

A.S. I - CONDUCTIMÉTRIE

1. Dissolution des électrolytes

- Les électrolytes sont les composés qui se dissolvent en se dissociant (au moins partiellement) en ions, rendant ainsi la solution conductrice. Toutefois, il faut ne pas confondre dissolution (incorporation à la solution) et dissociation (séparation en plusieurs parties, ici des ions).
- Certains composés se dissolvent totalement (dans les conditions usuelles) :
 - ◊ en se dissociant totalement (qu'ils soient moléculaires ou ioniques) :
 $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$; $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$;
 - ◊ ou en se dissociant partiellement (s'ils sont moléculaires) :
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{\text{aq}}$;
 - ◊ ou sans se dissocier (s'ils sont moléculaires) :
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{aq}}$.

D'autres composés ne se dissolvent que partiellement :

- ◊ en se dissociant totalement (qu'ils soient moléculaires ou ioniques) :
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + 2 \text{OH}^-_{\text{aq}}$;
- ◊ ou sans se dissocier (s'ils sont moléculaires) :
 $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_{6\text{aq}}$ (oléine, très peu soluble).

- La solubilité partielle est décrite par une constante d'équilibre de solubilité.

Pour un composé non dissocié tel que l'oléine, on utilise une "constante de solubilité" (avec "dégénérescence" pour l'oléine non dissoute) :

$$S_0 = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_{6\text{aq}})}{a(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6)} = [\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_{6\text{aq}}].$$

Pour un composé dissocié tel que l'hydroxyde de calcium, on utilise un "produit de solubilité" (avec "dégénérescence" pour le solide non dissous) :

$$K_s = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}) a(\text{OH}^-_{\text{aq}})^2}{a(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

- Au contraire, la dissociation partielle peut être décrite par un “coefficient de dissociation” α , défini comme la proportion d’ions formés par rapport à la quantité de composé dissoute.

Pour les composés dont la partie dissoute est totalement dissociée, electrolytes forts, comme HCl ou NaCl (et tous les composés ioniques) : $\alpha = 1$.

Pour les electrolytes faibles, comme CH₃COOH, dont la dissociation est partielle (bien qu’elle augmente généralement quand on dilue), on peut décrire la dissociation par une constante d’équilibre (ici constante d’acidité) :

$$K_a = Q_{eq} = \frac{a(H^{+}_{aq}) a(CH_3CO_2^{-}_{aq})}{a(CH_3COOH_{aq})} = \frac{[H^{+}_{aq}][CH_3CO_2^{-}]}{[CH_3COOH]}$$

$$\alpha = \frac{[CH_3CO_2^{-}]}{C(CH_3COOH)} = \frac{[CH_3CO_2^{-}]}{[CH_3CO_2^{-}] + [CH_3COOH]}.$$

2. Conductivité des solutions d'électrolytes

2.1. Notion de conductivité

- La résistance R d'un conducteur électrique est proportionnelle à :
 - ◊ la résistivité ρ du matériau constitutif (caractéristique de sa structure : électrons, ions...) ;
 - ◊ un coefficient géométrique k (caractéristique de la taille et de la forme du conducteur ; par exemple $k = \frac{L}{S}$ pour un parallélépipède de longueur L et de section S).

Ceci peut s'écrire sous la forme : $R = k \rho$, ou inversement : $\gamma = k G$ si on considère la conductance $G = \frac{1}{R}$ et la conductivité $\gamma = \frac{1}{\rho}$.

- Ainsi, la résistance R d'une “cellule électrolytique” est proportionnelle à :
 - ◊ la résistivité ρ de la solution (caractéristique des ions : taille, mobilité, concentration...) ;
 - ◊ une constante géométrique k appelée “constante de cellule”.

☞ remarque : on procède en courant alternatif pour éviter que la cellule de conductimétrie se polarise (comme un électrolyseur) quand un courant continu circule (sinon il apparaît une force-contre-électromotrice).

2.2. Contributions des ions à la conductivité

- En première approximation, la conductivité d'une solution est la somme des contributions de toutes les sortes d'ions X_i présents, et chaque contribution est proportionnelle à la concentration correspondante : $\gamma \approx \sum \lambda_i [X_i]$.

Par exemple pour une solution de NaCl :

$$\gamma \approx \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{OH}^-) [\text{OH}^-] + \lambda(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-].$$

◊ remarque : il faut ne pas oublier les ions issus de l'autoprotolyse de l'eau, surtout si la solution étudiée est assez diluée.

◊ remarque : les ions négatifs circulent dans le sens “négatif” et contribuent ainsi “positivement” au courant.

- Les coefficients λ_i sont appelés “conductivités molaires” ; ils dépendent de la “mobilité” des ions et de leur charge.

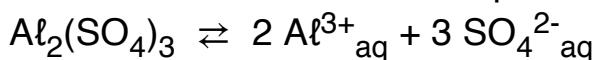
☞ remarque : les physiciens utilisent l'unité de base m^3 pour les volumes, donc les concentrations doivent être utilisées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ si on veut retrouver les unités électriques usuelles !

◊ remarque : en seconde approximation, les interactions entre ions font que les λ_i dépendent un peu de la concentration ; mais ces interactions deviennent négligeables aux faibles concentrations, donc les conductivités molaires λ_i tendent vers une limite λ_{i0} .

- En particulier : $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 350 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; cette valeur est grande car les H_3O^+ peuvent se “déplacer” par simple réorganisation des H^+ (en modifiant les liaisons) ; en outre, un simple pivotement des molécules H_2O (polarisées) correspond à un “courant de déplacement” équivalent.

2.3. Contributions d'un électrolyte à la conductivité

- Soit un (seul) électrolyte, dont on dissout une concentration C dans la solution, mais dont la dissociation n'est pas forcément complète ; par exemple :



on obtient : $[\text{Al}^{3+}] = 2\alpha C$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 3\alpha C$ d'où on déduit la conductivité :

$$\gamma = \alpha C \{2 \lambda(\text{Al}^{3+}) + 3 \lambda(\text{SO}_4^{2-})\}.$$

- En posant $\Lambda = \alpha \{2 \lambda(\text{Al}^{3+}) + 3 \lambda(\text{SO}_4^{2-})\}$, quantité qui est alors éventuellement nommée (par abus de langage) "conductivité molaire" de l'électrolyte (ici $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), la conductance peut s'écrire : $\gamma = \Lambda C$.

2.4. Électrolytes forts et électrolytes faibles

- On distingue deux catégories d'électrolytes par leur comportement en fonction de la concentration :

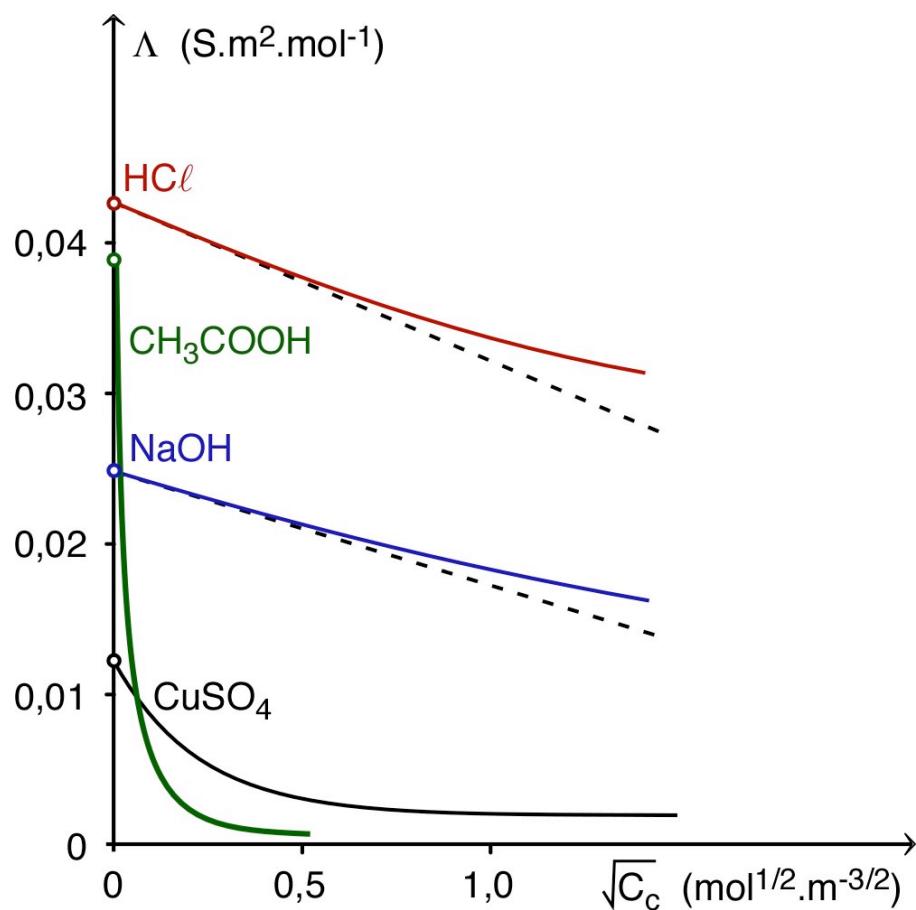
◊ pour les électrolytes forts, totalement dissociés ($\alpha = 1$), Λ varie peu en fonction de C : $\Lambda(\text{HCl}) \approx \Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$;

◊ pour les électrolytes faibles, partiellement dissociés, Λ diminue nettement quand C augmente, à cause des variations du coefficient de dissociation α : $\Lambda(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \alpha \Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \alpha \{\lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)\}$.

On peut ainsi étudier α , à partir de mesures de conductivité, puis en déduire la constante d'équilibre.

◊ remarque : plus précisément, pour comparer surtout l'effet des mobilités, on raisonne généralement avec la "concentration en charge" ; par exemple : $C_c = 6 C$ pour $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (6+ et 6-).

◊ remarque : en pratique, les études graphiques sont plus faciles en reportant en abscisse $\sqrt{C_c}$ au lieu de C_c (la limite à faible concentration est moins difficile à observer).



- Pour les électrolytes faibles, on ne peut pas trouver Λ_0 par extrapolation aux faibles concentrations (les incertitudes sont trop grandes) ; on peut toutefois connaître les valeurs par comparaison avec des électrolytes forts.

Par exemple, connaissant $\lambda_0(\text{Na}^+) = 50 \text{ S.cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ on obtient (à 25 °C) :

- ◊ $\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) = 91 \text{ S.cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ donc $\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \text{ S.cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$;
- ◊ $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \text{ S.cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ donc $\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 391 \text{ S.cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.