

Bases de conductimétrie

Fiche n°

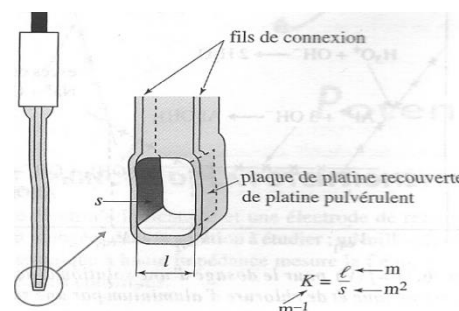
I Aspect théorique

1) Courant électrique

Un courant électrique est un déplacement ordonné d'entités chargées. Il se mesure en A (ampères). Ce déplacement peut avoir lieu dans les fils électriques. Les entités chargées sont alors les Ce déplacement peut également avoir lieu en solution. Les entités chargées sont alors les

2) Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique ou cellule de mesure est constituée par deux plaques de platine platiné (platine recouverte d'une fine couche d'un mélange de platine et de carbone) parallèles entre elles. Ces deux plaques ont même surface notée S et sont distantes d'une longueur notée l . Ces deux plaques peuvent être reliées, via des fils de connexion présents dans le tube de la sonde, à un montage électrique. On applique une tension entre les plaques. Un courant peut alors apparaître si, entre les plaques, le courant peut exister.



3) Dipôle « portion de solution électrolytique »

Ces plaques, lorsqu'elles sont plongées dans une solution délimitent une « portion de solution » de volume V ($V = S \cdot l$). Cette portion joue le rôle d'un dipôle qui permet le passage du courant en solution grâce aux

4) conductivité de la solution

La conductivité de la solution, notée σ rend compte de la bonne conduction du courant dans la solution, entre les deux plaques. Elle dépend, entre autres, de deux grands paramètres :

-
-

La loi de Kohlrausch, qui est valable quand les concentrations sont faibles (solutions diluées, concentration inférieures à 10^{-2} mol.L⁻¹), s'écrit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n (\lambda_i * c_i) = \lambda_1 * c_1 + \lambda_2 * c_2 + \lambda_3 * c_3 + \dots + \lambda_n * c_n$$

avec σ : conductivité de la solution en S.m⁻¹
 λ_i : conductivité ionique molaire de l'ion « n°i » en S. m².mol⁻¹
 c_i : concentration molaire de l'ion « n°i » en

Les conductivités molaires ioniques sont tabulées sous forme de « conductivités molaires ioniques limite » notées λ_i° . Au niveau Terminale, ces deux grandeurs peuvent être confondues.

Attention ! Attention ! Pour le calcul de σ , ne pas oublier les ions spectateurs. Et utiliser les bonnes unités !

La loi de Kohlrausch est à mettre en parallèle avec la loi de, la conductivité substituant et la conductivité ionique molaire substituant le coefficient

II Aspect pratique

1) Soin apporté à la sonde de conductimétrie

La sonde est très fragile et très coûteuse. Il convient de la manipuler avec le plus grand soin. Entre chaque mesure, il faut la rincer avec la pissette d'eau distillée, l'essuyer très délicatement en ne touchant pas aux plaques avec du papier joseph. Pour un dosage, on ne la rince qu'une fois au début du dosage en la laissant dans le bécher pendant tout le dosage.

Lors de la lecture de la mesure, il vaut mieux arrêter toute agitation qui pourrait perturber le déplacement des ions entre les parois de la cellule et donc qui pourrait fausser la valeur de σ enregistrée.

2) Utilisation d'un conductimètre

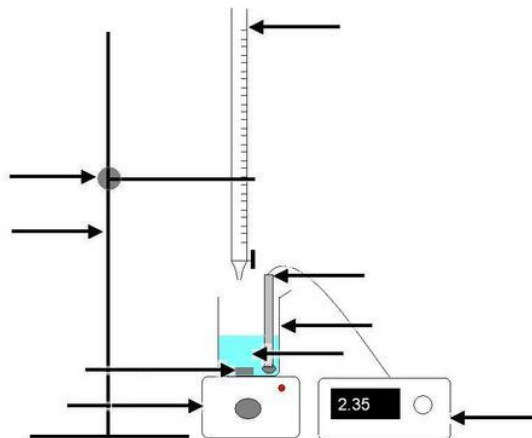
Le conductimètre affiche directement la valeur de σ . Pour cela, il faut d'abord l'étalonner. L'étalonnage s'effectue avant toute mesure en utilisant une solution de chlorure de sodium de conductivité connue, et en spécifiant la température de travail (voit mode d'emploi donné sur tous les conductimètres à lire scrupuleusement).

III Utilisation de la conductimétrie

1) Dosage par titrage direct

a) Montage

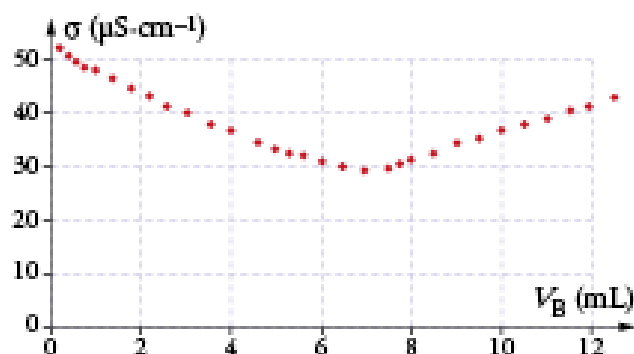
Attention !! La cellule de conductimétrie doit absolument être totalement immergée. Il ne faut donc pas hésiter à rajouter un volume de solvant (souvent l'eau) pour l'immerger totalement. Pourquoi rajouter du solvant ne change-t-il rien à la valeur du volume équivalent du dosage ?



b) Obtention graphique de V_E

Lors d'un titrage, si celui-ci s'y approprie bien, la variation de la conductance en fonction du volume de solution titrante ajouté peut fortement varier au moment de l'équivalence et présenter un changement de pente (il peut par exemple y avoir diminution de σ avant l'équivalence puis augmentation après l'équivalence). Si l'effet de dilution est négligeable lors du titrage (inévitable cependant car, la courbe présente deux asymptotes obliques. L'intersection des droites asymptotes permet de trouver le volume équivalent avec beaucoup de précision.

Exemple : on titre une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) par une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$). On obtient le graphique suivant de la conductivité en fonction du volume de solution de soude versé. L'équation du titrage est la suivante : Déterminer V_E .



c) Justification des pentes

La comparaison des valeurs de λ permet de justifier les changements de pente.

Tableau des conductivités molaires ioniques à 25°C :

Ions	H_3O^+	HO^-	Na^+	Cl^-
λ ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	35,0	19,8	5,0	7,6

Justifier la pente négative avant l'équivalence

Justifier la pente positive après l'équivalence

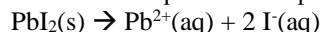
2) Dosage par étalonnage

Comme la conductivité est directement reliée aux concentrations des ions présents dans la solution, si on connaît cette conductivité, on peut en déduire la concentration apportée inconnue c de la solution étudiée en ayant au préalable fait une courbe d'étalonnage $\sigma=f(c)$ à partir de solutions étalons dont on connaît la concentration et dont on a mesuré la conductivité. Cela ressemble fortement au dosage par étalonnage avec l'absorbance.

3) Avancement d'une réaction et suivi cinétique direct

Pour que cette méthode soit utilisable, cela nécessite l'apparition et/ou la disparition d'espèces **ioniques**.

Exemple : On considère la réaction suivante :



On note V le volume total de solution

		$\text{PbI}_2(\text{s})$	\rightarrow	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 \text{I}^-(\text{aq})$
état	Avancement (mol)					
EI	$x_i=0$	$n_i(\text{PbI}_2)$		$n_i(\text{Pb}^{2+})$		$n_i(\text{I}^-)$
E inter	x					
EF	x_f					

Trouver x connaissant σ :