

# DÉTERMINATION DE CONCENTRATIONS D'IONS PAR CONDUCTIMÉTRIE

## Mesure de la conductivité $\sigma$ d'une solution aqueuse S d'acide faible :

Exemple : Mesure de la conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque  $HCOOH_{(aq)}$  de concentration en soluté apporté  $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

En moyenne :  $\sigma = 1200 \mu\text{S.cm}^{-1}$

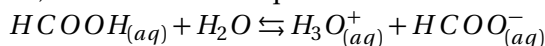
### 1. Conversion de la conductivité en $\text{S.m}^{-1}$

$$\sigma = 1200 \mu\text{S.cm}^{-1} = \frac{1200 \times 10^{-6}}{10^{-2}} = 1.2 \times 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$$

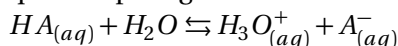
### 2. Équation de la réaction entre un acide faible et l'eau

Un acide faible **ne réagit pas totalement avec l'eau**. On dit que la réaction est **limitée** (à l'état final, l'avancement  $x_f < x_{max}$ ). On dit aussi qu'une telle réaction conduit à un **état d'équilibre**.

ici, avec la solution aqueuse S d'acide méthanoïque



que l'on peut généraliser à toute solution d'acide faible HA :



### 3. Tableau d'avancement d'une telle réaction

Équation	$HCOOH$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+$	+	$HCOO^-$
État initial ( $x = 0$ )	$n_0 = C.V$		Solvant		$\simeq 0$		0
État intermédiaire	$C.V - x$		Solvant		$x$		$x$
État final ( $x_f = x_{eq}$ )	$C.V - x_f$		Solvant		$x_f$		$x_f$

NB :  $x_{eq}$  est la notation que l'on peut adopter pour  $x_f$  quand la transformation est **non totale** ( c'est à dire **limitée**) et qu'elle se traduit donc par un **équilibre** à l'état final.

### 4. Relation entre quantités et concentrations pour les espèces $H_3O^+$ et $HCOO^-$

#### a. Relation entre quantités d'ions $n(H_3O^+)_{eq}$ et $n(HCOO^-)_{eq}$ à l'état d'équilibre

D'après le tableau d'avancement précédent, pour une mol d'ions  $H_3O^+$  formés, on a une mol d'ions  $HCOO^-$  formés soit :

$$n(H_3O^+)_{eq} = n(HCOO^-)_{eq}$$

#### b. Relation entre concentrations d'ions $[H_3O^+]_{eq}$ et $[HCOO^-]_{eq}$ à l'état d'équilibre

D'après l'égalité précédente, et compte tenu du fait que ces ions sont dissouts dans un même volume V de solvant, on a

$$[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq}$$

## 5. Expression de la conductivité $\sigma$ en fonction de $[H_3O^+]_{eq}$ et $[HCOO^-]_{eq}$

Une solution ionique, contenant des ions  $X_i$  de concentration  $[X_i]$  et de conductivité molaire ionique  $\lambda_i$ , une conductivité

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec :

- $\sigma$  : conductivité de la solution ionique en  $S.m^{-1}$
- $\lambda_i$  : conductivité molaire ionique en  $S.m^2.mol^{-1}$  de chaque type d'ions  $X_i$
- $[X_i]$  : concentration de chaque type d'ions  $X_i$  en  $mol.m^{-3}$

Ici, la sonde du conductimètre plonge dans une solution aqueuse d'acide méthanoïque contenant 2 types d'ions :

- les ions hydronium (ou oxonium)  $H_3O^+$
- les ions méthanoate  $HCOO^-$

Nous aurons donc besoin des conductivités molaires ioniques

- $\lambda_1 = \lambda(HCOO^-) = 5,46 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$
- $\lambda_2 = \lambda(H_3O^+) = 35,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = \lambda_1 \cdot [X_1] + \lambda_2 \cdot [X_2]$$

$$\sigma = \lambda_1 \cdot [HCOO^-] + \lambda_2 \cdot [H_3O^+]$$

## 6. Expression de la concentration en ions hydronium (oxonium) $[H_3O^+]$

### a. Expression

Au cours du raisonnement précédent (en 4.b), nous avons montré que :

$$[H_3O^+]_{eq} = [HCOO^-]_{eq}$$

L'expression de la conductivité  $\sigma$  peut donc être simplifiée :

$$\sigma = \lambda_1 \cdot [HCOO^-] + \lambda_2 \cdot [H_3O^+] = \lambda_1 \cdot [H_3O^+] + \lambda_2 \cdot [H_3O^+] \text{ d'où}$$

$$\sigma = \lambda_1 \cdot [H_3O^+] + \lambda_2 \cdot [H_3O^+]$$

$$\sigma = (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot [H_3O^+]$$

$$\text{d'où } [H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_1 + \lambda_2)}$$

### b. Valeur de la concentration en ions hydronium (oxonium) $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{0,12}{(5,46 \times 10^{-3} + 35,0 \times 10^{-3})} = 3,0 \text{ mol.m}^{-3}$$

Si, dans  $1 m^3$ , on trouve  $3,0 \text{ mol}$

dans  $1 L (= 1 dm^3)$ , on en trouvera 1000 fois moins :

$$[H_3O^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$