

Table des matières

1	Conductimétrie	1
1.1	Appareillage	1
1.2	Conductivités molaires	2
1.3	Cas des électrolytes forts	2
1.3.1	Conductivité molaire d'un électrolyte (première loi de Kohlraush)	2
1.3.2	Conductivité molaire ionique limite (deuxième loi de Kohlraush)	4
1.4	Remarque sur les titrages conductimétriques	6
1.5	Cas des électrolytes faibles	6
2	Mobilité et tension de jonction	7

1 Conductimétrie

1.1 Appareillage

La mesure de la conductance se fait avec une **cellule** de conductimétrie constituée de deux plaques de platine platiné (pour en augmenter la surface). C'est le fait d'avoir une forte surface spécifique qui fait que les deux plaques apparaissent noires. La géométrie et l'aire de ces deux plaques est contrôlée de manière à avoir une surface identique et un bon parallélisme. La distance entre les deux plaques est généralement de l'ordre du centimètre.

⚠ Il s'agit d'une *cellule* de conductimétrie et pas d'une électrode : il n'y a pas de couple d'oxydoréduction mis en jeu pour la mesure de la conductance.

La mesure de conductimétrie se fait *en courant alternatif* pour éviter d'avoir formation d'une double couche et donc formellement aboutir à un condensateur chargé sans plus aucun courant (le champ électrique induit s'opposant à celui imposé). De plus, avec un courant alternatif, même s'il est possible d'avoir une électrolyse (si l'oxydant et le réducteur d'un même couple rapide sont présents en solution, ce qui est à priori rarement le cas lors des expériences de conductimétrie), la même plaque joue alternativement le rôle d'anode et de cathode, ce qui n'entraîne pas de modification notable de la composition du milieu. L'allure même de la cellule de conductimétrie correspondant à celle d'un condensateur, il y a également une capacité qui lui est associée. En pratique, le choix de la fréquence se fait de manière à ne pas être perturbé par le chargement de la double-couche (à l'échelle microscopique proche des électrodes) ni par la capacité de l'appareil lui-même (de nature électronique et/ou macroscopique entre les deux plaques).^a

a. Pour plus de renseignements, lire l'article « Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie ».

1.2 Conductivités molaires

1.3 Cas des électrolytes forts

Dans tous les cas, il est possible d'écrire un lien de proportionnalité entre la concentration des espèces ioniques en solution et la conductivité de celle-ci. Il est possible d'utiliser deux expressions analogues, chacune cherchant à se focaliser sur un aspect différent.

1.3.1 Conductivité molaire d'un électrolyte (première loi de Kohlraush)

Le première écriture qui est la plus simple expérimentalement consiste à considérer une solution contenant un ensemble d'ions dans des concentrations variables. Par exemple, une solution de chlorure de sodium de concentration variable. Il est alors possible moyennant des hypothèses simples :

- La dissolution est totale (électrolyte fort) le calcul des concentrations en chacun des ions se résume donc à la quantité apportée initialement.
- La contribution des autres ions est négligeable (auto-protolyse de l'eau)

La grandeur faisant le lien entre la conductivité de la solution et la concentration est appelée conductivité molaire :

$$\sigma(c) = \Lambda(T, c, \dots) \times c \quad \Leftrightarrow \quad \Lambda(T, c, \dots) = \frac{\sigma(c)}{c} \quad (1)$$

En pratique, il est possible de tracer cette grandeur à température fixée. Cette grandeur est intrinsèquement dépendante des conditions dans lesquelles elle a été mesurée (il y a des dépendances en température et composition du système – solvant et surtout *concentration*). Expérimentalement, la conductivité molaire ainsi obtenue n'est pas constante (figure 1).

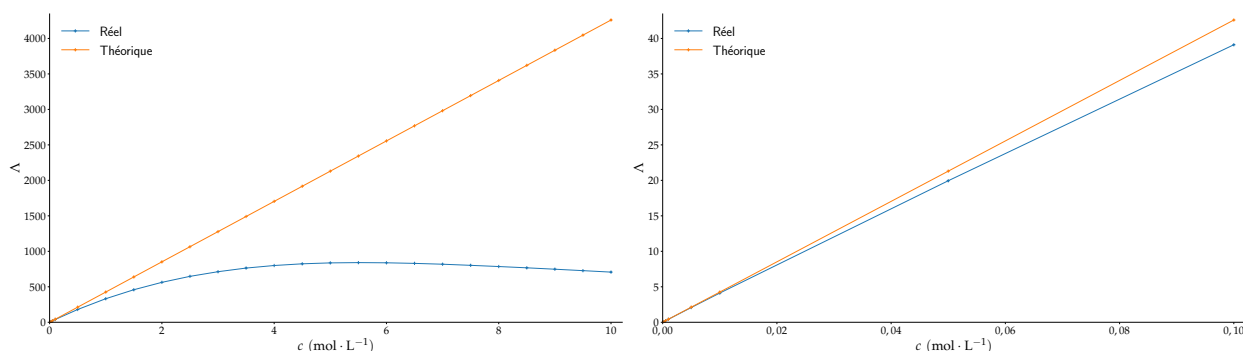


Figure 1 – Conductivité molaire d'une solution d'acide chlorhydrique à 25 °C dans l'eau pour différentes concentrations. À gauche sur une gamme de concentration allant d'une solution infiniment diluée à 10 mol·L⁻¹, à droite pour une concentration inférieure à 0,1 mol·L⁻¹. Les valeurs sont tirées du CRC Handbook *Molar Conductivity of Aqueous HF, HCl, HBr, and HI*

La formule usuellement retenue est celle donnée par Kohlraush^b :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - K\sqrt{c} \quad (2)$$

*Pour ne pas confondre les différentes équations de Kohlraush, cette formulation sera appelée par la suite **première loi de Kohlraush**.*

b. Une forme plus évoluée est donnée par $\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{c}$ avec A et B des constantes.

Cette loi a un domaine de validité restreint à des concentration inférieures à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, au-delà, les erreurs commencent à être non négligeables. Au passage, le type de loi utilisé rend extrêmement difficile l'estimation fiable de Λ° vu la forte évolution de la fonction racine carré à l'origine.

La grandeur Λ° est appelée conductivité molaire limite, elle correspond à la conductivité molaire extrapolée à dilution infinie. Le terme K dépend de la stœchiométrie de l'électrolyte mais pas de sa nature. Cette évolution peut s'expliquer par un terme d'électrostriction lié au fait qu'un cation se déplace dans le sens opposé des anions qui l'entourent. Il subit donc une force de freinage qui dépend de la concentration. Pour tous les composés de charge 1 : 1, la valeur de K est relativement homogène tout comme le comportement global de la conductivité.

En pratique, ce coefficient a l'air d'être d'autant plus élevé que le cation *et* l'anion ont une charge élevée. Ainsi, la première loi de Kohlraush (équation (2)) marche même relativement mal pour les électrolytes de charge 2 : 2 comme le sulfate de zinc ou de cuivre (figure 2).

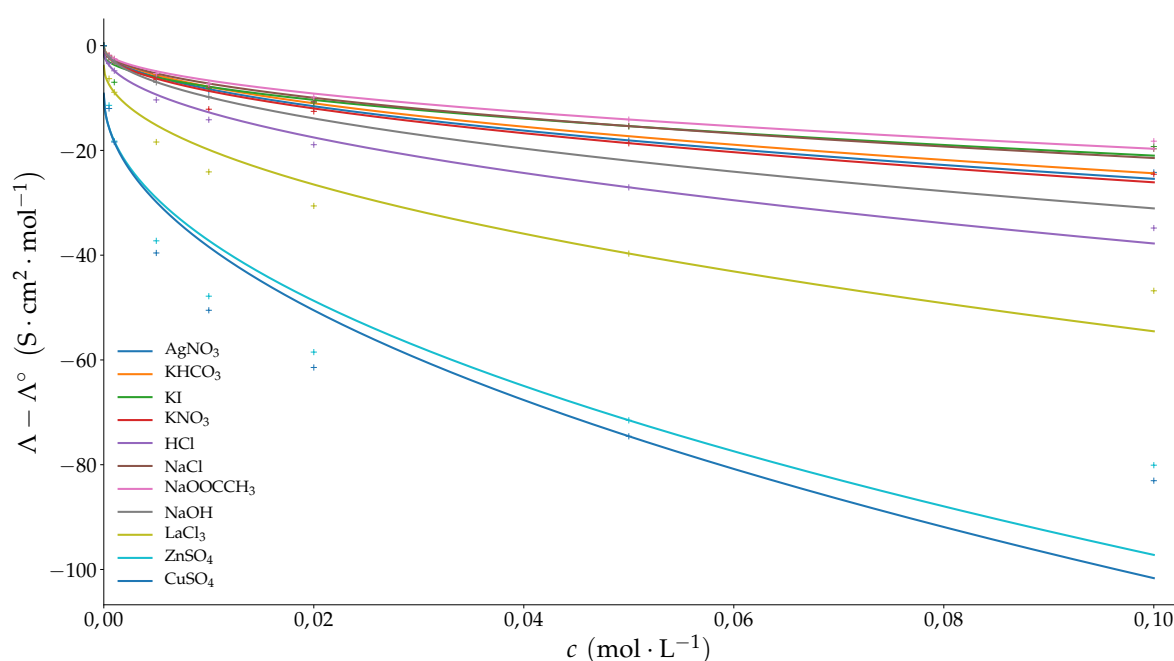


Figure 2 – Évolution de la conductivité avec la concentration pour certains électrolytes.

1.3.2 Conductivité molaire ionique limite (deuxième loi de Kohlraush)

En pratique, il est courant d'avoir un mélange d'ions de charges et natures différentes. Le calcul de la quantité $\Lambda(T, c)$ n'a alors plus trop d'intérêt car il demanderait énormément de données expérimentales. Il est alors plus simple de chercher une loi additive liée à la composition en chacun des ions présents, il s'agit de la **deuxième** loi de Kohlraush :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (3)$$

où i désigne un des ions de la solution. Cette équation fait apparaître un terme qui n'est plus lié à un électrolyte mais à l'ion considéré et qui est appelée conductivité molaire **ionique**. De plus, pour encore simplifier l'équation, c'est en général la valeur extrapolée à dilution infinie qui est utilisée, elle est notée λ_i° .

⚠ Dans les tables, il existe deux conventions : ramené à l'ion ou ramené à une unité de charge. Pour différencier les deux, en général, les tables doivent indiquer la convention utilisée. En général s'il est indiqué des fractions ($\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$ par exemple), c'est que c'est ramené par unité de charge.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i = \sum_i \lambda'_i |z_i| c_i \quad (4)$$

⚠ La concentration doit être en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ car les valeurs de λ_i sont exprimées dans le système international.

⚠ Lors d'un dosage conductimétrique, il ne faut pas oublier de prendre en compte les contre-ions spectateurs dans l'expression de la conductance totale.

Cation	λ° ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$)	Anion	λ° ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$)
H ⁺	350,0	OH ⁻	198,4
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,2
Ba ²⁺	127,2	I ⁻	76,9
Ca ²⁺	119,1	HCO ₃ ⁻	44,5
Pb ²⁺	139,0	AcO ⁻	40,9
Cu ²⁺	107,2	benzoate	32,4
Mg ²⁺	106,2	SO ₄ ²⁻	160,0
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,5
NH ₄ ⁺	73,4	HPO ₄ ²⁻	114,0
Al ³⁺	189,0	PO ₄ ³⁻	278,4

Tableau 1 – Quelques conductivité molaires ionique limite. Les conductivité du proton et de l'ion hydroxyde sont anormalement élevées à cause de la possibilité d'avoir un transfert synchronisé via des liaisons hydrogène pré-organisées. Globalement, la conductivité est d'autant plus élevée que le rayon *hydrodynamique* est faible, ce qui indique que pour les cations alcalins, ce rayon suit une tendance globalement inverse à celle des rayons *ioniques*.

⚠ L'unité à utiliser dans la loi de Kohlraush est $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

La deuxième **loi de Kohlraush**, une loi additive similaire à la loi de Beer-Lambert (absorbance) ou la loi de Biot et Savart (polarimétrie).

Si la deuxième loi de Kohlraush est très simple à manier, elle a deux limitations fortes :

1. elle découple totalement l'influence du contre-ion sur le terme d'électrostriction, ce qui n'a rien d'évident.
2. elle néglige totalement la dépendance en concentration pour un mélange d'ion (alors que nous avons vu qu'elle était déjà importante pour une unique paire anion/cation) ;

Pour étudier la première hypothèse, il est possible de faire une comparaison entre les valeurs tabulées des λ° et celles des Λ° pour les électrolytes correspondants (tableau 2). Pour l'ensemble des composés l'écart relatif maximal est de l'ordre de 0,08 %, et ce bien que certains composés aient des charges très asymétriques pour les ions qui les composent. Ces données permettent de justifier la première hypothèse.

Espèce	Cation	Anion	Λ° (exp)	$\sum \lambda^\circ$ (théo)
HCl	349,65	76,31	425,95	425,96
KCl	73,48	76,31	149,79	149,79
NaCl	50,08	76,31	126,39	126,39
MgCl ₂	53	76,31	129,34	129,31
LaCl ₃	69,7	76,31	145,9	146,01
CuSO ₄	53,6	80	133,6	133,6
ZnSO ₄	52,8	80	132,7	132,8
K ₄ Fe(CN) ₆	73,48	110,4	184	183,88
K ₃ Fe(CN) ₆	73,48	100,9	174,5	174,38

Tableau 2 – Comparaison des valeurs des conductivités molaires limites ioniques et des conductivités molaires limites pour certains électrolytes à 25 °C. Les grandeurs sont ramenées à un équivalent de charge et sont exprimées en $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour vérifier la deuxième hypothèse, il reste maintenant à comparer les valeurs de conductivité observées par rapport aux valeurs calculées ($\Lambda' \times c$ par rapport à $\sum_i \lambda_i^\circ \times c_i$ – figure 3) .

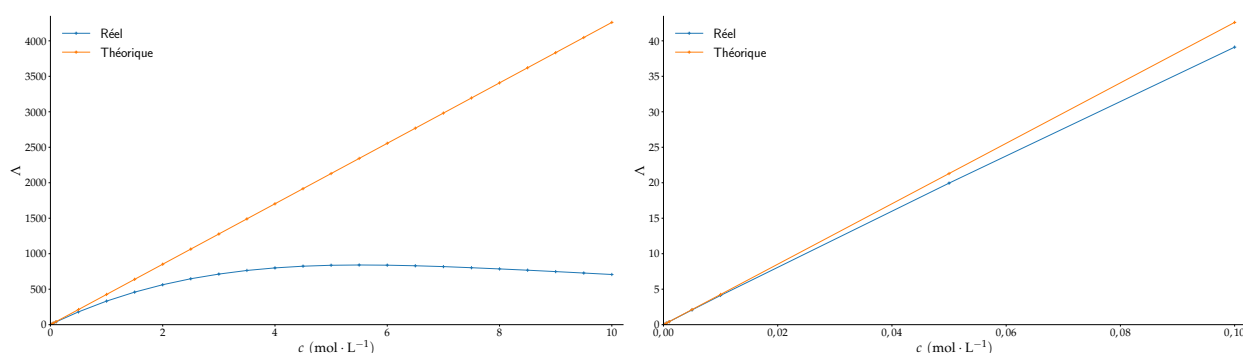


Figure 3 – Comparaison de la valeur expérimentale et de la valeur théorique trouvée avec la deuxième loi de Kohlraush. À gauche pour une grande gamme de concentration, à droite pour une gamme plus restreinte.

La figure 3 montre que l'erreur est de l'ordre du pourcent si la concentration est en dessous de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mais monte déjà à 8 % à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Elle devient rapidement colossale pour des concentrations de l'ordre de la mole par litre.

1.4 Remarque sur les titrages conductimétriques

Lors d'un titrage conductimétrique, le volume de la solution n'est pas constant. Il faut donc corriger cet effet pour éviter de voir l'artefact correspondant à de simples variations de concentrations.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ c_i = \sum_i \lambda_i^\circ \frac{n_i}{V_0 + V} \quad \Rightarrow \quad \sigma_c = \sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0} = \sum_i \lambda_i^\circ \frac{n_i}{V_0} \quad (5)$$

où V_0 est le volume initial de la solution et V le volume versé. Il est très fréquent de supposer (ou d'observer selon le parti pris) un comportement quasiment linéaire de la conductivité corrigée. Il y a pourtant théoriquement une double dépendance en quantité de matière dans l'expression puisqu'au lieu des λ_i° , il faudrait utiliser les λ_i qui ... dépendent de la concentration. Le comportement réel devrait globalement suivre une loi de la forme :

$$\sigma_c = \sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0} = \sum_i \left(\lambda_i^\circ - K_i \sqrt{\sum_i c_i} \right) \frac{n_i}{V_0} \quad (6)$$

Dans le cas du titrage de 20 mL d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement la situation est relativement défavorable vu qu'il y a une réaction de précipitation qui engendre une variation de la quantité totale d'ions en solution non négligeable. Par contre, tous les ions sont monovalents et il est possible de prendre une unique valeur de K pour les différents K_i .

Le résultat d'une simulation entre les deux calculs (équation (5)) et plus probable (équation (6)) sont donnés figure 4.

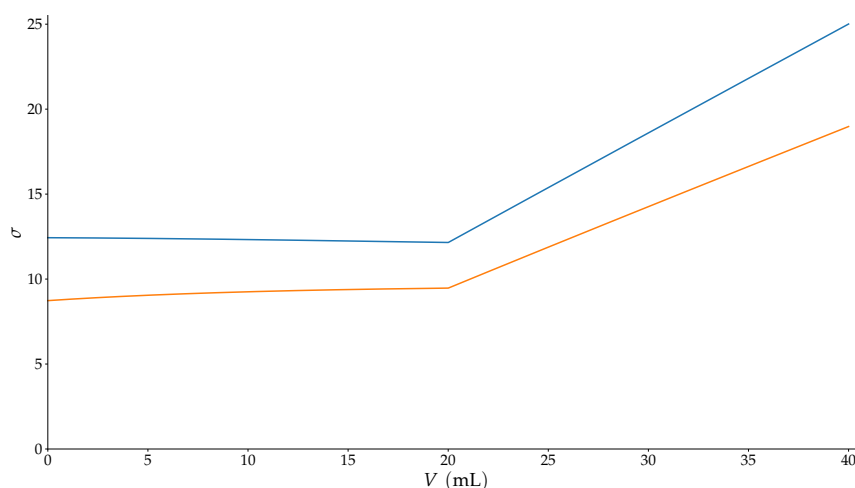


Figure 4 – Comparaison entre les deux formules données équations (5) en bleu et (6) en orange pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de nitrate d'argent de même concentration.

On peut voir que dans les deux cas, on retrouve un comportement quasi-linéaire et en pratique, les plus gros écarts sont constatés au début du dosage où la concentration en ion diminue le plus et se rapproche donc de la partie où la conductivité molaire varie le plus alors qu'après l'équivalence, la dilution vient quasiment compenser l'augmentation de la quantité de matière en ions (figure ??). La plus grande différence correspond à une translation de la courbe.

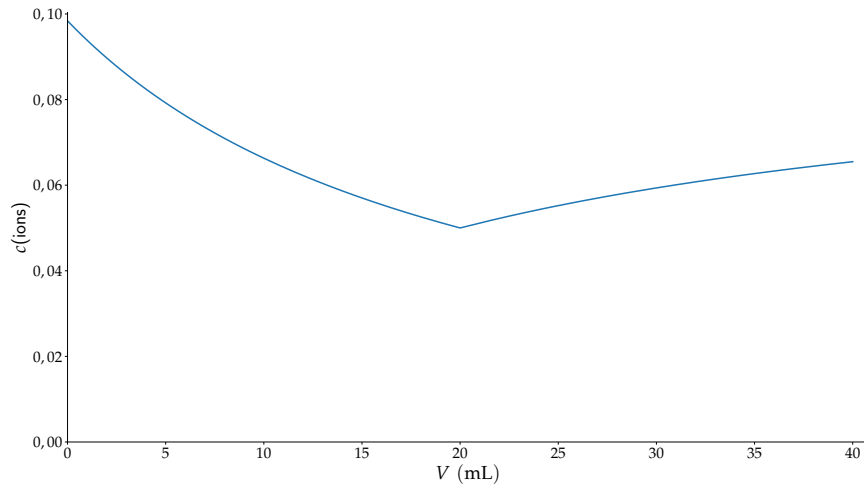
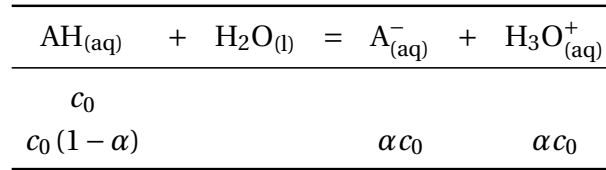


Figure 5 – Concentration totale des espèces ioniques en solution au cours du titrage.

1.5 Cas des électrolytes faibles

Pour un acide faible qui se comporte comme un électrolyte faible (non complètement dissocié sous forme d'ion en solution), il est possible d'avoir une expression de la conductance globale de la solution.



La conductance de la solution s'exprime alors sous la forme :

$$\Lambda_m c_0 = \lambda_{\text{A}^-} c_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (7)$$

$$\approx \lambda_{\text{A}^-}^\circ c_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \alpha c_0 \left(\lambda_{\text{A}^-}^\circ + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ \right) = \alpha c_0 \Lambda_0 \quad (8)$$

Ce qui permet d'avoir la valeur de α :

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \quad (9)$$

Il est également possible d'exprimer la constante d'équilibre en fonction de α et c_0 :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \frac{c_0}{c^\circ} \quad (10)$$

$$\left(1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \right)^2 \frac{c_0}{c^\circ} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda_m} - 1 \right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_0} \right) \frac{c_0}{c^\circ} \quad (12)$$

$$\left(\frac{1}{\Lambda_m} - \frac{1}{\Lambda_0} \right) K_a = \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_0^2} \right) \frac{c_0}{c^\circ} \quad (13)$$

Le tracé de $\left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_0^2} \right) \frac{c_0}{c^\circ}$ en fonction de $\frac{1}{\Lambda_m}$ permet alors de remonter à la constante d'acidité. C'est la **loi de dilution d'Ostwald**.

△ La relation (10) pourrait laisser penser à tort que lorsque $c_0 \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, en fait, plus la solution est diluée, plus son pH tend vers 7 et l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable, il faut alors prendre en compte qu'à forte dilution $[H_3O^+] \rightarrow 10^{-7}$ quand $c_0 \rightarrow 0$. En prenant en compte cette correction, la dissociation est d'autant plus grande que $pK_a \ll 10^{-7}$. Si $pK_a \gg 10^{-7}$, alors à l'inverse, l'électrolyte faible n'est presque pas dissocié. Par contre, il est toujours vrai de dire que la dilution favorise la dissociation.

2 Mobilité et tension de jonction

Lorsque deux électrolytes avec des compositions différentes sont mises en contact au niveau d'une membrane pour faire une jonction, il y a une différence de potentiel électrochimique de part et d'autre de la jonction. Pour compenser ce déséquilibre, il va y avoir diffusion des différents ions de part et d'autre de la membrane. Cependant, la mobilité des différents ions (cations et anions) étant différentes, cela crée une accumulation locale de charge (figure 5). Il va alors y avoir une différence de potentiel associée à ce déséquilibre de charge. Les tensions de jonction peuvent aussi bien être de l'ordre de quelques millivolts que plusieurs dizaines de millivolts.

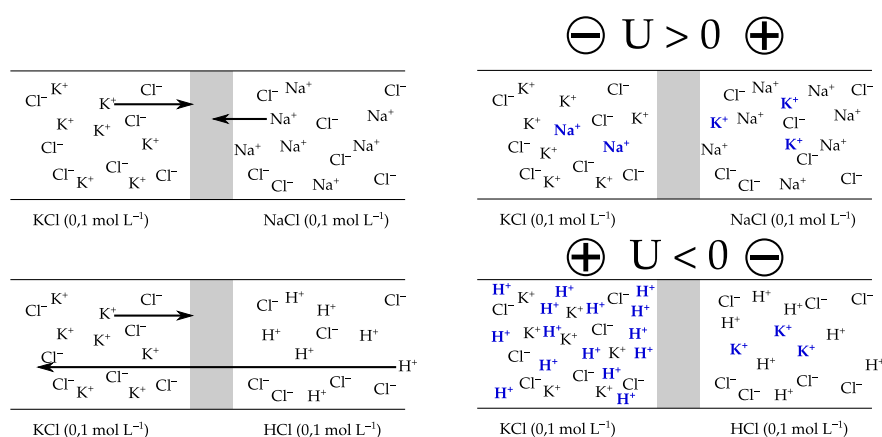


Figure 6 – Schéma illustrant le phénomène de tension de jonction au niveau d'une membrane. Dans les deux cas, deux électrolytes sont mis en contact, les différences de mobilité entraînent alors une différence de potentiel entre les deux côtés de la membrane. Le schéma est simpliste vu que les ions chlorures vont également migrer pour compenser la différence de potentiel.

Les longueurs des flèches indiquent la mobilité relative des deux cations.

La tension de jonction est liée à la différence de mobilité de l'anion et du cation (résultat issu de calcul de thermodynamique des processus irréversibles) :

$$\Delta V = -\frac{RT}{F} \int \sum_{i, \text{ions}} \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (14)$$

avec t_i le nombre de transport de l'ion, z_i sa charge et a_i son activité. Il est possible de la limiter en utilisant des ions ayant une mobilité proche. Parmi les différentes possibilités, KNO₃ est très couramment utilisé car en plus d'avoir des mobilités proches les deux ions sont relativement inertes sur le plan électrochimique.

Une des conséquences directes est que la mesure de la différence de potentiel est quasiment toujours affectée par l'existence d'un potentiel de jonction. Cela peut entraîner des difficultés pour la mesure d'un potentiel absolu (ce problème est non négligeable dans le cas d'une mesure de pH).