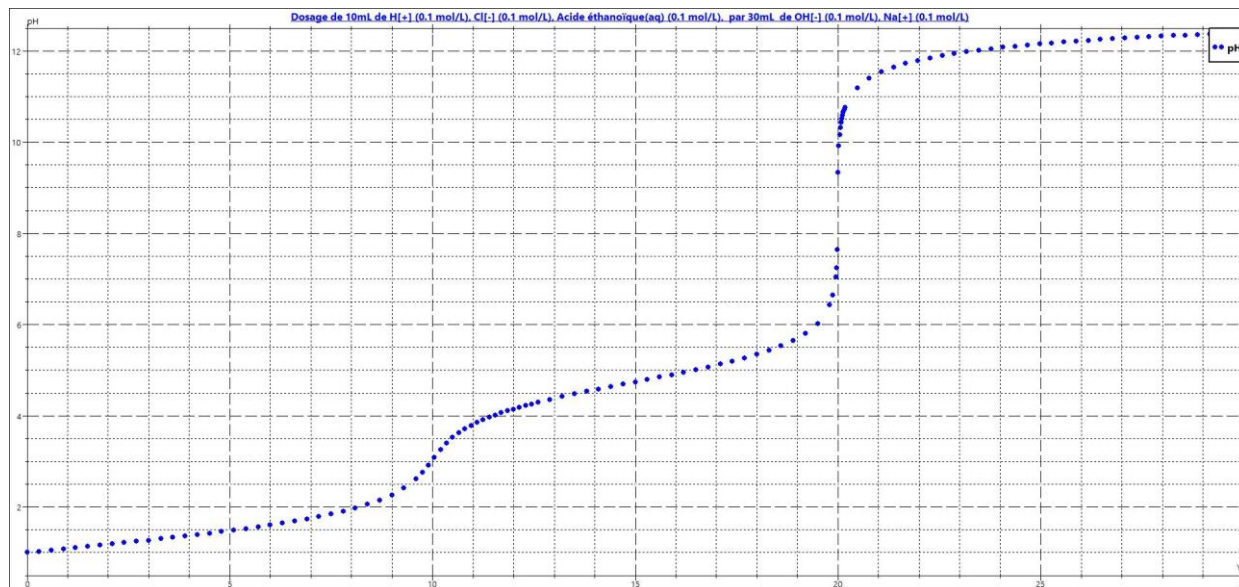
	$V < V_{\text{eq}}$	$V > V_{\text{eq}}$
$n(\text{H}_3\text{O}^+)$		
$n(\text{Cl}^-)$		
$n(\text{Na}^+)$		
$n(\text{HO}^-)$		

A VOUS DE JOUER

Interpréter l'allure de la courbe de dosage conductimétrique :

3.3. Mélanges d'acides

Lors du dosage pH-métrique d'un mélange [acide fort + acide faible] par une base forte, ou d'un mélange [base forte + base faible] par un acide fort, le saut de pH de l'acide (ou de la base) faible est souvent « écrasé » par celui de l'acide (ou de la base) forte. Voici par exemple la courbe obtenue pour le dosage pH-métrique d'un mélange $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les deux acides) par de l'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:



La détection du premier volume équivalent peut manquer de précision en raison du faible saut de pH. Dans ce cas, le suivi conductimétrique peut constituer une bonne alternative :

