

# Conductivité en solution aqueuse

## 1. Introduction

Une solution aqueuse est conductrice du courant électrique lorsqu'elle contient des ions. Un *électrolyte* est une espèce chimique capable de se dissocier en ions lorsqu'elle est dissoute dans un solvant. Un *électrolyte fort* se dissocie entièrement en ions : KCl et NaCl sont des électrolytes forts en solution aqueuse. Un *électrolyte faible* se dissocie partiellement en ions : l'acide éthanoïque est un électrolyte faible en solution aqueuse.

L'objectif de ces TP est l'étude de la conductivité d'une solution aqueuse en fonction des ions qu'elle contient, de leur concentration et de la température.

Matériel

- ▷ Solution de chlorure de potassium (KCl) à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ▷ Solution d'acide éthanoïque (CH<sub>3</sub>COOH) à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ▷ Conductimètre avec son [mode d'emploi](#).
- ▷ Burette de 25 mL
- ▷ Pipette graduée de 2 mL
- ▷ Fiole jaugée de 50 mL
- ▷ 3 béchers de 100 mL
- ▷ Thermomètre

## 2. Mesure de la conductivité

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes en platine platiné, d'aire  $S$  (environ  $0,5 \text{ cm}^2$ ) et distantes de  $L$  (quelques mm). Le conductimètre est un appareil électronique qui impose une tension sinusoïdale entre les deux électrodes, à une fréquence de plusieurs kHz, et mesure l'intensité du courant électrique. L'appareil fournit la conductance  $G$  entre les deux électrodes, qui dépend de la solution dans laquelle elles sont plongées.

Soit  $\gamma$  la conductivité de la solution. Dans l'hypothèse où les lignes de courant entre les deux électrodes sont rectilignes, la conductance s'écrit :

$$G = \frac{\gamma S}{L}$$

En réalité, les lignes de courant ne sont pas tout à fait rectilignes mais il existe tout de même une relation linéaire entre la conductance et la conductivité, qu'on écrit sous la forme :

$$\gamma = kG$$

où  $k$  est la constante de la cellule (en  $\text{m}^{-1}$ ). Cette constante est déterminée par étalonnage avec une solution de conductivité connue. On utilise le plus souvent une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dont la conductivité est donnée à différentes températures (dans la notice du conductimètre). L'appareil stocke en mémoire la valeur de la constante  $k$  et peut donc afficher la valeur de la conductivité.

La conductivité d'une solution dépend fortement de la température. Par exemple pour la solution de KCl, elle varie de 10 % lorsque la température passe de 20 à 25 degrés celsius. Il

est possible de brancher un thermomètre sur le conductimètre, ce qui lui permet de faire une correction de la conductivité mesurée en fonction de la température, de manière à ramener la valeur à celle d'une température fixée. Il faut néanmoins connaître le coefficient de température de la solution, qui indique comment la conductivité dépend de la température.

Précaution importante : les électrodes doivent être bien rincées et épongées avant chaque mesure. Si possible, on procédera aux mesures par concentrations croissantes.

### 3. Conductivité d'une solution

La conductivité d'une solution est une fonction croissante de la concentration des ions qu'elle contient. Considérons un électrolyte fort comme KCl et notons  $c = [K^+] = [Cl^-]$ . La conductivité molaire de la solution est définie par :

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}$$

La concentration est en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et la conductivité en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  ; la conductivité molaire est donc en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Dans le cas d'un électrolyte faible comme l'acide éthanóique, la concentration est celle des ions éthanóate et oxonium :  $c = [CH_3COO^-] = [H_3O^+]$ .

La conductivité molaire est une fonction décroissante de la concentration. Lorsque la concentration tend vers zéro, la conductivité molaire tend vers une limite appelée conductivité molaire limite à dilution infinie :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda_0$$

Lorsque la concentration est assez faible, la conductivité molaire suit la loi empirique de Kahlrausch :

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c} \quad (1)$$

où  $a$  est une constante qui dépend des ions.

Les mesures de conductivités molaires limites réalisées sur un grand nombre de solutions ont permis d'obtenir des tables de conductivités molaires limites ( $\lambda$ ) pour les ions couramment rencontrés. Voici quelques valeurs à 298 K :

	$\lambda$ ( $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$H^+$	35,0
$OH^-$	19,9
$K^+$	7,4
$Cl^-$	7,6
$\frac{1}{2}Cu^{2+}$	10,7
$CH_3COO^-$	4,09

Ces valeurs doivent être multipliées par le nombre de charges élémentaires de l'ion, par exemple 2 pour l'ion  $Cu^{2+}$ .

Les conductivités molaires limites des ions permettent de calculer la conductivité d'une solution infiniment diluée :

$$\gamma = \sum_i |z_i| \lambda_i c_i \quad (2)$$

où  $z_i$  est le nombre de charges de l'ion,  $\lambda_i$  sa conductivité molaire limite et  $c_i$  sa concentration, exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Théoriquement, cette relation n'est valable que pour une solution infiniment diluée. En pratique, elle peut être utilisée pour une solution très diluée, de concentration inférieure à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Elle est parfois utilisée pour des concentrations plus grandes, lorsque la précision de la mesure n'est pas importante, par exemple lors d'un dosage conductimétrique. Si l'on veut exploiter quantitativement la valeur de la conductivité mesurée, la variation de la conductivité molaire des ions avec leur concentration ne peut être ignorée.

#### 4. Étude d'une électrolyte fort

On dispose d'une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (solution mère).

[1] Après avoir bien rincé la cellule, étalonner le conductimètre avec 50 mL de la solution de KCl, en notant la température.

[2] Rincer très soigneusement la cellule. Mesurer la conductivité de l'eau déminéralisée à température ambiante (noter la température de l'eau).

La conductivité de l'eau déminéralisée devra être soustraite des valeurs de conductivité des différentes solutions, de manière à retrancher l'effet des ions hydroxyde et oxonium présents dans l'eau en l'absence d'électrolyte.

Au moyen d'une burette, d'une pipette graduée et d'une fiole jaugée, on réalisera des solutions de KCl de différentes concentrations. On placera successivement des volumes 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 12 mL et 25 mL de la solution mère dans la fiole jaugée complétée avec de l'eau. Les mesures de conductivités seront faites à température ambiante.

[3] Préparer ces solutions par concentration croissante et mesurer leur conductivité à température ambiante (en relevant cette température), sans oublier la solution mère. Reporter ces mesures dans un tableau, comportant aussi la concentration  $c$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et la conductivité molaire de la solution.

[4] Représenter graphiquement (avec python) la conductivité molaire  $\Lambda$  en fonction de  $\sqrt{c}$ .

[5] La loi de Kauhlausch est-elle vérifiée (utiliser la régression linéaire)? Par extrapolation à concentration nulle, obtenir la conductivité molaire limite  $\Lambda_0$ . Cette valeur est-elle en accord avec les conductivités molaires limites des ions données dans la table?

#### 5. Étude d'un électrolyte faible

On dispose d'une solution d'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (solution mère). On note  $c = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  (la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligée).

[6] Écrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau et écrire la condition d'équilibre, dans l'hypothèse d'une solution très diluée. Écrire l'équation vérifiée par  $c$ , faisant intervenir  $c_a$  et la constante d'équilibre  $K_a$ .

[7] Exprimer le pKa de l'acide en fonction de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et de  $T$ .

[8] Exécuter le script [acideEthanóique.py](#), qui trace le pKa et la concentration  $c$  en fonction de la température.

On fera des mesures de conductivité à température ambiante (température à relever), pour des concentrations comprises entre  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On placera successivement des volumes 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 12 mL et 25 mL de la solution mère dans la fiole jaugée complétée avec de l'eau.

[9] Faire un tableau indiquant, pour chaque solution préparée, le volume de solution mère versé, la concentration  $c_a$  et la concentration  $c$  (calculée avec le script).

[10] Préparer les solutions par concentration croissante et mesurer leur conductivité (en terminant par la solution mère). Reporter ces mesures dans le tableau, comportant aussi et la conductivité molaire de la solution.

[11] La loi de Kauhlausch est-elle vérifiée (utiliser la régression linéaire)? Par extrapolation à concentration nulle, obtenir la conductivité molaire limite  $\Lambda_0$ . Calculer aussi la valeur de  $\Lambda_0$  à partir de la table et comparer.

[12] Commenter l'hypothèse qui consiste à assimiler, pour des faibles concentrations, la conductivité molaire d'un ion à sa conductivité molaire limite.

## 6. Annexe : régression linéaire

Une régression linéaire peut être effectuée en Python avec la fonction `scipy.stats.linregress`. Si  $x, y$  sont les listes contenant les données, on effectue la régression de la manière suivante :

```
a, b, r_value, p_value, std_err = stats.linregress(x,y)
```

Pour représenter graphiquement le résultat, on trace la droite d'équation  $y = ax + b$ .