

## SOLUTIONS AQUEUSES ; CONDUCTIMÉTRIE - corrigé des exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Conductivités molaires

- Par comparaison des différentes valeurs données :

$$\begin{aligned}\lambda_0(\text{Cl}^-) &= \Lambda_0(\text{HCl}) - \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 76.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \lambda_0(\text{K}^+) &= \Lambda_0(\text{KC}l) - \lambda_0(\text{Cl}^-) = 74.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \lambda_0(\text{Li}^+) &= \Lambda_0(\text{LiCl}) - \lambda_0(\text{Cl}^-) = 40.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \lambda_0(\text{Ag}^+) &= \Lambda_0(\text{AgCl}) - \lambda_0(\text{Cl}^-) = 51.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \lambda_0(\text{NO}_3^-) &= \Lambda_0(\text{KNO}_3) - \lambda_0(\text{K}^+) = 71.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \\ \Lambda_0(\text{AgNO}_3) &= \lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{NO}_3^-) = 122.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

#### II. Conductimétrie et constante de dissociation

1. • NaCl est un composé ionique, totalement dissocié en solution ; la conductivité molaire n'est donc pas diminuée par le coefficient de dissociation  $\alpha = 1$ . On suppose en outre que la solution à  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est assez diluée pour que  $\Lambda \approx \Lambda_0$ . Dans ces conditions, la conductivité est :  $\gamma \approx \Lambda_0 C = 126.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$  (en considérant  $C = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ).

- La "constante de cellule" est la constante  $k$  telle que :  $R = \frac{k}{\gamma}$ , c'est-à-dire :  $k = \gamma R = 25,0 \text{ m}^{-1}$ .

- Pour les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, on obtient respectivement :

$$\gamma_1 = \frac{k}{R_1} = 426.10^{-4} \text{ S.m}^{-1} \text{ et } \gamma_2 = \frac{k}{R_2} = 862.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}.$$

• Les acides chlorhydrique et sulfurique sont des acides forts, totalement dissociés en solution ; la conductivité molaire n'est donc pas diminuée par le coefficient de dissociation  $\alpha = 1$ . On suppose en outre que les solutions à  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$  sont assez diluées pour que  $\Lambda \approx \Lambda_0$ . Les conductivités molaires sont donc :  $\Lambda_0(\text{HCl}) = \frac{\gamma_1}{C} = 426.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\gamma_2}{C} = 862.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

◊ remarque : en réalité, la seconde acidité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est "légèrement faible" puisqu'elle correspond à  $pK_a \approx 2$ , mais la différence avec un diacide fort est pratiquement inobservables pour les concentrations inférieures ou égales à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

• Pour comparer les deux acides, on peut (ce n'est pas indispensable) se ramener à une même concentration en charge :  $\frac{1}{2}\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\gamma_2}{C_c} = \frac{\gamma_2}{C_c} = 431.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

- Ainsi :  $\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$  et  $\frac{1}{2}\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{1}{2}\lambda_0(\text{SO}_4^{2-})$  d'où on déduit par

$$\text{différence : } \frac{1}{2}\lambda_0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda_0(\text{Cl}^-) + \frac{1}{2}\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda_0(\text{HCl}).$$

• En raisonnant d'une façon analogue pour NaCl et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (composés ioniques, totalement dissociés en solution), on en déduit :  $\frac{1}{2}\lambda_0(\text{SO}_4^{2-}) = \lambda_0(\text{Cl}^-) + \frac{1}{2}\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) - \Lambda_0(\text{NaCl})$  ; par suite :

$$\frac{1}{2}\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaCl}) = 131.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

◊ remarque : on peut aussi raisonner en utilisant la valeur de  $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+)$  indiquée pour la question (2), mais il est important de comprendre que cette valeur n'est pas nécessaire pour le calcul de la question (1).

• La conductivité d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  peut ensuite s'écrire :  $\gamma_3 = \frac{1}{2}\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4)\text{C}_c = \Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4)\text{C} = 262 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ . La résistance de la cellule, lorsqu'on la plonge dans cette solution, est donc :  $R_3 = \frac{k}{\gamma_3} = 954 \Omega$ .

2. • L'acide éthanoïque est un acide faible, totalement soluble, mais partiellement dissocié en solution. En supposant que la solution est assez diluée pour que  $\lambda \approx \lambda_0$  pour  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , on peut écrire :  $\Lambda \approx \alpha\Lambda_0$  avec :  $\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 391 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

• Pour une résistance  $R_4 = 5080 \Omega$ , la conductivité est par ailleurs :  $\gamma_4 = \frac{k}{R_4} = 49 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ , et la conductivité molaire est :  $\Lambda = \frac{\gamma_4}{C} = 49 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

• Le degré de dissociation est donc :  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 0,125$ .

3. • La constante de l'équilibre de dissociation de l'acide éthanoïque (constante d'acidité) peut s'écrire :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ avec ici } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \alpha C \text{ et } [\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) C. \text{ Ceci correspond à :}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (en considérant } C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ puisque les constantes de ce type sont utilisées avec les concentrations en mol.L}^{-1}\text{).}$$

• On peut aussi calculer :  $pK_a = -\log(K_a) = 4,75$  (à la température de l'expérience).

◊ remarque : l'utilisation d'unités électriques par rapport au  $\text{m}^3$ , en parallèle avec des concentrations chimiques en  $\text{mol.L}^{-1}$ , nécessite quelques précautions.

### III. Dosage d'un acide fort par conductimétrie

1. • L'acide chlorhydrique est un acide fort, totalement dissocié en solution (S' est donc une solution de l'acide fort  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $\text{Cl}^-$ ). La soude est un composé ionique, totalement dissocié en solution ; la base  $\text{OH}^-$  est une base forte.

• Compte tenu de la dilution, en supposant  $v_0 \ll V$  et  $v \ll V$  :  $[\text{Cl}^-] = c \frac{v_0}{V+v_0+v} \approx c \frac{v_0}{V}$  et  $[\text{Na}^+] = c \frac{v}{V+v_0+v} \approx c \frac{v}{V}$ .

• La réaction  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ , entre acide fort et base forte, est quasi-totale. Par ailleurs, compte tenu des quantités introduites, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables, sauf au voisinage de l'équivalence.

• Pour  $v < v_0$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  est en excès :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] = c \frac{v_0 - v}{V+v_0+v} \approx c \frac{v_0 - v}{V}$  avec  $v_0 \ll V$ .

• Pour  $v > v_0$ ,  $\text{OH}^-$  est en excès :  $[\text{OH}^-] \approx [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] = c \frac{v - v_0}{V+v_0+v} \approx c \frac{v - v_0}{V}$  avec  $v_0 \ll V$ .

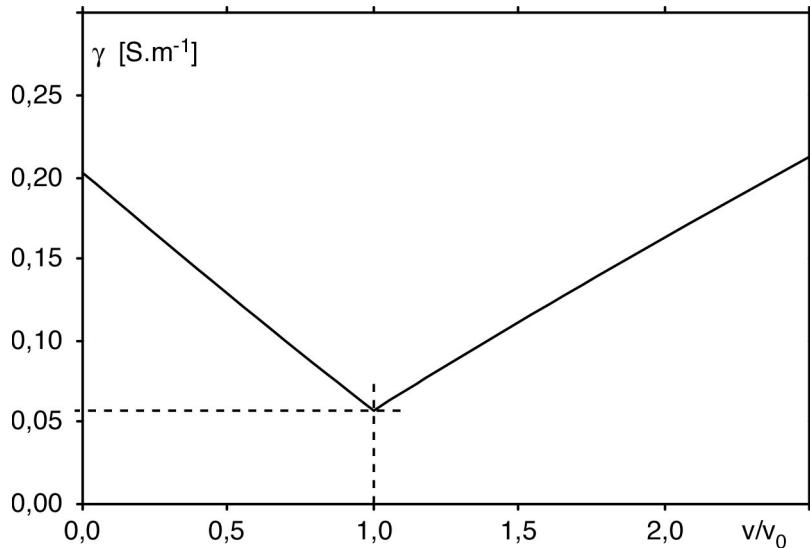
• La zone, au voisinage de l'équivalence, pour laquelle les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'autoprotolyse ne sont pas négligeables (contribution d'au moins 1 %), correspond à :  $\sqrt{K_e} \geq c \frac{|v_0 - v|}{100 V}$  c'est-à-dire :

$$\frac{|v_0 - v|}{v_0} \leq \frac{100 V \sqrt{K_e}}{c v_0} \approx 0,002 = 0,2 \% \dots \text{ on peut donc négliger cette zone en comparaison de l'ensemble de la courbe.}$$

◊ remarque : l'équivalence correspond à  $v = v_0$  et il est légitime de considérer  $v \ll V$  puisque l'énoncé indique  $v_0 \ll V$ .

- La conductivité peut s'écrire :  $\gamma \approx \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_0(\text{OH}^-) [\text{OH}^-] + \lambda_0(\text{Na}^+) c \frac{V}{V} + \lambda_0(\text{Cl}^-) [Cl^-]$ .

Pour  $v < v_0$ , ceci correspond à :  $\gamma \approx \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) c \frac{v_0 - v}{V} + \lambda_0(\text{Na}^+) c \frac{v}{V} + \lambda_0(\text{Cl}^-) c \frac{v_0}{V}$  ; pour  $v > v_0$ , ceci correspond à :  $\gamma \approx \lambda_0(\text{OH}^-) c \frac{v - v_0}{V} + \lambda_0(\text{Na}^+) c \frac{v}{V} + \lambda_0(\text{Cl}^-) c \frac{v_0}{V}$ . Les expressions précédentes, affines en fonction de  $v$  (dans la limite où on a supposé  $v_0 \ll V$  et  $v \ll V$ ) décrivent des portions de droites.



◊ remarque : si  $v_0$  et  $v$  ne sont pas négligés par rapport à  $V$ , les expressions correspondantes décrivent des portions d'hyperboles.

- La première pente est négative :  $A = \frac{\partial \gamma}{\partial v} = \{\lambda_0(\text{Na}^+) - \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+)\} \frac{c}{V} = -1,5 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}$  ; la deuxième pente est positive :  $A' = \frac{\partial \gamma}{\partial v} = \{\lambda_0(\text{OH}^-) + \lambda_0(\text{Na}^+)\} \frac{c}{V} = 1,24 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}$ .

• L'intersection des deux droites (et même des deux courbes dans le cas général) correspond à :  $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) (v_0 - v) = \lambda_0(\text{OH}^-) (v - v_0)$  c'est-à-dire :  $v = v_0$  puisque  $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) \neq \lambda_0(\text{OH}^-)$ .

2. • Au point d'équivalence, le mélange "neutralisé" correspond à une solution de  $\text{NaCl}$  de concentration :  $c \frac{v_0}{V+2v_0} \approx c \frac{v_0}{V}$  (la contribution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  de l'autoprotolyse est négligeable) ; la conductivité est donc :  $\gamma_n \approx \{\lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)\} c \frac{v_0}{V} = 630 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ .

- L'ordonnée de l'intersection des droites précédentes est :  $\gamma_0 \approx \lambda_0(\text{Na}^+) c \frac{v_0}{V} + \lambda_0(\text{Cl}^-) c \frac{v_0}{V} = \gamma_n$ .

◊ remarque : si  $v_0$  et  $v$  ne sont pas négligés par rapport à  $V$ , on obtient :  $\gamma_0 = \gamma_n \approx 570 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ .

#### IV. Autoprotolyse de l'eau

- La conductivité de l'eau "pure" (dans laquelle il y a quelques ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'autoprotolyse) peut s'écrire sous la forme :  $\gamma = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + [\text{OH}^-] \lambda_0(\text{OH}^-)$  avec  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e}$ .

• Il faut toutefois tenir compte du fait que la constante  $K_e$  est définie par rapport aux concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$  ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ) alors que la conductivité et les conductivités molaires correspondent à des  $\text{mol.m}^{-3}$ .

- Avec :  $\gamma = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ S.dm}^{-1}$ ,  $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-2} \text{ S.dm}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_0(\text{OH}^-) = 200 \cdot 10^{-2} \text{ S.dm}^2.\text{mol}^{-1}$ , on en déduit :  $K_e = \left( \frac{\gamma}{\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-)} \right)^2 = 1,00 \cdot 10^{-14}$ .

## V. Loi de dilution d'Ostwald

- Le coefficient de dissociation est lié à la constante d'équilibre de dissociation :  $[X^{n+}] = \alpha x C$  ;  $[Y^{m-}] = \alpha y C$  ;  $[X_x Y_y] = (1 - \alpha) C$  ; par conséquent :  $K = \frac{[X^{n+}]^x [Y^{m-}]^y}{[X_x Y_y]} = C^{x+y-1} x^x y^y \frac{\alpha^{x+y}}{1-\alpha}$ .
- Lorsque  $C \rightarrow 0$ , on obtient :  $\frac{\alpha^{x+y}}{1-\alpha} \rightarrow \infty$  (puisque  $K$  est constante, par définition) donc  $\alpha \rightarrow 1$ .
- ◊ remarque : un raisonnement analogue (mais différent) peut être fait pour les composés ioniques (totalement dissociés en solution), montrant qu'ils se dissolvent complètement si on ajoute assez de solvant.

## B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

### VI. Mélange d'acides

- L'acide chlorhydrique est un acide fort, totalement dissocié en solution ; la conductivité molaire n'est donc pas diminuée par le coefficient de dissociation ( $\alpha = 1$ ) :
$$\Lambda(HCl) \approx \Lambda_0(HCl) = \lambda_0(H_3O^+) + \lambda_0(Cl^-) = 426 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$
- L'acide éthanoïque est faible, totalement soluble, mais partiellement dissocié en solution :
$$\Lambda(CH_3COOH) \approx \alpha \Lambda_0(CH_3COOH) ;$$

$$\Lambda_0(CH_3COOH) = \lambda_0(H_3O^+) + \lambda_0(CH_3COO^-) = 391 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$
- Puisque les contributions des différents ions s'ajoutent, on peut écrire la conductivité de la solution obtenue par mélange sous la forme :  $\gamma \approx \Lambda_0(HCl) C + \alpha \Lambda_0(CH_3COOH) C'$  ; le calcul se ramène donc à trouver le coefficient de dissociation  $\alpha$ .
  - Compte tenu de la conservation des espèces chimiques, l'équilibre acido-basique de  $CH_3COOH$  est décrit par :  $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+] \frac{\alpha}{1-\alpha}$  ; celui de  $HCl$  est décrit par :  $[Cl^-] = C$  ; l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est décrit par :  $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$ .
  - La conservation de la charge électrique peut s'écrire (en négligeant l'autoprotolyse) :
$$[H_3O^+] \approx [Cl^-] + [CH_3COO^-] = C + \alpha C'.$$
  - On obtient ainsi :  $K_a = (C + \alpha C') \frac{\alpha}{1-\alpha}$  ou encore :  $C' \alpha^2 + (C + K_a) \alpha - K_a = 0$  dont la seule solution positive est :  $\alpha = 0,087$ . Par suite :  $\gamma \approx \Lambda_0(HCl) C + \alpha \Lambda_0(CH_3COOH) C' \approx 77 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$  (avec les unités correspondantes :  $C = 0,1 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $C' = 1 \text{ mol.m}^{-3}$ ).
  - ◊ remarque : on peut aussi calculer les concentrations des différents ions et écrire la conductivité sous la forme :  $\gamma \approx \lambda_0(H_3O^+) [H_3O^+] + \lambda_0(Cl^-) [Cl^-] + \lambda_0(CH_3COO^-) [CH_3COO^-]$ .