

La conductivité des solutions d'électrolytes forts et faibles

Pierre-Alexandre Turgeon

But

- Étudier la conductivité des solutions et appliquer la relation de Debye-Hückel-Onsager
- Déterminer la constante d'acidité de l'acide acétique

Théorie

Cette expérience s'inspire de celle décrite par Garland, Nibler et Shoemaker [1] et une majeure partie de la théorie associée se trouve dans l'ouvrage de Levine [2]

Contrairement à une croyance répandue, l'eau ne conduit pas bien le courant électrique. Sous sa forme pure, l'eau est un très mauvais conducteur, mais sa conductivité augmente rapidement lorsqu'on introduit des ions en solution. En effet, en solution d'électrolyte, le transport du courant électrique est assuré par le mouvement des ions au sein de la solution tel que représenté à la figure 1. Ces solutions répondent aussi à la loi d'Ohm (comme les métaux), ce qui fait qu'elles possèdent une résistance électrique (en Ω) qui est donnée par $R = V/I$ avec V la différence de potentiel (en volts) et I le courant (en ampères). Il est important de distinguer deux types d'électrolytes ; les **électrolytes forts** qui se dissocient entièrement en solution et les **électrolytes faibles** qui sont en équilibre entre la forme associée et la forme dissociée.

Pour ce laboratoire, il est utile de définir la conductance (G) d'une solution qui correspond en fait à l'inverse de sa résistance

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

La conductance peut aussi s'exprimer à partir de la conductivité d'une solution (κ) qui s'exprime en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et de la géométrie des électrodes qui sont plongées dans la solution (A l'aire des électrodes et l la distance qui les sépare)

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa A}{l} \quad (2)$$

La conductivité est une propriété intrinsèque d'un matériau, ou comme c'est le cas dans la présente expérience, d'une solution de concentration donnée. En général, on remplace le Ω^{-1}

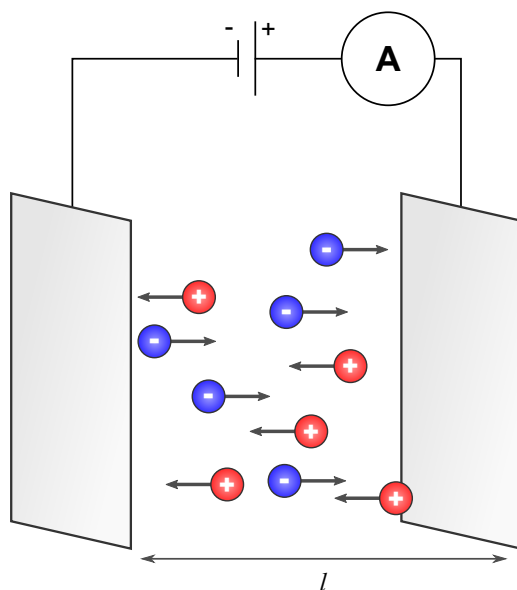


Figure 1 Représentation de la conduction électrique dans une solution d'électrolyte.

par une nouvelle unité SI, le *Siemens* qui s'exprime à l'aide de la lettre S. La conductance sera donc rapportée en Siemens (S) et la conductivité sera rapportée en Siemens par centimètre (S cm^{-1})

Dans l'expérience d'aujourd'hui, il sera difficile de mesurer la géométrie exacte de l'électrodes de la cellule de mesure de conductivité, mais en effectuant une calibration sur des échantillons de conductivité connue, il sera possible de déterminer la constante de la cellule K_{cell} de telle sorte que

$$G = \frac{\kappa A}{l} = \frac{\kappa}{K_{\text{cell}}} \quad (3)$$

La mesure de conductivité sera réalisée grâce à un conductimètre qui permet de mesurer précisément la résistance de la solution en mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes lorsqu'un courant est appliqué. Afin d'éviter que les électrodes développent une polarisation (accumulation d'espèces ioniques à la surface de l'électrode qui cause une résistance supplémentaire), un courant alternatif est utilisé de telle sorte que les bornes positives et négatives s'alternent continuellement.

Le transport de charge

La conductivité d'une solution augmente avec le nombre d'ions qu'elle contient, c'est pourquoi il est intéressant de définir la *conductivité molaire* Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4)$$

où c représente la concentration de la solution en électrolyte. Note importante, en électrochimie on parle fréquemment de *conductivité équivalente* qui correspond à la conductance

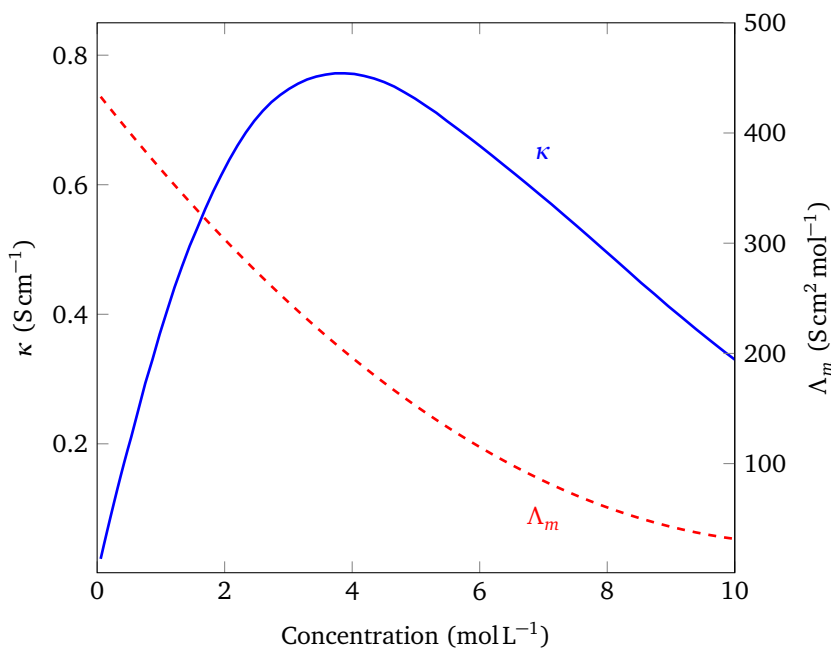


Figure 2 Conductance (κ) et conductivité molaire (Λ_m) pour une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) en fonction de la concentration. Les données sont tirées de [4]

divisée par la *normalité* de la solution (eq/L). Cependant, autant l'*IUPAC* que le *NIST* [3] découragent l'utilisation de la normalité comme unité de mesure de concentration puisque plusieurs ambiguïtés sont possibles sur la définition d'un équivalent dépendamment du type de réaction chimique étudiée. Il faudra donc porter une attention particulière aux électrolytes bivalents tels que H_2SO_4 ou MgF_2 .

La conductivité molaire peut s'exprimer avec différentes unités. Tout d'abord, l'analyse dimensionnelle de l'équation 4 donne les unités suivantes : $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$. Cependant, la conductivité molaire est généralement rapportée en $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$, il faudra donc faire attention au facteur de conversion pour passer des litres aux centimètres cubes.

Pour les électrolytes forts, il serait logique de penser que la conductivité molaire ne dépend pas de la concentration, mais ce n'est pas exactement le cas. En réalité, à haute concentration les ions interagissent entre eux, ce qui a pour effet de diminuer leur capacité à transporter une charge. Les effets de pairage (attraction entre les ions de charges opposées) et de polarisation sont les principales causes qui mènent à cette perte de capacité à conduire le courant. Ainsi, la conductivité molaire est maximale lorsque les ions ne peuvent pas interagir entre eux, c'est pourquoi on fait fréquemment référence à la conductivité molaire à dilution infinie (Λ_m^0). Cette valeur correspond tout simplement l'extrapolation de Λ_m pour une concentration nulle, c'est-à-dire dans le régime où les ions sont infiniment distancés les uns des autres. Pour les solutions très concentrées, les interactions ioniques deviennent si importantes que la conductance (κ) commence même à diminuer avec l'augmentation de la concentration alors que la conductivité molaire (Λ_m) tend vers 0, tel qu'illustré à la figure 2.

La dépendance de la conductivité molaire par rapport à la concentration d'électrolyte est un phénomène étudié depuis longtemps. Dès 1874, Friedrich Kohlrausch menait des travaux qui l'ont amené à créer une relation empirique pour la conductivité molaire des solutions diluées

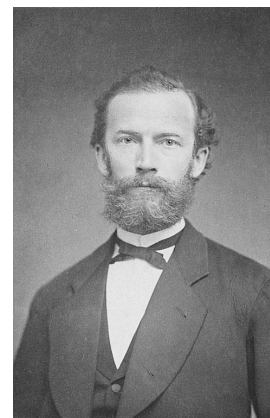


Figure 3 Friedrich Kohlrausch, physicien allemand né en 1840 et mort à l'âge de 69 ans. Il est connu pour ses travaux de pionnier dans le domaine de l'électrochimie et des solutions d'électrolytes.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (5)$$

où K est une constante empirique qui dépend de plusieurs facteurs, dont la nature de l'électrolyte. Cette relation connue sous le nom de loi de Kohlrausch a été confirmée de façon théorique près d'un demi-siècle plus tard par Lars Onsager (prix Nobel de chimie, 1968) en s'appuyant sur la théorie de Debye–Hückel qui porte sur le comportement des ions en solution. Il en résulte la relation de Debye–Hückel-Onsager

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)\sqrt{c} \quad (6)$$

où A et B sont des constantes. Le paramètre K de la relation de Kohlrausch est donc relié avec les paramètres A et B de l'équation de DHO par $K = A + B\Lambda_m^0$. Il est important de savoir que la loi de Kohlrausch (et donc la relation de DHO) ne s'applique que pour des solutions très diluées (1 mmol et moins), c'est pourquoi les expériences d'aujourd'hui seront menées dans ce régime. Pour en revenir aux paramètres A et B de la relation de DHO, ils sont respectivement reliés à l'effet électrophorétique et à l'effet de relaxation de la théorie de Debye–Hückel-Onsager. Ces effets s'expliquent à partir de ce que Debye et Hückel ont appelé *l'atmosphère ionique* qui se forme autour d'un ion en solution. Lorsqu'un ion de charge z se trouve en solution, des contre-ions s'organiseront autour de lui de façon à produire une *atmosphère ionique* de charge effective $-z$. Cet arrangement de contre-ions est appelé l'*atmosphère ionique*. Les paramètres A et B pour les solutions aqueuses à 25 °C peuvent être trouvés dans le *CRC Handbook of Chemistry and Physics* dans le même tableau que les conductivités équivalentes à dilution infinie.

Effet électrophorétique

Lorsqu'un ion se déplace sous l'effet d'un champ électrique, les contre-ions de l'*atmosphère ionique* se déplaceront dans la direction opposée, entraînant avec eux des molécules de solvant. Chaque ion devra donc se déplacer contre un débit de molécules de solvant qui se déplace en direction opposée, ce qui retardera le mouvement. Cet effet est relié à la constante A de l'équation de DHO qui peut s'exprimer comme [5]

$$A = \frac{z^2 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \quad (7)$$

où z est la charge de l'ion, e correspond à la charge élémentaire de l'électron, F à la constante de Faraday, η à la viscosité du solvant et ϵ la permittivité du solvant.

Effet de relaxation

Lorsqu'un ion solvaté se déplace, il quitte l'*atmosphère ionique* qui s'était formée autour de lui. Avant qu'une nouvelle *atmosphère ionique* puisse se former, une distribution asymétrique des charges autour de l'ion tend à ralentir son déplacement (l'ancienne *atmosphère ionique* « tire » sur l'ion). Cet effet est relié au paramètre B de l'équation de DHO qui peut s'exprimer

comme

$$B = \frac{qz^3 eF}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \quad (8)$$

où q est une constante qui dépend du type d'électrolyte ($q = 0.586$ pour un électrolyte 1 : 1).

Additivité

La conductivité électrique par les électrolytes est une propriété additive, c'est-à-dire qu'il est possible d'exprimer la conductivité molaire à dilution infinie Λ_m^0 comme la somme de la contribution de chaque ion. Ainsi, pour le chlorure de potassium (KCl)

$$\Lambda_{m,\text{KCl}}^0 = \lambda_{m,\text{K}^+}^0 + \lambda_{m,\text{Cl}^-}^0 \quad (9)$$

De plus, la conductivité molaire pour un ion (n) peut être définie grâce à la relation

$$\lambda_{m,n} = |z_n| F u_n \quad (10)$$

où z_n est la charge de l'ion, F la constante de Faraday et u_n la mobilité de l'ion. La mobilité ionique est influencée par plusieurs facteurs, mais les valeurs sont connues à dilution infinie (u_n^0) (pour plus de discussion sur la mobilité ionique, consulter un ouvrage de référence [6]). Ainsi, peu importe l'électrolyte étudié (NaCl, KCl, CsCl,...), l'ion chlorure (Cl^-) aura toujours la même mobilité ionique à dilution infinie u_n^0 , et donc la même conductivité molaire à dilution infinie λ_m^0 . Par additivité, il est donc possible de calculer la conductivité molaire à dilution infinie pour n'importe quel électrolyte arbitraire ($\text{M}_{v^+}\text{X}_{v^-}$ où v^+ et v^- représentent la stœchiométrie de l'électrolyte) en utilisant la relation

$$\Lambda_m^0 = v^+ \lambda_{m,+}^0 + v^- \lambda_{m,-}^0 \quad (11)$$

La conductivité des électrolytes faibles

Puisque les électrolytes faibles ne sont que partiellement dissociés en solution, leur contribution à la conductivité est plus faible que celle des électrolytes forts. Il sera généralement difficile d'extrapoler la conductivité molaire d'un électrolyte faible afin d'obtenir la conductivité molaire à dilution infinie Λ_m^0 . En revanche, grâce à la propriété d'additivité, il est possible d'obtenir Λ_m^0 à partir des données pour des électrolytes forts. Par exemple, pour l'acide acétique (HAc), il est possible de procéder avec un acide quelconque (HX) et un électrolyte fort (MX)

$$\Lambda_m^0(\text{HAc}) = \Lambda_m^0(\text{HX}) + \Lambda_m^0(\text{MAc}) - \Lambda_m^0(\text{MX}) \quad (12)$$

De plus, pour les électrolytes faibles, la concentration d'ions en solution dépend du degré

de dissociation (noté α et qui représente la fraction de molécules dissociées) et la conductivité molaire effective peut alors s'exprimer comme :

$$\Lambda_m \simeq \alpha \Lambda_m^0 \quad (13)$$

Il sera donc possible de calculer le degré de dissociation en fonction de la concentration à partir des données de conductivité molaire. Le degré de dissociation peut être relié avec la constante d'équilibre de la façon suivante

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (14)$$

où c est la concentration de la solution. Cette relation est connue sous le nom de *Loi de dilution d'Ostwald*. À partir des équations 13 et 14, il est possible d'obtenir l'équation suivante

$$K_{\text{eq}} = \frac{c \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}} = \frac{c \Lambda_m^2}{(\Lambda_m^0 - \Lambda_m) \Lambda_m^0} \quad (15)$$

On peut ensuite réarranger pour obtenir une relation qui offre une autre manière de déterminer Λ_m^0

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{c \Lambda_m}{K_{\text{eq}} (\Lambda_m^0)^2} + \frac{1}{\Lambda_m^0} \quad (16)$$

En réalité, la constante d'équilibre K_{eq} déterminée ainsi ne correspond pas exactement à la constante d'acidité K_a , puisqu'elle dépend aussi du coefficient d'activité des ions, mais cet effet sera négligé dans ce laboratoire.

Procédure expérimentale

Note : les mesures de conductivité molaire nécessitent une grande précision au niveau de la concentration des solutions. La minutie est de mise !

Avant de prendre une mesure de conductance, s'assurer que :

- la solution est à la bonne température ;
- la solution est homogène (agitation avec un barreau magnétique) ;
- il n'y a pas de bulles d'air dans la cellule de mesure en l'agitant doucement dans la solution.

Calibration de la cellule de mesure

- Mesurer la conductance de l'eau désionisée, ce sera le *zéro* pour toutes les mesures ;
- Mesurer la conductance des trois solutions standards de KCl en prenant bien soin de procéder par ordre croissant de concentration.

- La conductivité molaire attendue des solutions de calibration de KCl peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, attention aux unités des conductivités molaires que vous calculerez.)

$$\Lambda_m = 149.82 - 93.85\sqrt{c} + 94.9c(1 - 0.1174\sqrt{c}) \quad (17)$$

Mesure pour une solution d'électrolyte (1M)

- Remplir la cellule de mesure avec 100 mL d'eau désionisée et attendre l'équilibre thermique à 25 °C
- Prendre la mesure de conductance et ajouter la solution mère d'électrolyte par incrément de 0.5 mL à l'aide d'une pipette volumétrique en prenant la mesure de conductance pour chaque concentration. Attention, l'incertitude sur les volumes ajoutés sera cumulative !
- Répéter la mesure pour toutes les solutions d'électrolyte (KCl, HCl, AcOH et AcOK)

Analyse des données

- Déterminer graphiquement la constante de la cellule à l'aide de la calibration effectuée précédemment.
- Déterminer et tracer les conductivités (κ) pour toutes les concentrations à l'aide de la constante de la cellule. Il est conseillé de tracer la conductivité de HCl sur un graphique (ou une échelle) indépendant(e) puisque sa conductivité est beaucoup plus élevée que celles des autres électrolytes.
- Déterminer les conductivités molaires (Λ) pour tous les électrolytes.
- Déterminer (à l'aide d'un graphique) la conductivité molaire à dilution infinie (Λ_m^0) pour HCl, KCl et AcOK en utilisant l'équation de Kohlrausch. Comparer graphiquement les valeurs expérimentales avec celles déterminées par la relation de Debye-Hückel-Onsager (voir le *CRC Handbook* pour les valeurs de Λ_m^0 , A et B de la littérature).
- Déterminer la conductivité molaire à dilution infinie (Λ_m^0) pour l'acide acétique à l'aide des deux méthodes présentées dans la théorie. La validité des deux méthodes devra être abordée dans la discussion en utilisant la précision et l'exactitude des valeurs obtenues.
- Calculer le degré de dissociation α en utilisant l'une des deux valeurs de Λ_m^0 . Déterminer ensuite la constante d'équilibre K_{eq} à toutes les concentrations à l'aide de la relation 14 et comparer aux valeurs obtenues à l'aide de la relation 16.
- Comparer ensuite les constantes d'équilibre obtenues au pKa de l'acide acétique. Discuter de la précision et de l'exactitude du résultat.

Références

1. NIBLER, J ; GARLAND, C ; SHOEMAKER, D, *Experiments in Physical Chemistry* ; McGraw-Hill Education : 2008.
2. LEVINE, I. N., *Physical chemistry* ; McGraw-Hill : 2008.
3. THOMPSON, A. ; TAYLOR, B. N., *Guide for the Use of the International System of Units (SI)* ; NIST Special Publication 811 : 2008.
4. DARLING, H. E. Conductivity of Sulfuric Acid Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1964**, 9, 421–426.
5. BARD, A. J. ; INZELT, G ; SCHOLZ, F, *Electrochemical Dictionary* ; Springer Berlin Heidelberg : 2012.
6. BOCKRIS, J. O. M. ; REDDY, A. K. N., *Volume 1 : Modern Electrochemistry : Ionics* ; Modern Electrochemistry ; Springer US : 1998.