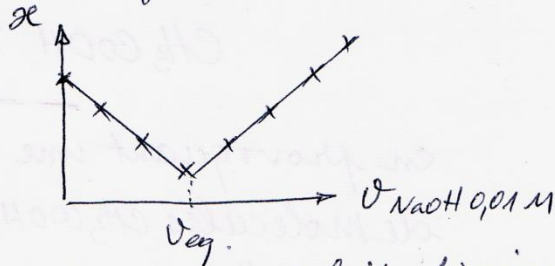
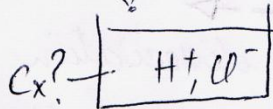
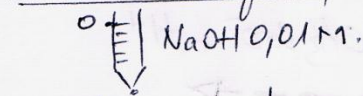


Conductimétrie (1)

Applications:

1. Dosage Conductimétrique

1.a - acide fort par une base forte.

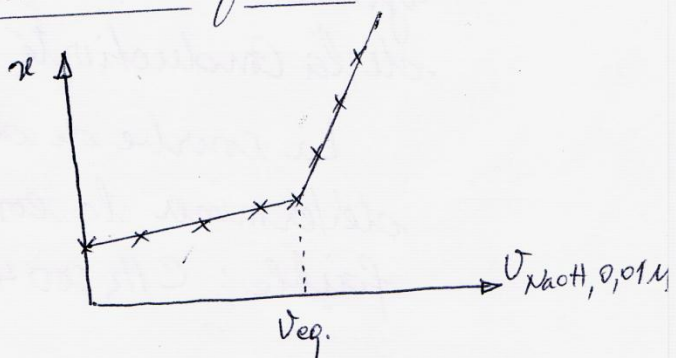
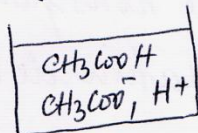
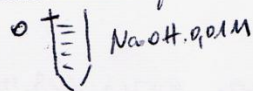


L'ajout de NaOH neutralise H^+ ce qui fait diminuer la conductivité. En réalité on ne fait que remplacer les protons H^+ par le cation Na^+ .

Au point d'équivalence (V_{eq}): tous les protons H^+ sont neutralisés et la solution ne contient que NaCl. Après, l'ajout de NaOH ne fait qu'augmenter la conductivité, car la solution s'enrichit de Na^+ et OH^- . Donc, la conductivité s'améliore.

Ainsi, la détermination graphique de V_{eq} permet de déterminer la concentration C_x de la solution HCl.

1.b - acide faible par une base forte.



Conductimétrie (2)

L'ajout de 2 molécules de NaOH , neutralise 2 H^+ .
La solution perd 2 H^+ et s'enrichit de 2 Na^+ . Mais
ceci déséquilibre la réaction suivante:



----->
en provoquant une nouvelle dissociation
de molécules CH_3COOH pour compenser la quantité
de H^+ disparue.

Ainsi, le système perd 2 H^+ et gagne 2 Na^+
et CH_3COO^- et H^+ . Ce qui améliore la
Conductivité de la solution au fur et à
mesure qu'on ajoute des quantités de NaOH .

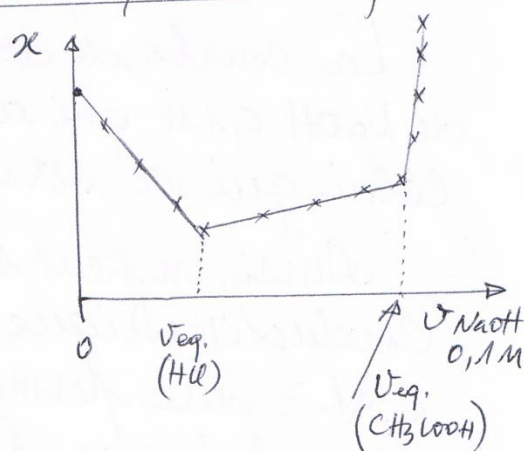
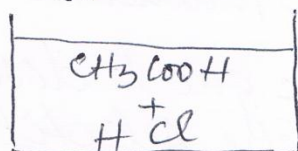
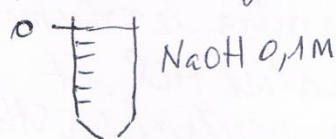
Lorsqu'on neutralise toute la quantité de H^+
on est au point d'équivalence: V_{eq} et la
solution devient une solution de CH_3COONa .

Après le point d'équivalence, les quantités
ajoutées de NaOH entraînent l'augmentation
de la Conductivité.

La courbe de dosage nous permet de
déterminer la concentration de l'acide
faible: CH_3COOH -

Conductivité (3)

1. C. Mélange de deux acides par une base forte :



CH_3COOH seul en solution est décrit par la réaction d'équilibre : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
 c'est-à-dire la présence des espèces suivantes : CH_3COOH , H^+ et CH_3COO^-

Mais lorsqu'on lui rajoute HCl qui se dissocie complètement : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 on déséquilibre le système et selon le principe de Lechatelier la réaction $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

est complètement déplacé à gauche
 donc : en présence de HCl l'acide CH_3COOH ne se dissocie pas.

Donc l'ajout de NaOH va neutraliser HCl complètement. Une fois HCl est.

Conductimétrie (4)

neutralisé, c'est au tour de CH_3COOH de se dissocier et par suite il sera dosé.

La courbe de dosage montre le volume de NaOH 0,1M qui a neutralisé HCl et celui qui a servi pour neutraliser CH_3COOH .

Ainsi, on peut conclure que le dosage conductimétrique peut être sélectif c'est-à-dire permettre de doser des mélanges de substances chimiques sans avoir besoin de les séparer.

2. Détermination des Constantes physico-chimiques

2.1. α , λ_∞ et K_D d'un acide faible.

Pour un électrolyte 1:1 comme HCl ou CH_3COOH .

$$\lambda = \alpha F (V_+^\circ + V_-^\circ)$$

À dilution ∞ : $\alpha = 1$ donc $\lambda_\infty = F (V_+^\circ + V_-^\circ)$

$$\text{Alors } \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{\alpha F (V_+^\circ + V_-^\circ)}{F (V_+^\circ + V_-^\circ)} = \alpha \text{ Coefficient de dissociation}$$

$$\text{Pour un acide faible : } K_{\text{diss}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

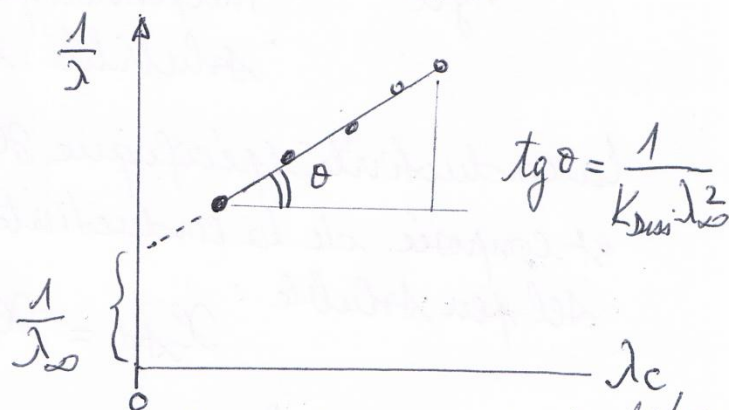
$$K_{\text{diss}} = \frac{c \cdot (\lambda/\lambda_\infty)^2}{1 - \lambda/\lambda_\infty} = \frac{c \cdot \lambda^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty})} = \frac{c \cdot \lambda}{\lambda_\infty^2 (\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_\infty})}$$

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_\infty} = \frac{c \cdot \lambda}{\lambda_\infty^2 \cdot K_{\text{diss}}} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{c \cdot \lambda}{\lambda_\infty^2 \cdot K_{\text{diss}}}}$$

Conductivité (s)

Cette relation est de la forme $y = b + ax$

ou $y = \frac{1}{\lambda}$; $b = \frac{1}{\lambda_0}$, $a = \frac{1}{K_{\text{dis}} \lambda_0^2}$ et $x = \lambda c$.



L'extrapolation de la courbe permet de déterminer $\frac{1}{\lambda_0}$ et par suite λ_0 . Ensuite de la pente $\text{tg } \theta$ on obtient K_{dis} .

2.6. Détermination ^{du PS} d'un sel peu soluble :

A tout sel peu soluble (par exemple AgCl)

on peut écrire :



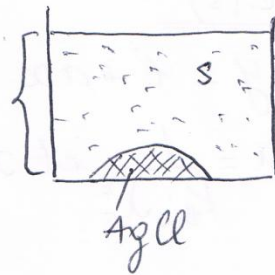
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

s - est la solubilité

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s \times s = s^2 = K_{\text{eq}} \cdot [\text{AgCl}] = \text{const} = \text{PS}$$

donc le produit de solubilité est : $\text{PS}_{\text{AgCl}} = s^2$.

admettons
1 l



Conductivité (6)

Un sel peu soluble est un sel qui se dissout en très petite quantité. La concentration maximale possible est la solubilité: S = solution saturée

La conductivité spécifique κ d'une telle solution est composée de la conductivité d'eau et du sel peu soluble: $\kappa_{sol} = \kappa_{H_2O} + \kappa_{AgCl}$

$$\text{or } \kappa_{AgCl} = \lambda C_{AgCl} = \kappa_{sol} - \kappa_{H_2O}$$

Comme $AgCl$ est peu soluble sa concentration (ou bien sa solubilité) est presque une dilution infinie: alors $\lambda = \lambda_{\infty}$:

$$\text{Ainsi: } \lambda_{\infty} \cdot A = \kappa_{sol} - \kappa_{H_2O}$$

$$A = \frac{\kappa_{sol} - \kappa_{H_2O}}{\lambda_{\infty}}$$

où κ_{sol} - est la conductivité spécifique de la solution $AgCl$ saturée
 κ_{H_2O} - est la conductivité spécifique de l'eau pure.