

Les objectifs de connaissance :

- Utiliser la loi de Kohlrausch ;
- Utiliser la loi de Beer-Lambert ;
- Conductivité d'une solution ionique.

Les objectifs de savoir-faire :

- Calculer la conductivité d'une solution ionique à partir des espèces chimiques qu'elle contient ;
- Réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie ou la spectrophotométrie ;
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Thème : Constitution et transformation de la matière

- ↳ Domaine : Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques
- ↳ Analyser un système chimique par des méthodes physiques

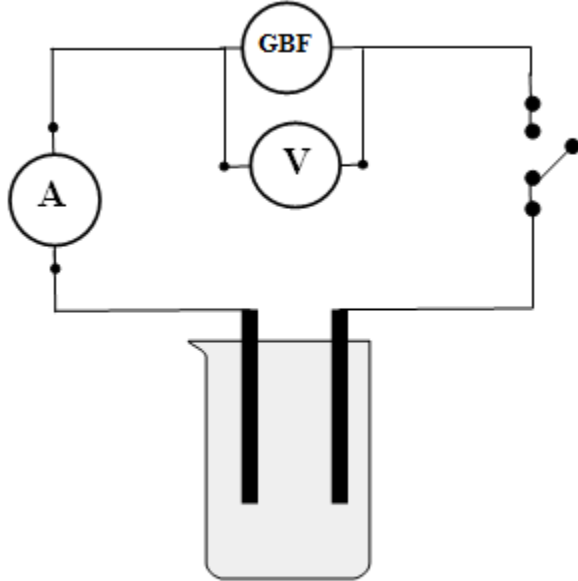
Livre : Chapitre 2

Chapitre 2: Analyser un système chimique par des méthodes physiques

I. Conductimétrie

I.1 Les solutions conductrices

Expérience : quelles sont les solutions qui conduisent le courant électrique ?



Le montage ci-contre est constitué de :

- un générateur basse fréquence en mode sinusoïdale ($F = 500 \text{ Hz}$, $U = 0,5 \text{ V}$)
- un ampèremètre (branché en série), calibre 20 mA ;
- un voltmètre (branché en dérivation aux bornes des électrodes) ;
- deux électrodes identiques constituées par des plaques métalliques ;
- un interrupteur.

☞ Le bécher contient la solution à tester : 10 mL d'une solution de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté apporté + 90 mL d'eau distillée.

	Solution 1 (eau du robinet)	Solution 2 (eau + éthanol)	Solution 4 (eau + chlorure d'aluminium)	Solution 3 (eau + NaCl)
I (mA)	0,7	0,0	0,0	3,7

Interprétation :

Les cations migrent vers l'électrode négative alors que les anions migrent vers l'électrode positive

A RETENIR :

- Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions : en l'absence d'ion, elle est isolante ;

- Dans une solution électrolytique, les anions et les cations dissous constituent des **porteurs de charge** mobiles et permettent ainsi à la solution de conduire le courant électrique.

I.2. Conductance d'une solution ionique

Définition :

On appelle **conductance** de la portion de solution comprise entre les électrodes d'un conductimètre, l'inverse de la résistance. Elle se note G et s'exprime en siemens (S) :

$$\boxed{G = \frac{1}{R}} \quad \begin{cases} R = \text{résistance de la portion de solution (en } \Omega) \\ G = \text{conductance de la portion de solution (en S)} \end{cases}$$

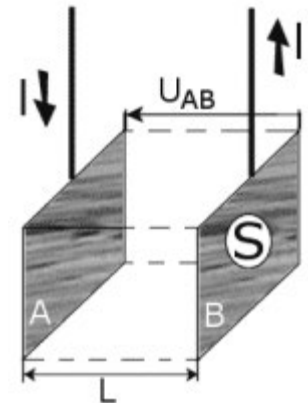
Remarques :

- En chimie, on préfère étudier la conductance, plutôt que la résistance, car dans certaines conditions, elle est proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution étudiée (application : étalonnage du conductimètre) ;

- La conductance concerne uniquement la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule de mesure plongée dans la solution (ci-contre) ;

- D'après la loi d'Ohm, on en déduit :

$$G = \frac{I}{U} \quad \begin{cases} I = \text{intensité du courant dans le circuit de mesure (en A)} \\ U = \text{tension aux bornes des électrodes de la cellule (en V)} \end{cases}$$



- On constate expérimentalement, que la conductance est proportionnelle à la surface des électrodes et inversement proportionnelle à la longueur entre les électrodes. Le coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité de la solution** :

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

σ = conductivité de la solution (en S.m^{-1})
 S = surface des électrodes (en m^2)
 L = distance entre les deux électrodes (en m)

- On constate expérimentalement que la conductance G augmente avec la température de

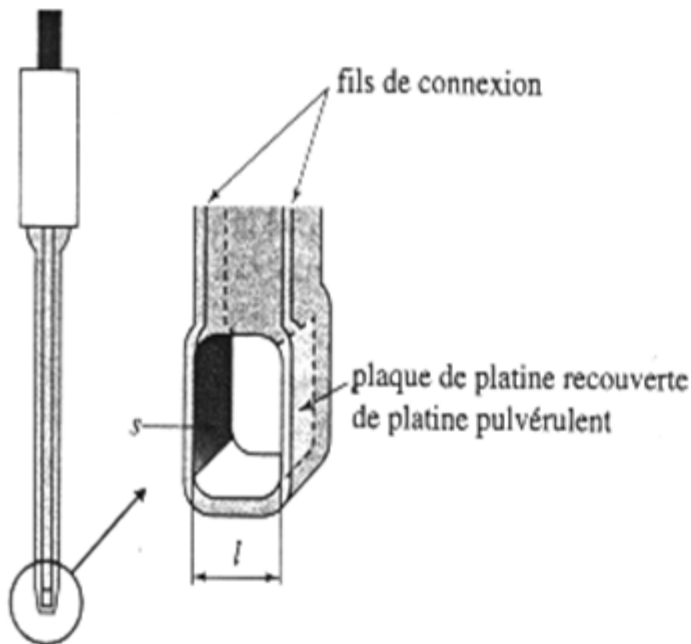


Schéma d'une cellule conductimétrique.

Un **conductimètre** est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre ou en plastique supportant deux plaques de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface S et distantes de l délimitent le volume V de solution à étudier.

La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par l'utilisation de tension efficace inférieure à environ 250 mV.

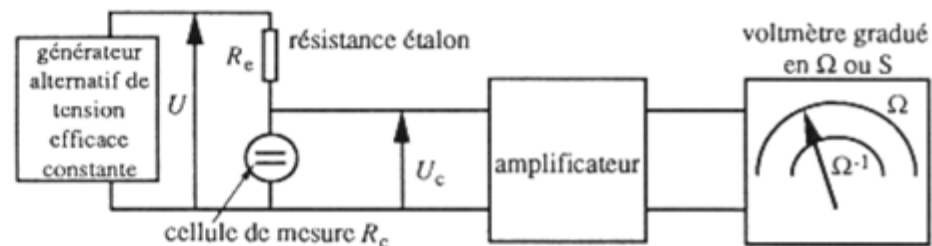


Schéma de principe d'un conductimètre.

✂ Un conductimètre, tout comme un pH-mètre, doit être étalonné avant d'être utilisé pour effectuer des mesures.

Définition :

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note σ et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole : S.m^{-1}) :

$$\boxed{\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G} \quad \left\{ \begin{array}{l} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Remarques :

- La conductivité est une caractéristique de la solution ;
- La conductivité ne dépend pas des grandeurs géométriques de la cellule du conductimètre ;
- **Dans le cas de solutions électrolytiques diluées** ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant qu'un seul type d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration :

$$G = cte \times c$$

Ainsi, G et σ sont proportionnelles à c . On écrit alors : $\sigma = \Lambda \times c$ avec Λ = **conductivité molaire** du soluté (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$).

- La conductivité d'une solution est une **grandeur additive** : la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions est la somme des conductivités de chacun des ions.

I.3. Loi de Kohlrausch

Définition :

La **conductivité** σ d'une solution dépend de la nature et des concentrations des ions X_i qu'elle contient :

$$\boxed{\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(\text{aq})}]}$$
$$\begin{cases} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(\text{aq})}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en mol.m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

ATTENTION : cette relation n'est valable que pour des solutions ioniques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Exemple : quelle est la conductivité d'une solution aqueuse où l'on a dissous du chlorure de sodium et du chlorure de potassium ?

Ions présents en solution : $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

Conductivité de la solution :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{K}^+} \times [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-]$$

Remarques :

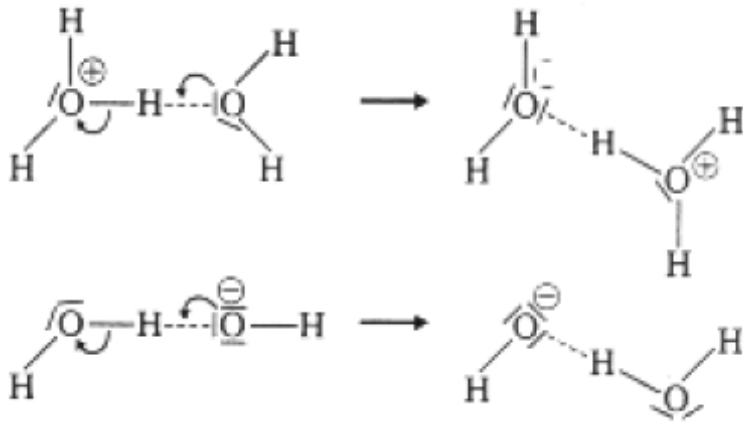
- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité de la solution, il faut donc tenir compte **de tous** les ions présents en solution (même les ions spectateurs) ;

- Les **unités de σ** (en S.m^{-1}) et de λ_i ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) imposent que les **concentrations** soient exprimées en **mol.m^{-3}** et non en mol.L^{-1} ;

- λ_i est souvent donnée dans des tables : à concentration très faible (solution très diluée) elle est notée λ_i^0 et représente la **conductivité molaire ionique limite**. Elle dépend de la température et du solvant :

Ions	H^+	HO^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+	NO_3^-	Na^+
λ ($\text{S.m}^2/\text{mol}$) à 25 °C	$35,0.10^{-3}$	$20,0.10^{-3}$	$16,0.10^{-3}$	$11,9.10^{-3}$	$7,63.10^{-3}$	$7,35.10^{-3}$	$7,14.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$

- La conductivité des ions H_3O^+ (ion oxonium) et HO^- (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

exemple :

Calculer la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration en soluté apporté

$$c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Données:

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ S. m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

rappel : “solution de chlorure de sodium” = nom savant pour dire “eau salée”

Pour utiliser ces valeurs en conductimétrie, il va falloir les convertir en mol/m³ :

$$[\text{Na}^+] = 10 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\text{et } [\text{Cl}^-] = 10 \text{ mol.m}^{-3}.$$

Ainsi, la conductivité d'une telle solution est :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] \\ &= 7,63 \cdot 10^{-3} \cdot 10 + 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \\ &= 0,0763 + 0,0500 \\ &= 0,126 \text{ S.m}^{-1}.\end{aligned}$$

Ex 25 page 54:

- **Solubilité du chlorure de plomb**
- ✓ *REA : Appliquer une formule*

On souhaite connaître la solubilité du chlorure de plomb ($\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) ; 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$), c'est-à-dire la concentration maximale que l'on peut obtenir par dissolution dans l'eau. On élabore pour cela une solution saturée en chlorure de plomb, dont on mesure la conductivité. On obtient $\sigma = 1040 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. Calculer la concentration en quantité de matière c de la solution analysée.
2. En déduire la solubilité s du chlorure de plomb dans l'eau, en $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$.

Données

Masses molaires atomiques : $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

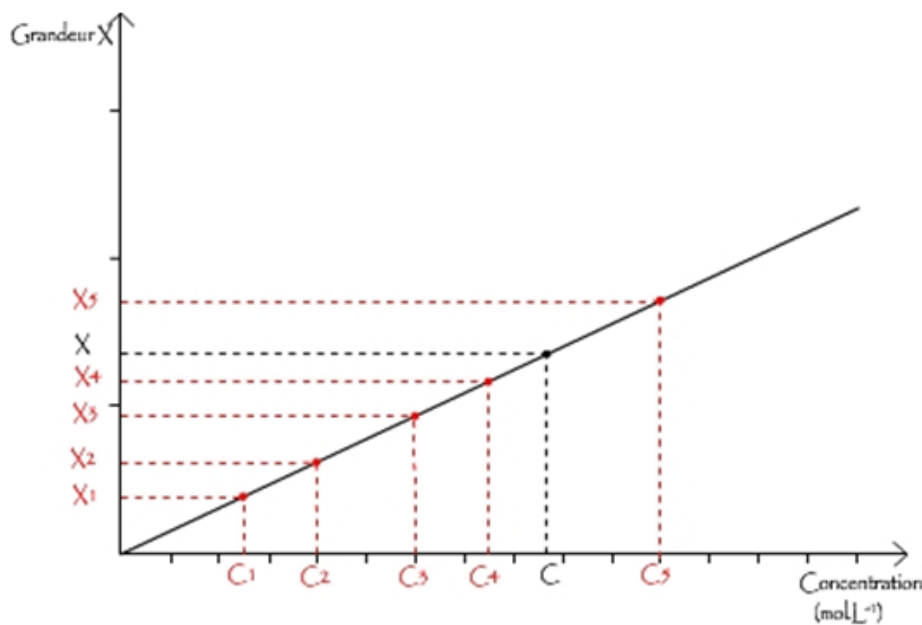
Conductivités molaires ioniques à 25 °C : $\lambda(\text{Pb}^{2+}) = 13,9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
et $\lambda(\text{Cl}^{-}) = 7,63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

II. Dosage par étalonnage

Ce type de dosage s'appuie sur l'utilisation de solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues et suppose également que la concentration de l'espèce chimique à doser influe sur une grandeur physique (absorbance, conductivité, etc.) qu'il est possible de mesurer.

Principe :

- ❶ Pour chaque solution étalon, on mesure la grandeur physique étudiée (qui varie en fonction de la concentration).
- ❷ On reporte les mesures sur un graphique, dont l'abscisse correspond à la concentration (connue) des solutions étalons et l'ordonnée, à la grandeur physique mesurée.
→ Par modélisation, on obtient alors une courbe appelée **courbe d'étalonnage**.
- ❸ Il suffit alors de mesurer la grandeur physique de la solution à doser afin d'obtenir un point de la courbe dont l'abscisse indiquera la concentration recherchée.



Le graphique ci-contre représente une courbe d'étalonnage linéaire (ce qui est souvent le cas).

Elle a été tracée en utilisant des solutions étalons de concentration C₁, C₂, C₃, C₄ et C₅ associées respectivement à des grandeurs physiques X₁, X₂, X₃, X₄ et X₅.

En reportant, sur la courbe, le point d'ordonnée X (valeur de la grandeur physique mesurée pour la solution dosée) on retrouve sa concentration grâce à son abscisse C.

par l'échantillon dosé contrairement aux dosages par titrage dans lesquels intervient une réaction chimique ;

- Le dosage par étalonnage n'exige, en règle général, qu'un volume modéré de solution.

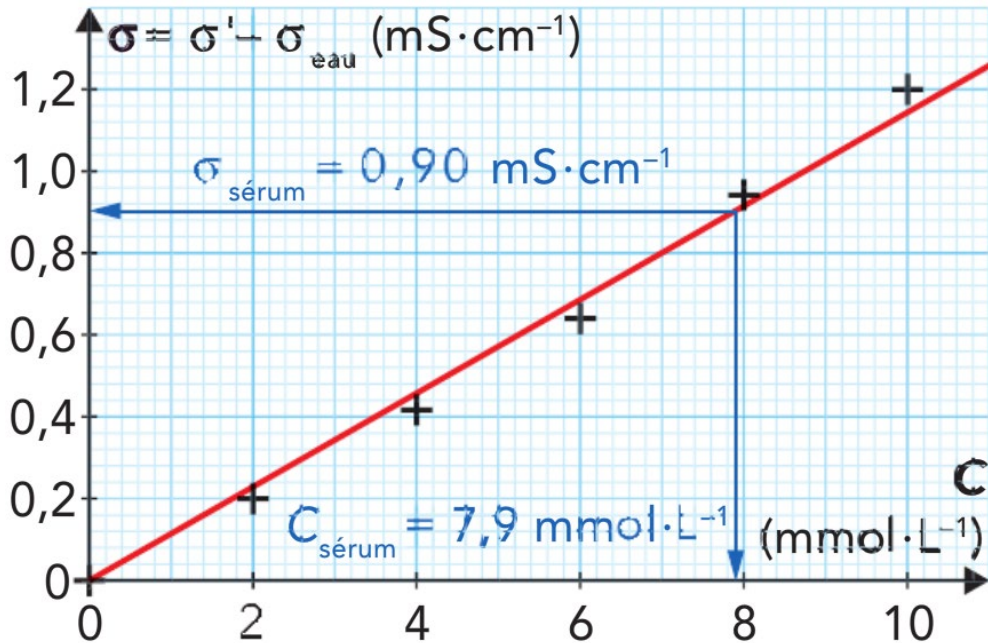
II.1. Dosage conductimétrique

Principe :

❶ **Construction de la courbe d'étalonnage** : on mesure la conductivité σ de plusieurs solutions de l'espèce chimique à doser (dont les concentrations molaires sont connues) puis on trace la courbe $\sigma = f(c)$, représentant la conductivité σ de l'espèce chimique dans ces différentes solutions en fonction de leur concentration molaire c . On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine).

❷ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : on mesure la conductivité σ de la solution contenant l'espèce chimique à doser puis, à partir de la droite d'étalonnage, on reporte la valeur de la conductivité de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.

Exemple : dosage par étalonnage d'un sérum physiologique (voir ECE n°1)



← Courbe d'étalonnage associée aux solutions étalons en chlorure de sodium (ECE sérum physiologique)

Ex 28 page 54: Dosage par étalonnage

- ✓ APP : Extraire l'information utile

On procède au dosage par étalonnage d'une solution de sulfate d'ammonium ($2 \text{ NH}_4^+(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). On obtient les valeurs suivantes.

Concentration c ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,80	1,20	1,60	1,80
Conductance G (mS)	0,60	0,89	1,18	1,32

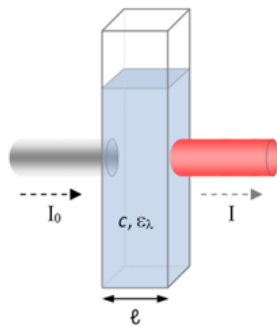
- 1. Tracer la courbe d'étalonnage et commenter son allure.
- 2. Établir l'équation de la droite obtenue.
- 3. La conductance de la solution analysée est égale à $G=1,24$ mS. Déterminer sa concentration en soluté apporté, exprimée en ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Données**
- **Masses molaires atomiques :** $M(\text{H})=1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N})=14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O})=16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{S})=32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
-

- **Détails du barème TOTAL /7 pts**
-
- **2 pts**
- **1.** Légender les axes, placer les graduations et donner un titre.
1 pt
- **1.** Tracer le graphique soigneusement.
0,5 pt
- **1.** Identifier la situation de proportionnalité.
- **1,5 pt**
- **2.** Donner l'équation de la droite.
1 pt
- **3.** Calculer la concentration en quantité de matière à partir de l'équation précédente.
1 pt
- **3.** Convertir en (g·L⁻¹).

II.2. Dosage spectrophotométrique

Rappel : l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique responsable de sa couleur : c'est la **loi de Beer-Lambert**.

L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de la solution traversée :



$$A = \epsilon \ell c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

Avec :

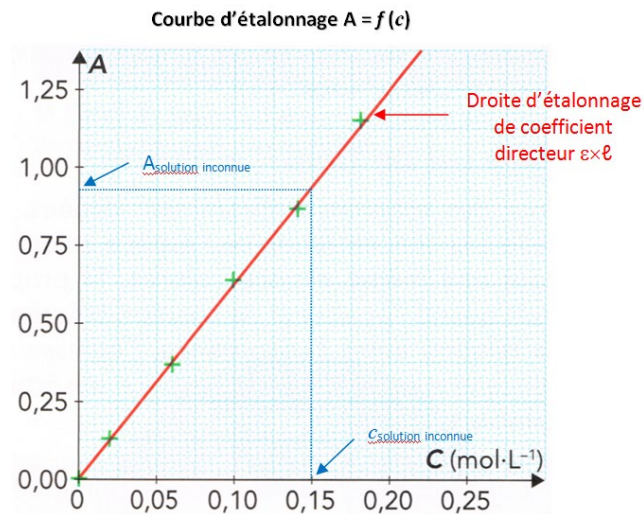
- A = absorbance de la solution (sans unité) ;
- ϵ = coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;
- ℓ = épaisseur de la solution traversée (en cm) ;
- c = concentration molaire de l'espèce chimique (en mol.L^{-1}).

Principe :

❶ **Choix de la longueur d'onde de travail** : pour avoir une meilleure précision sur la mesure d'absorbance, on règle le spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_{\max} , correspondant au maximum d'absorption de l'espèce chimique.

❷ **Construction de la courbe d'étalonnage** : on mesure l'absorbance A de la solution contenant l'espèce chimique à doser, à la longueur d'onde choisie, puis on trace la courbe $A = f(c)$, représentant l'absorbance A de plusieurs solutions de l'espèce chimique colorée à doser (dont les concentrations sont connues) en fonction de la concentration molaire c de l'espèce chimique dans ces différentes solutions. On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine) de coefficient directeur : $\varepsilon \times \ell$ (loi de Beer-Lambert).

❸ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : à partir de la droite d'étalonnage on reporte la valeur de l'absorbance de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.



Courbe d'étalonnage $A = f(c)$

