

8-M-Conductivité

Introduction

Une solution électrolyte est obtenue en dissolvant 1 substance appelée soluté (solide, liquide ou gaz) qui se dissocie pour former des ions conducteur de l'électricité dans un liquide appelé solvant (si le solvant = eau → solution aqueuse). De tel solution sont électriquement neutre et conduisent + ou – bien le courant électrique en fonction de leur conductivité σ .

On mesure la conductivité d'une solution à l'aide d'un conductimètre qui est un appareil composé d'une cellule de conductimétrie associé à un dispositif d'affichage.

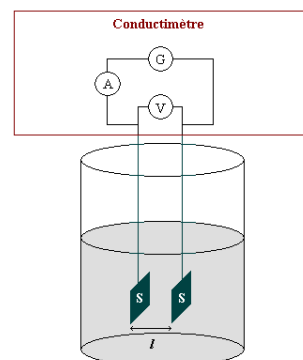
La cellule est composée de 2 lames de platine de surface S et distantes de L. Ces 2 lames doivent être totalement immergées dans la solution dont on veut mesurer la conductance. On a alors :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \sigma \text{ avec } G: \text{conductance en } S \text{ (siemens)}$$

Pour une cellule donnée, le rapport $\frac{S}{l}$ est constant. On le nomme k_{cell} , constante de cellule.

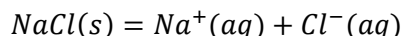
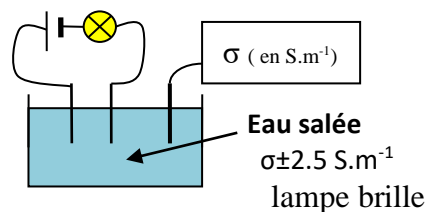
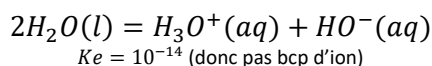
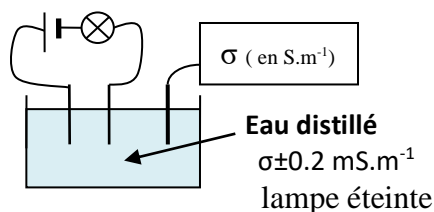
Pour mesurer la valeur d'une conductance ponctuelle, l'appareil doit être étalonné avec une solution étalon dont la conductivité est connue (afin de retrouver k_{cell}). Cependant, dans le cas d'un titrage par conductimétrie, seule la valeur du volume équivalent nous importe, il n'est pas nécessaire d'étalonner l'appareil.

Remarque : Le générateur noté G fournit une tension alternative (pour éviter les phénomènes d'électrolyse aux bornes) de fréquence $f = 1000 \text{ Hz}$. A faible fréquence la conductivité est faible.



I - Mise en évidence de la conductivité σ .

On met en évidence l'aspect conducteur de d'une solution d'eau salée (NaCl) puis d'une solution d'eau distillé (désionisée) en réalisant le circuit suivant et en mesurant la conductivité dans chaque cas

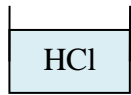


→ la conductivité est due à la présence d'ion en solution.

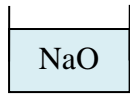
II - Influence de différents facteurs sur la conductivité σ .

1) Nature des ions

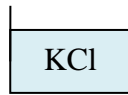
On utilise différentes solutions, mais de même concentration $C=0.1\text{mol/L}$, dont on mesure la conductivité.



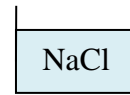
$$\sigma_1 = 3.4 \text{ S/m}$$



$$\sigma_2 = 2.8 \text{ S/m}$$



$$\sigma_3 = 2.1 \text{ S/m}$$



$$\sigma_4 = 1.0 \text{ S/m}$$

$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$$

→ La conductivité dépend de la nature des ions en solutions.

Un ion étant caractérisé par : sa concentration $[X_i]$, son nombre de charge Z et sa mobilité μ

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] \quad \text{avec la conductivité molaire ionique: } \lambda_i = \mu_i |Z| F$$

σ en S.m^{-1} , λ_i en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $[X_i]$ en mol.m^{-3} .

Remarque :

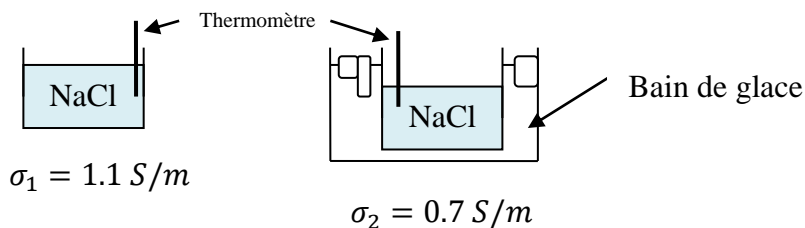
- lorsque la concentration est $> 10^{-2} \text{ mol/L}$, la conductivité n'est plus linéaire et on a $\lambda_i \neq \lambda_i^0$

qui correspond à la conductivité molaire ionique extrapolée pour une dilution infinie. Ainsi il y a une gêne stérique, ils n'ont pas un mouvement indépendant des uns des autres.

- un électrolyte faible est dilué plus il est dissocié \Rightarrow A dilution infini, tout électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort.
- μ_i dépend : Viscosité du solvant, du rayon de l'ion, de sa $[C]$ et celle des autres ions présents.
Or à dilution infinie $\mu_i = \mu_i^0$ ne dépend que : rayon et de la viscosité.
- λ dépend de la sphère de solvation : le nombre de mole d'eau qui entoure, si sa sphère de solvation est importante alors se déplace moins vite.
- Les ions PETITS (**ex : Li^+**) ont une VOLUMINEUSE sphère de solvation (nuage de molécules de solvants , agglomérées autour de l'ion, et qui se déplacent avec) \Rightarrow conductivité FAIBLE.
- Les ions plutôt GROS (**ex I^-**) ont une sphère de solvation déliquescence , l'ion se déplace presque seul... \Rightarrow conductivité ELEVEE.
- Les ions H_3O^+ et OH^- ont un mode de déplacement très particulier (par saut), et ont donc un λ plus élevé que les autres.

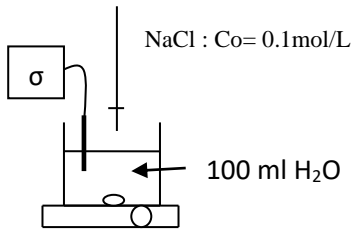
2) Température

On utilise deux solution de NaCl à la même concentration $C=0.1 \text{ mol/L}$ et on mesure la conductivité en fonction de la température.



→ La conductivité dépend de la Température, on constate que plus la température est basse est plus la conductivité est faible. En effet cela est du à l'agitation thermique qui diminue avec la température et donc les ions se déplace moins vite ; leur mobilité μ diminue avec la température.

3) La Concentration : Vérification de la loi de Kohlrausch



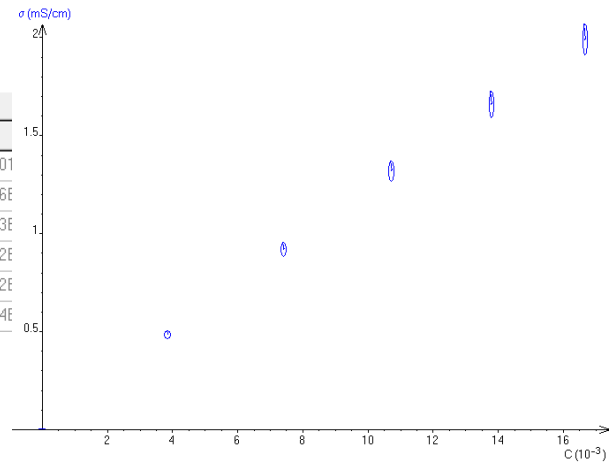
L'idée est de faire une courbe d'étalonnage que l'on pourra réutiliser par la suite. Pour ce faire on relève la conductivité en fonction de la concentration en NaCl et on trace la courbe d'étalonnage.

On relève la conductivité de la solution en fonction du volume de burette versé

On calcule la concentration en ions d'après la relation $C_o V_o = C_1 V_{Total}$ (exemple :

pour 4 ml de NaCl versé on a $C_{NaCl} = \frac{C_o V_o}{V_{Total}} = \frac{0.1 \times 4 \cdot 10^{-3}}{0.104} = 3,8 \cdot 10^{-3}$

i	x	Δx	σ	$\Delta \sigma$	C	ΔC
	ml	ml	mS/cm	mS/cm		
0	0.000	0.1000	0.0030	0.00012	0.000	0.0001
1	4.000	0.1000	0.4860	0.01944	0.003846	9.246E-3
2	8.000	0.1000	0.9210	0.03684	0.007407	8.573E-3
3	12.00	0.1000	1.320	0.0528	0.01071	7.972E-3
4	16.00	0.1000	1.660	0.0664	0.01379	7.432E-3
5	20.00	0.1000	1.990	0.0796	0.01667	6.944E-3



On trace $\sigma = f(C_{NaCl})$ et on obtient notre courbe d'étalonnage.

D'après la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = (\lambda_{Na^+}^o + \lambda_{Cl^-}^o) \cdot C_{NaCl}$ donc la pente de la courbe est théoriquement égal à $\lambda_{Na^+}^o + \lambda_{Cl^-}^o = 12.64 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (on est à $C < 0.02 \text{ mol/L}$ donc on peut considérer $\lambda_i = \lambda_i^o$)

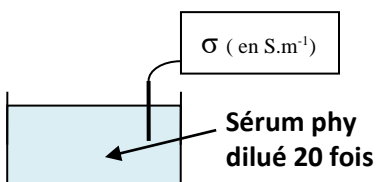
Remarque :

- Fiole Jaugé : Volume « In » une fois sortie $V_{fiole} < V_{que \text{ l'on veut}}$, fait pour la dilution.
- Pipette à 1 trait: Volume « ext » prend en compte la goutte d'eau qui reste, pas goutte ALCOOL différent ! il faut donc utiliser pipette à 2 traits pour tout ce qui n'est pas de l'eau

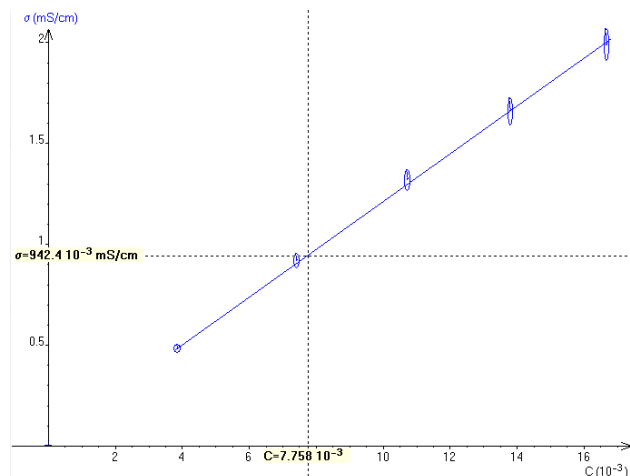
III – Application

1) Dosage par étalonnage

On va utiliser la courbe d'étalonnage afin de retrouver la concentration des ions Cl^- dans le sérum physiologique. Il suffit de relever la valeur de la conductivité de la solution (dilué 20 fois préalablement afin de pouvoir retrouver la valeur dans la droite d'étalonnage)



Si par exemple on trouve $\sigma = 94.2 \text{ mS/m} = 0.942 \text{ mS/cm}$ on reporte la valeur sur la courbe.



On obtient $C = 7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Or $C' = 20 \cdot C = 15.5 \text{ mol/L}$

Sur le flocon du sérum on peut lire la concentration

massique $C_{th} = \frac{C_{sérum}}{M_{NaCl}} = 15 \text{ mol/L}$

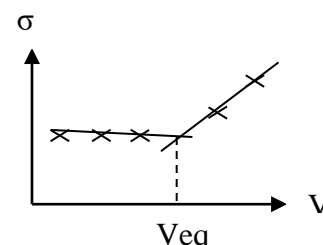
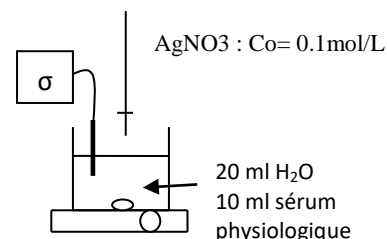
2) Dosage par titrage Conductimétrique et potentiométrique (faire les deux en même temps) (p236 Cachau)

La manip consiste à faire précipiter les ions Cl^- contenu dans le sérum et de relever la conductivité de la solution aux cour du dosage.

On trace ensuite $\sigma=f(V)$ afin de retrouver le volume équivalent et de caluler la

concentration en ion Cl^- dans le sérum : $C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{sérum}}}$

Avant l'équivalence du dosage, les ions Ag^+ sont consommés au fur et a mesure de leur ajout. Ils n'ont donc aucune incidence sur la conductivité de la solution. Les ions Cl^- sont consommés au fur et à mesure de l'introduction de la solution de nitrate d'argent. Ils sont remplacé par les ions NO_3^- de conductivité molaire sensiblement égale ; cela n'a donc aucune incidence sur la conductivité de la solution : elle est à peu près constante jusqu'au point équivalent.



Ions	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda^0 / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	5,01	7,63	6,19	7,14

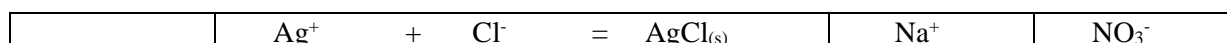
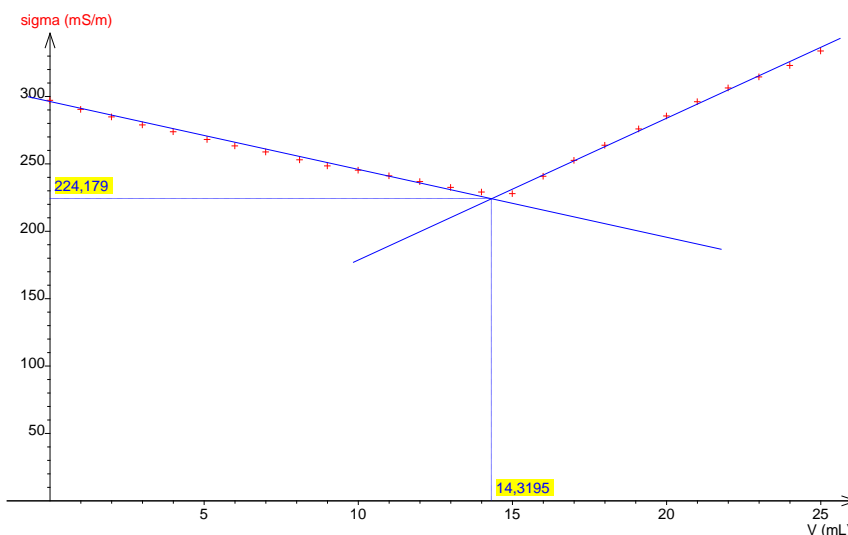
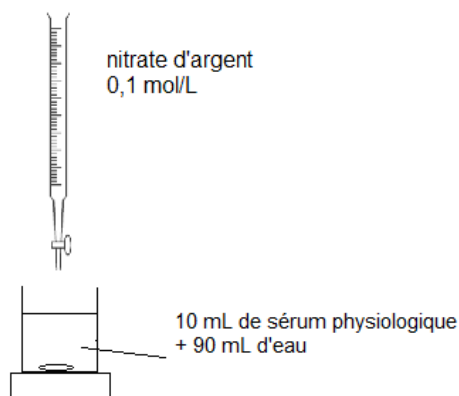
Après le point équivalent, les concentrations en ion Ag^+ et NO_3^- augmentent, la conductivité de la solution augmente donc aussi.

Détaille des calculs par Lauriane.

2/ Dosage des ions chlorures par conductimétrie (doit être fait en même temps que par potentiométrie comme ça on compare les 2 méthodes)

(Cachau Ac/Base p 234)

Prélever 10 mL de la solution de sérum physiologique (pipette jaugée) et les transvaser dans un bécher. Ajouter 90 mL d'eau distillée (éprouvette). Doser par la solution d' AgNO_3 (burette) en notant la conductivité de la solution après chaque addition de 1 mL de solution titrante. Tracer la conductivité en fonction du volume de nitrate d'argent et déterminer le point équivalent (intersection entre les deux segments de droite).



EI	0	$\frac{C_0 V_0}{V_0}$		$\frac{C_0 V_0}{V_0}$	0
$V < V_{eq}$	≈ 0	$\frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V}$		$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$	$\frac{CV}{V_0 + V}$
$V = V_{eq}$	≈ 0	≈ 0		$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{eq}}$	$\frac{CV_{eq}}{V_0 + V_{eq}}$
$V > V_{eq}$	$\frac{C(V - V_{eq})}{V_0 + V}$	≈ 0		$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$	$\frac{CV}{V_0 + V}$

On rappelle que $\lambda_{Cl^-}^0 > \lambda_{NO_3^-}^0 > \lambda_{Na^+}^0$

Les solutions étant assez concentrées, il n'est pas possible d'assimiler les conductivités molaires ioniques des différentes espèces à leurs conductivités molaires ioniques à dilution infinie mais on peut quand même faire les remarques suivantes :

Avant l'équivalence, la concentration en Cl^- diminue tandis que celle en NO_3^- augmente (en quantité stœchiométrique), or comme $\lambda_{Cl^-}^0 > \lambda_{NO_3^-}^0$ et que la concentration en Na^+ est constante, il en résulte une légère décroissance de la conductivité de la solution.

$$\sigma = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} (\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0) + \frac{CV}{V_0 + V} (\lambda_{NO_3^-}^0 - \lambda_{Cl^-}^0)$$

Après l'équivalence, la concentration en Na^+ est constante et celle en Cl^- nulle. Le nitrate d'argent introduit maintenant en excès se dissocie en ions Ag^+ et NO_3^- , il y a donc augmentation de la conductivité de la solution.

$$\sigma = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{Ag^+}^0) + \frac{CV}{V_0 + V} (\lambda_{NO_3^-}^0 + \lambda_{Ag^+}^0)$$

Avant l'équivalence, en supposant la dilution négligeable, c'est-à-dire $V_0 \gg V$

$$\sigma \approx C_0 (\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0) + \frac{CV}{V_0} (\lambda_{NO_3^-}^0 - \lambda_{Cl^-}^0) = p + mV$$

$$\text{Ou on trace la conductivité corrigée : } \sigma \frac{V_0 + V}{V_0} = C_0 (\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0) + \frac{CV}{V_0} (\lambda_{NO_3^-}^0 - \lambda_{Cl^-}^0) = m'V + p'$$

Après l'équivalence, en supposant la dilution négligeable $V_0 \gg V$:

$$\sigma \approx \frac{C_0 V_0}{V} (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{Ag^+}^0) + C (\lambda_{NO_3^-}^0 + \lambda_{Ag^+}^0) = m_1 V + p_1$$

$$\text{Ou on trace la conductivité corrigée : } \sigma \left(\frac{V_0 + V}{V_0} \right) = C_0 (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{Ag^+}^0) + \frac{CV}{V_0} (\lambda_{NO_3^-}^0 + \lambda_{Ag^+}^0) = m'_1 V + p'_1$$

Rq : Ici, le fait d'avoir ajouter un volume d'eau important permet de pouvoir négliger les effets de dilution et de transformer les courbes en segment de droites.

A l'équivalence, on se trouve à l'intersection des deux droites. Avec les réticules sur régressi, on obtient un volume équivalent $V_{eq} = 14,3 \text{ mL}$.

Or, on a $CV_{eq} = C_0 V_0$

$$\text{On a donc } C_0 = \frac{CV_{eq}}{V_0} = \frac{0,1 * 14,3}{10} = 0,143 \text{ mol.L}^{-1}$$

Or, comme $M(NaCl) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$, on obtient $t = C_m * M(NaCl) = 8,4 \text{ g.L}^{-1}$.

La valeur trouvée expérimentalement est tout-à-fait en accord avec la valeur affichée de $9,0 \text{ g.L}^{-1}$.

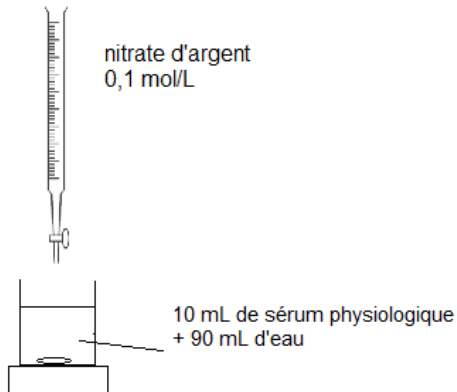
3/ Dosage des ions chlorures par potentiométrie (Cachau Red/ox p 305)

Il est aussi possible de réaliser ce dosage par potentiométrie.

Même protocole que pour la conductimétrie, mais on utilise un potentiomètre muni de ses deux électrodes :

- Electrode de référence , électrode au calomel ECS munie d'une allonge (solution saturée de NH_4NO_3), ou, si possible électrode au sulfate de mercure(II), ESM).
- Electrode de mesure, électrode d'argent deuxième membre du couple Ox/red..

Attention, faire des additions de 0,1 ou 0,2 mL à proximité du point équivalent (qui peut être déterminé au préalable par la méthode de Mohr).



On obtient des résultats cohérents avec ceux obtenus précédemment pour V_{eq} et la détermination de la concentration massique du sérum physiologique.

Tout le détail p 305 à 309 Cachau Red/ox.