

## TP S1.3 : Utilisation de la conductimétrie

### Conductivité d'une solution

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité noté  $\sigma$  des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conduisant le courant électrique par libération d'espèces ioniques.

La conductivité  $\sigma$  s'exprime en  $S.m^{-1}$  dans le système international, mais le  $mS.cm^{-1}$  est souvent utilisé en travaux pratiques ( $1 mS.cm^{-1} = 10^2 mS.m^{-1} = 10^{-1} S.m^{-1}$ ). La résistivité  $\rho$  est l'inverse de la conductivité, son unité est  $\Omega.m$ .

On est aussi amené à définir la conductivité molaire d'un électrolyte par le rapport :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \quad \text{en } S.m^2.mol^{-1}$$

Dans cette relation  $C$  est en  $mol.m^{-3}$ , sachant que  $1 mol.L^{-1} = 10^3 mol.m^{-3}$

Pour un électrolyte très dilué, la dissolution et la libération d'espèces ioniques sont supposées totales ; la conductivité molaire de cet électrolyte tend vers une valeur constante quand la concentration diminue, c'est la conductivité molaire limite  $\Lambda^\circ$  (à dilution infinie).

La conductivité molaire limite  $\Lambda^\circ$  d'un unique électrolyte dépend des conductivités molaires ioniques limites  $\lambda^\circ$  des ions libérés lors de la dissolution. Pour un électrolyte tel qu'un composé ionique simple de formule brute  $C_xA_y$  ou  $(x C^{p+}, y A^{q-})$  on a :

$$\Lambda^\circ(C_xA_y) = x \times \lambda^\circ(C^{p+}) + y \times \lambda^\circ(A^{q-})$$

Exemple :  $\Lambda^\circ(NaCl) = \lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(Cl^-)$  ou  $\Lambda^\circ(Na_2SO_4) = 2 \times \lambda^\circ(Na^+) + \lambda^\circ(SO_4^{2-})$

Pour une solution ionique contenant des ions  $B_i$  de conductivité molaire ionique  $\lambda(B_i)$  (en  $S.m^2.mol^{-1}$ ) à la concentration  $[B_i]$  (en  $mol.m^{-3}$ ), la conductivité  $\sigma$  (en  $S.m^{-1}$ ) de la solution, on peut calculer la conductivité par les relations ci-dessous :

$$\sigma = \sum \lambda(B_i) \times [B_i] \quad \text{ou} \quad \sigma = \sum \lambda^\circ(B_i) \times [B_i] \quad (\text{en solution diluée})$$

Exemple : pour une solution d'eau salée qui contient des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  :

$$\sigma = \lambda^\circ(Na^+) \times [Na^+] + \lambda^\circ(Cl^-) \times [Cl^-] \quad \text{en solution diluée}$$

Pour un unique électrolyte fort (totalement dissocié en ions)  $C_xA_y$ , on peut calculer la conductivité par les relations ci-dessous :

$$\sigma = \Lambda(C_xA_y) \times C(C_xA_y) \quad \text{ou} \quad \sigma = \Lambda^\circ(C_xA_y) \times C(C_xA_y) \quad (\text{en solution diluée})$$

Exemple : pour une solution obtenue par dissolution totale de chlorure de sodium  $NaCl$  dans de l'eau pure :

$$\sigma = \Lambda^\circ(NaCl) \times C(NaCl) \quad \text{en solution diluée}$$

## Mesures conductimétriques

### Cellule de mesure

La cellule de mesure (qui ne doit pas être confondue avec une électrode) est constituée par deux plaques parallèles de platine platiné, c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé.

Ces plaques de surface  $S$  (en  $m^2$ ) et distantes de  $l$  (en  $m$ ), délimitent un volume  $V$  de solution à étudier.

L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que sa conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à la conductance  $G$  (en  $S$ ) de cette portion de solution délimitée par le volume  $V$  :

$$\sigma = K_{\text{cell}} \times G$$

$K_{\text{cell}}$  (en  $m^{-1}$ ) est appelée constante de cellule ; elle ne dépend que des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{\text{cell}} = l / S$$

Si  $l$  et  $S$  ne sont pas parfaitement connus, un étalonnage est nécessaire pour déterminer  $K_{\text{cell}}$ .

### Le conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif à haute fréquence, afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse.

Il mesure la conductance  $G$  (en  $S$ ) de la solution étudiée à la température  $\theta$  ( $^{\circ}C$ ).

### Réalisation d'une mesure

Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée et de bien l'égoutter. Il suffit alors de la plonger dans la solution à étudier et de choisir le calibre adapté.

Lorsque les mesures conductimétriques sont faites pour déterminer la conductivité de la solution, il est nécessaire de connaître la valeur de la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$ .

- Détermination de la constante de cellule

On mesure la conductance d'une solution étalon, généralement une solution de chlorure de potassium de concentration  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , dont la conductivité et la température sont connues :

$$K_{\text{cell}} = \sigma(\text{étalon})/G(\text{étalon})$$

- Détermination de la conductivité d'une solution

La mesure de la conductance  $G(\text{sol})$  de la solution permet de déterminer sa conductivité  $\sigma(\text{sol})$  si on connaît la valeur de la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$ . On a alors une relation linéaire :

$$\sigma(\text{sol}) = K_{\text{cell}} \times G(\text{sol})$$

## Partie expérimentale

### Données :

Les tables donnent la conductivité ionique molaire limite en  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  :

cations :  $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,00$  ;  $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,00$  ;

anions :  $\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,90$  ;  $\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,10$  ;  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,65$ .

### I – Étalonage du conductimètre

Repérer la température de la solution de chlorure de potassium KCl à  $0,100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis étalonner le conductimètre en suivant la notice de l'appareil.

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	10,95	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88	13,13

Relever et noter pour la solution étalon la température et la conductivité, ainsi que la constante de cellule utilisée.

### II – Dosage conductimétrique d'un mélange de deux acides (acide chlorhydrique HCl et acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

On souhaite doser un mélange de deux acides ; ce mélange est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl et d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à deux concentrations différentes  $C_1$  et  $C_2$  que l'on souhaite déterminer.

L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort totalement dissocié dans l'eau selon l'équation :



On peut considérer que la solution initiale à doser ne contient que les produits de cette réaction et que le milieu est relativement acide ( $\text{pH} \ll 7$ ).

L'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est un acide faible que l'on peut supposer non dissocié en milieu très acide ( $\text{pH} < 3$ ), donc la solution initiale ne contient effectivement que  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  au début du dosage.

- Dans un bécher introduire  $V_p = 10,0\text{ mL}$  du mélange à doser ; ajouter  $100\text{ mL}$  d'eau distillée ( $V_0 = 110\text{ mL}$ ).
- Suivre l'évolution de la conductivité  $\sigma$  ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) de ce mélange lors de son dosage par une solution de soude ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ) à la concentration  $C_3 = 0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par ajouts de  $1,0\text{ mL}$ . On ajoute la solution tant que la conductivité mesurée est inférieure à la valeur initiale. Remplir les vecteurs (np.array) des valeurs expérimentales ( $V$ ,  $\sigma = \text{sigma}$ ) et de  $N_p =$  nombre de points expérimentaux.
- Tracer avec python  $\sigma = f(V)$  ; modéliser les trois portions rectilignes en sélectionnant les points expérimentaux de l'intervalle [indice de début : indice de fin] du graphe et en déduire les volumes équivalents  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$  à partir des intersections de ces droites.

- On suppose que  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  réagit en premier avec les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés et que  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  réagit en second avec les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés. En déduire les équations des réactions mises en jeu dans chacun des intervalles de volume versés. On supposera les deux réactions quasi-totales.
- En déduire les relations entre les quantités de matières dosées  $n(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$  et les quantités de matière des ions  $\text{OH}^-$  ajoutés dans chacun des intervalles.
- Déterminer les concentrations initiales des deux espèces HCl (concentration  $C_1$ ) et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (concentration  $C_2$ ) dans le mélange à doser.

### **III – Détermination d’une constante d’équilibre**

On étudie la réaction équilibrée de dissociation de l’acide faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  :



- A  $V_0 = 100 \text{ mL}$  d’eau distillée, ajouter avec la burette graduée, successivement des volumes  $V$  de  $2,0 \text{ mL}$  d’acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  à la concentration  $C_i = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  tout en relevant la conductivité  $\sigma$  ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ), jusqu’à atteindre un volume ajouté de  $20,0 \text{ mL}$ .
- Écrire le tableau d’avancement de la réaction de dissociation de l’acide faible.
- Écrire l’expression de la constante d’équilibre  $K^\circ$  en solution diluée en fonction des concentrations des solutés. On rappelle que  $C^\circ = \text{concentration de référence} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Soit  $V_T$  le volume de la solution après chaque ajout, exprimer  $C$  la concentration apportée en acide éthanoïque dans le mélange après chaque ajout.
- Soit  $\xi_v$  le degré d’avancement volumique de la réaction, déterminer les concentrations des différentes espèces à l’équilibre chimique.
- Écrire une nouvelle expression de la constante d’équilibre  $K^\circ$  en fonction de  $C$  et  $\xi_v$ .
- Exprimer la conductivité de la solution à l’équilibre et en déduire une expression de  $\xi_v$ .  
On prendra soin de faire les conversions adéquates pour exprimer le résultat en  $\text{mol.L}^{-1}$ .
- Avec python (ou un tableur) :
  - remplir les vecteurs (`np.array`) des valeurs expérimentales  $V$  ( $V_i$ ) et  $\sigma$  (`sigma`),
  - calculer le vecteur de la concentration apportée d’acide éthanoïque  $C$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,
  - calculer le vecteur du degré d’avancement volumique  $\xi_v$  (`ksi_v`) en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,
  - calculer le vecteur de la constante d’équilibre  $K^\circ$  ( $K$ ) ; Conclure.
- En déduire la valeur moyenne et l’incertitude-type de la constante d’équilibre  $K^\circ$  de la dissociation de l’acide faible  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (acide éthanoïque), on précisera la température mesurée pour la solution lors des mesures de conductivité.