

2) Suivi conductimétrique (méthode physique de suivi d'une réaction)

a) condition de suivi

En plus du suivi spectrophotométrique que nous venons d'étudier, il existe une autre méthode physique pour suivre une réaction chimique : c'est le suivi **conductimétrique**. Il n'est possible que si un ou des ions (comme par exemple H^+ , Cl^- , ou CH_3CO_2^- ...) sont impliqués dans la réaction. Une réaction n'impliquant que des molécules (comme par exemple : $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) ne peut pas être suivie par conductimétrie. Vous allez comprendre pourquoi.

Lorsque la réaction consomme ou produit une ou plusieurs espèces ioniques, la conductivité électrique de la solution varie. Sa mesure permet de déterminer l'évolution de cette réaction.

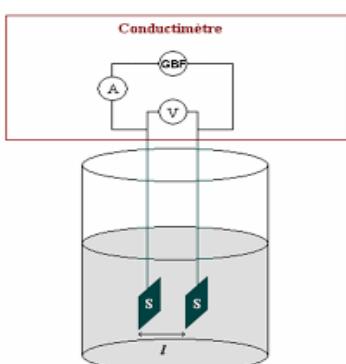
b) Quel est le principe de la conductimétrie ?

La conductivité est une mesure de la capacité d'une solution à laisser passer le courant. Plus la concentration en ions est élevée, plus la conductivité électrique de la solution est grande. Chaque ion conduit plus ou moins rapidement sa charge électrique. Chaque ion est donc caractérisé par une conductivité molaire λ_i . La conductivité σ (sigma) totale de la solution est égale la somme des contributions de chaque ion (Loi de Kohlrausch) :

$$\text{Soit : } \sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad \sigma \text{ en S.m}^{-1}, \lambda_i \text{ en S.m}^2.\text{mol}^{-1}, c_i \text{ en mol.m}^{-3} \quad (\text{S pour Siemens}) \quad \text{Formule non exigible}$$

(On fera des exercices pour la voir fonctionner cette loi)

Schéma d'un conductimètre :



Il est donc constitué d'un boîtier et d'une sonde que l'on place dans la solution dont on veut mesurer la conductivité. Son principe est simple. Il est équipé d'une pile ou est branché au secteur. Il génère donc un courant alternatif d'intensité i dans le circuit. i est mesurée par l'ampèremètre A. S'il n'y a rien entre les 2 plaques (S), le courant ne passe pas alors $i=0$. Si on place une solution ionique entre les plaques (S), alors le courant i peut passer : plus la concentration en ions est grande, plus le courant i sera élevé. Le conductimètre mesure aussi la tension u avec le voltmètre. Il peut ainsi déterminer la résistance électrique R en utilisant la loi d'Ohm : $R = \frac{u}{i}$ et en déduire la conductivité $\sigma = \frac{l}{R \times S}$ (non exigible)



Image d'un conductimètre :

Allez voir cette petite animation pour voir le mouvement des ions (cliquez sur "voir les particules") : <https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/670-conduction-electrique-dans-les-solutions>

c) Quelques conductivités molaires :

Chaque ion se déplace plus ou moins vite dans une solution pour la même tension u appliquée. Cette capacité est la conductivité molaire λ . Les ions oxonium H_3O^+ ont la plus grande conductivité molaire : 35. C'est parce que dans une solution, l'ion H^+ saute facilement d'une molécule d'eau à une autre molécule d'eau. L'ion hydroxyde HO^- conduit bien le courant aussi (On reparlera de ces ions dans le chapitre acide-base).

Ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2$)
H_3O^+	35,0	HO^-	19,9	Ca^{2+}	11,90	MnO_4^-	6,10
Li^+	3,86	F^-	5,54	Ba^{2+}	12,74	HCO_3^-	5,46
Na^+	5,01	Cl^-	7,63	Zn^{2+}	10,56	CH_3CO_2^-	4,09
K^+	7,35	Br^-	7,81	Fe^{2+}	10,70	CO_3^{2-}	13,86
NH_4^+	7,34	I^-	7,70	Al^{3+}	18,90	SO_4^{2-}	16,0
Ag^+	6,19	NO_3^-	7,14	Fe^{3+}	20,40	PO_4^{3-}	27,84

Doc. 2 Conductivité molaire ionique de quelques ions à 25 °C.

d) et alors ce suivi conductimétrique ? Un exemple.

Toute cette page avait pour but de bien vous faire comprendre ce que mesure un conductimètre. Utilisons-en un pour suivre cette réaction :



Réfléchissons d'abord sans écrire d'équation :

Le mélange réactionnel contient, à un instant t différent de 0, les ions Na^+ , HO^- et CH_3CO_2^- . Les ions sodium Na^+ sont spectateurs car on les retrouve de chaque côté de l'équation-bilan : leur concentration ne change pas au cours de la réaction. Ils vont donc contribuer à la conductivité électrique de la solution car ce sont des ions mais ils ne vont pas influencer l'évolution de cette conductivité au cours de la réaction. Restent les ions HO^- et les ions CH_3CO_2^- . Les premiers sont des réactifs donc leur concentration diminue, les seconds sont des produits donc leur concentration augmente (dans les mêmes proportions). Cependant, puisque la conductivité molaire λ des ions HO^- est bien supérieure à celle des ions éthanoate CH_3CO_2^- ($19,9 > 4,09$), la contribution des ions HO^- à la conductivité est bien plus importante que celle des ions CH_3CO_2^- . Donc, puisque la concentration en ions HO^- diminue au cours de la réaction, la conductivité du mélange réactionnel doit diminuer au cours de cette réaction.

Réfléchissons maintenant en écrivant une équation :

Pour cette réaction, la loi de Kolhrausch s'écrit :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda(\text{HO}^-)[\text{HO}^-] + \lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

On se souvient que cette notation $[\text{HO}^-]$ veut dire "concentration en ions HO^- " ? Si j'écris plus simplement l'équation précédente (en associant dans l'ordre) de cette façon :

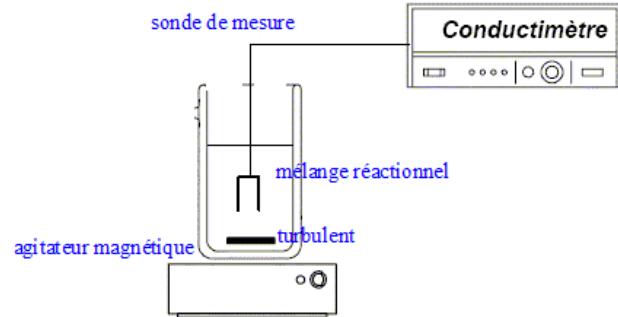
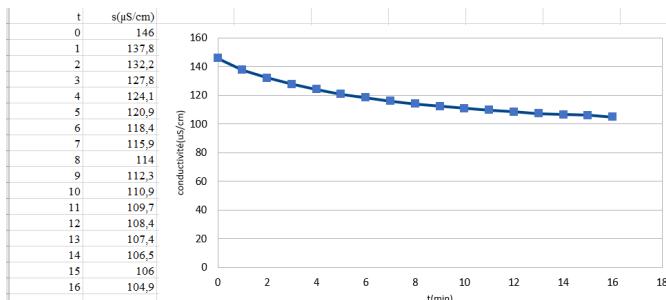
$$\sigma = \quad A \quad + \quad B \quad + \quad C$$

A reste constant, B diminue fortement et C augmente faiblement. Donc, au total, la conductivité σ lors de la réaction doit diminuer.

Réalisation :

voici le protocole pour faire le suivi conductimétrique de cette réaction :

- + Verser la solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) (200 mL) dans un grand bêcher.
- + Placer le turbulent de l'agitateur magnétique et agiter doucement.
- + Placer la sonde conductimétrique et mesurer σ .
- + Verser quelques mL d'acétate d'éthyle dans un petit bêcher.
- + Préléver 1 mL d'acétate d'éthyle avec une pipette jaugée.
- + verser ce mL dans la solution d'hydroxyde de sodium et déclencher le chronomètre (maintenir une agitation douce).
- + Faire une mesure de la conductivité toutes les minutes. On obtient les résultats suivants :



La courbe obtenue confirme ce que nous avions prévu : la conductivité décroît lentement au cours de la réaction.

En considérant que la conductivité va tendre vers 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, déterminer le $t_{1/2}$ de cette réaction.

Ce cas de figure pour déterminer le $t_{1/2}$ est plus complexe. La conductivité n'a évolué que de 146 à 100. Soit une variation de 46. On a donc $\sigma_{\max} = 146$. Or, $\sigma_{\max} - (46/2) = 146 - 23 = 123$. L'abscisse du point de la courbe ayant pour ordonnée 123 est environ 4,4 min (voir ci-contre).

Voilà, on a découvert 2 méthodes physiques de suivi de la réaction. L'avantage de ces méthodes est qu'elles ne nécessitent pas de prélever un échantillon du mélange réactionnel. Ce qui ne sera pas le cas des méthodes chimiques.

