

Dosages conductimétriques

par Ph. FLEURY,

Lycée Saint-Louis

44, boulevard Saint-Michel, 75006 Paris.

Dans notre enseignement de chimie, le pH-mètre est l'appareil à la mode. Nos élèves de terminale passent plus du tiers de leur année à étudier les équilibres acide-base ; ce chapitre de la chimie ne mérite sans doute pas une telle importance, mais nous n'y pouvons rien, les programmes sont ainsi faits.

Pour varier les plaisirs, il est possible de traiter les problèmes d'équilibre acide-base grâce à d'autres mesures physiques, les mesures de conductivité. Ces mesures ne nécessitent pas un matériel très sophistiqué : la cellule conductimétrique peut être construite à peu de frais et l'appareil de mesure peut être un simple contrôleur universel. Voir à ce sujet (1) :

— *Manipulations de chimie*, B.U.P. n° 606, p. 1309.

Les mesures conductimétriques conduisent à des résultats aussi satisfaisants que les mesures de pH tant pour la distinction des acides faibles et des acides forts que pour la mesure des constantes d'équilibre (k_a , produits de solubilité).

Nous voudrions dans cet article rappeler les bases théoriques utiles pour cette partie de la chimie, puis étudier les dosages acide-base classiques.

Pour les acides qui ne sont pas tout à fait forts, nous montrerons comment la micro-informatique permet de justifier simplement la forme des courbes obtenues expérimentalement.

I. CONDUCTIBILITE DES ELECTROLYTES.

1. La loi d'Ohm.

Un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations. Dans une solution saline existent au moins quatre types d'ions, les ions du solvant (H_3O^+ et OH^- pour les solutions aqueuse) et les ions provenant du cristal ionique.

(1) *N.D.L.R.* : Voir, dans ce bulletin, l'article de F. DENIZOT, page 191.

Dans tout milieu conducteur, on définit le vecteur densité de courant $\vec{j}(\vec{M})$ en tout point M du matériau par la relation :

$$\vec{j}(\vec{M}) = \sum_i q_i(\vec{M}) \cdot \vec{v}_i(\vec{M})$$

- $\left. \begin{array}{l} q_i(\vec{M}) \text{ est la densité de charge du porteur } i \text{ au point M,} \\ \vec{v}_i(\vec{M}) \text{ est la vitesse macroscopique des porteurs } i \text{ au point M,} \end{array} \right\}$
 la somme est étendue à tous les porteurs.

Le flux du vecteur densité de courant à travers une surface est l'intensité du courant, c'est-à-dire la quantité d'électricité qui traverse la surface par unité de temps.

En chimie, nous définissons pour chaque porteur au sein de l'électrolyte :

- $\left. \begin{array}{l} c_i \text{ sa concentration molaire volumique (en général, si la} \\ \text{solution a été agitée, } c_i \text{ ne dépend pas de M),} \\ z_i \text{ le nombre de charges élémentaires du porteur.} \end{array} \right\}$

Si on note \mathcal{F} le faraday, on a :

$$q_i(\vec{M}) = q_i = \pm \mathcal{F} \cdot c_i \cdot z_i$$

le signe étant le signe de l'ion (+ pour les cations et — pour les anions).

Si, au point où se trouve l'ion existe un champ électrique $\vec{E}(\vec{M})$, il est soumis à la force $q_i \vec{E}(\vec{M})$ et également par suite de ses interactions avec les molécules du solvant à une force semblable à une force de frottement. Il prend en un temps très court une vitesse limite :

$$\vec{v}_i(\vec{M}) = \pm \mu_i \cdot \vec{E}(\vec{M})$$

- $\left. \begin{array}{l} \mu_i \text{ est la mobilité de l'ion (grandeur positive),} \\ + \text{ ou } - \text{ suivant son signe évidemment.} \end{array} \right\}$

Ce modèle permet de justifier le fait que les électrolytes sont des conducteurs ohmiques :

$$\vec{j}(\vec{M}) = \lambda \cdot \vec{E}(\vec{M}) \quad (\text{loi d'Ohm}).$$

λ appelé conductivité (c'est l'inverse de la résistivité) se met sous la forme :

$$\lambda = \mathcal{F} \sum_i z_i \cdot c_i \cdot u_i.$$

C'est la loi fondamentale : la conductivité est une fonction affine de la concentration des ions. L'étude de ses variations lors d'une réaction va nous permettre de suivre l'évolution des concentrations des ions.

Remarque.

Dans un premier temps, on peut prendre u_i comme une caractéristique de l'ion i , fonction uniquement de la température. En fait, ceci n'est qu'une approximation, nous y reviendrons.

2. Conductibilité et conductance.

En fait, ce que nous allons mesurer est la conductance G (inverse de la résistance R) d'une portion d'électrolyte. Ceci est réalisé grâce à un ohmmètre ou à un milliampèremètre, la tension étant imposée. Il faudra prendre garde dans ce cas à ce que la résistance de l'ampèremètre soit négligeable devant celle de la cellule conductimétrique.

Comment passer de la conductivité λ à la conductance G ? Si l'on suppose comme précédemment que λ est homogène dans toute la solution (condition qui sera réalisée grâce à une bonne agitation) G est proportionnelle à λ .

$$G = k \cdot \lambda$$

k , qui a les dimensions d'une longueur est appelée *constante de cellule*. Cette constante ne dépend que de la forme des lignes de courant dans la cellule.

Dans une cellule conductimétrique où les deux électrodes sont de petites plaques de platine rectangulaires (surface S) et parallèles (distance l), on a affaire à un conducteur cylindrique, les lignes de courant sont des droites :

$$G = \lambda \cdot \frac{S}{l}$$

$$k = \frac{S}{l}$$

Lorsqu'on utilise des électrodes de forme quelconque (2), les lignes de courant auront une forme complexe. Pour que k ne varie pas au cours du dosage, il faudra que ces lignes de courant ne soient pas modifiées pendant l'expérience : électrodes complètement immergées et assez éloignées de la surface libre de la solution.

Pour mesurer k , il suffit de mesurer la conductance G d'une solution de λ connue, par exemple, une solution de chlorure de potassium (voir Tableau n° 1). Sur ce tableau, on peut constater la dépendance de λ avec la température ; toute mesure précise doit se faire à température contrôlée.

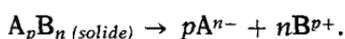
Tableau n° 1

KCl 10 ⁻¹ N conductivité (λ) et résistivité (ρ) en fonction de la température t											
t (°C)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
λ (mS. cm ⁻¹)	10,48	10,72	10,95	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88
ρ (Ω . cm ⁻¹)	55,4	93,3	91,3	89,3	87,5	85,7	84,0	82,3	80,7	79,1	77,6

3. La conductivité équivalente.

Les chimistes utilisent une autre grandeur, la conductivité équivalente Λ dont voici la définition.

Considérons une solution saline d'un sel A_pB_n de concentration c moles par unité de volume. Les ions sont dispersés dans le solvant selon :



Nous appelons *concentration équivalente* de la solution la quantité c^* ,

$$c^* = v \cdot c = (np) \cdot c$$

(c'est le nombre de moles de charges positives (ou négatives) contenu dans une unité de volume de solution).

Par définition, la *conductivité équivalente* de la solution saline est :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c^*}.$$

(2) N.D.L.R. : Voir, dans ce bulletin, l'article de F. DENIZOT.

Nous supposons que les ions du solvant n'interviennent pas dans la conductivité parce que leur concentration est trop petite (milieu ni trop acide, ni trop basique); c'est un cas très général pour une solution aqueuse d'un sel. Dans ce cas, la conductivité se met sous la forme :

$$\lambda = \mathcal{F} \cdot (z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ + z_- \cdot c_- \cdot u_-).$$

Or :

$$z_+ = p \quad c_+ = n \cdot c,$$

$$z_- = n \quad c_- = p \cdot c.$$

Donc :

$$c_+ \cdot z_+ = c_- \cdot z_- = n \cdot p \cdot c = v \cdot c = c^*$$

$$\lambda = c^* \cdot \mathcal{F} (u_+ + u_-)$$

$$\Lambda = \frac{\lambda}{c^*} = \mathcal{F} (u_+ + u_-)$$

Nous voyons que la conductivité équivalente est la somme de deux termes : l'un caractéristique du cation, l'autre de l'anion, qui sont appelés *conductivité équivalente ionique*.

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-.$$

Chaque conductivité équivalente ionique est au facteur \mathcal{F} près identique à la mobilité de l'ion. C'est donc une grandeur dont on pourrait se passer; nous ne l'avons introduite que pour nous conformer à l'usage.

Remarque sur les unités.

Dans tous les livres de chimie, on trouve la conductivité équivalente écrite sous la forme :

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \lambda}{c^*}.$$

C'est une habitude détestable mais qui nous permet d'attirer l'attention sur le problème des unités :

- l'unité de conductance G était, il y a quelques années, le mho (inverse de l'ohm !); elle s'appelle maintenant le siemens (symbole S),
- les chimistes utilisent toujours le centimètre comme unité de longueur; la conductivité est donc donnée en $S \cdot \text{cm}^{-1}$,
- pour se dispenser de convertir c^* en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, ce qui n'est pas l'unité habituelle et garder l'unité généralement utilisée, la mole par litre, on introduit le facteur 1000.

Donc, la formule citée précédemment est à utiliser avec les unités imposées :

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \lambda}{c^*}$$

Λ (S. cm²) c^* (mol. l⁻¹) λ (S. cm⁻¹)

4. Electrolytes forts et électrolytes faibles.

On emploie les adjectifs fort et faible se rapportant au nom électrolyte dans un sens malheureusement différent de celui qu'ils ont quand ils se rapportent aux noms acide et base.

Un électrolyte est dit fort quand les espèces dominantes ne changent pas de nature lorsqu'on dilue la solution. Sinon, l'électrolyte est faible.

L'acide acétique, par exemple, est un électrolyte faible. En effet, pour une solution de concentration usuelle l'acide est peu dissocié, l'espèce dominante est la molécule. Par contre, par dilution, on tend vers le pH = 7 ; l'acide se dissocie et les espèces dominantes deviennent les ions CH₃COO⁻ et H₃O⁺.

L'acétate de sodium, lui, est un électrolyte fort car, quelle que soit la concentration, les espèces dominantes sont toujours CH₃COO⁻ et Na⁺.

5. Conductivité équivalente des électrolytes forts ; loi de Kohlrausch.

La conductivité équivalente d'un électrolyte fort que nous avons trouvé être identique (à \mathfrak{F} près) à la somme des mobilités des deux ions devrait être constante.

Or, ce n'est pas tout à fait le cas. KOHLRAUSCH a montré expérimentalement que la conductivité équivalente est une fonction affine \sqrt{c} .

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \sqrt{c} \quad \text{Loi de KOHLRAUSCH.}$$

L'extrapolation des mesures expérimentales à $c = 0$ mol. l⁻¹ permet de déterminer Λ_{∞} la *conductivité équivalente limite* encore appelée conductivité équivalente à dilution infinie.

Cette variation avec la concentration vient de l'interaction entre les ions. Si la solution est concentrée, un ion devient moins mobile car les ions de signe contraire qu'il croise dans sa migra-

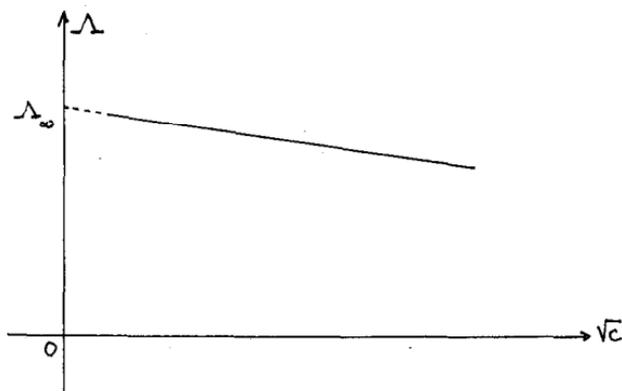


Fig. 1. — Conductivité équivalente d'un électrolyte fort.

tion sont à distance moyenne plus petite et ralentissent son mouvement.

DEBYE, HÜCKEL et ONSAGER ont pu établir un modèle, valable en gros pour les concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et qui rend compte de la loi de KOHLRAUSCH. Pour les électrolytes monovalents (A^-, B^+) dans l'eau à 18°C , ils ont pu établir la loi théorique suivante :

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (0,224 \Lambda_\infty + 50,5) \cdot \sqrt{c}.$$

Dans toute la suite, nous supposons que Λ diffère peu de Λ_∞ , ce qui ne sera valable que si c est assez petit. On fait une approximation de même type en pH-métrie quand on confond activité et concentration.

6. Détermination des conductivités équivalentes des ions.

Les mesures conductimétriques ne peuvent nous donner que des sommes de deux conductivités équivalentes.

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-.$$

Nous pouvons, par exemple, mesurer la conductivité équivalente des chlorures et des bromures alcalins ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). Nous obtenons ainsi 6 équations à 5 inconnues mais, comme disent nos collègues mathématiciens, ce système n'est pas « de KRAMER » ; il n'a pas de solution.

En fait, nous disposons d'une autre série de mesures qui permettent de déterminer les rapports des conductivités équivalentes. Ces mesures sont basées sur le fait que lors d'une électrolyse, le compartiment anodique s'appauvrit en cations et le compartiment

cathodique en anions. Pour en savoir plus, consulter un livre de chimie physique (par exemple G. EMSCHWILLER, tome II, P.U.F.).

Connaissant la somme et le rapport des couples de conductivités équivalentes, on peut alors dresser le tableau suivant (Tableau n° 2) : ce sont les valeurs indiquées par M. CHARLOT concernant les conductivités équivalentes limites (à dilution infinie).

Tableau n° 2
CONDUCTIVITE EQUIVALENTE LIMITE à 25 °C
(dans l'eau, en S. cm⁻²)

H ₃ O ⁺	349,8	OH ⁻	197,6
Ag ⁺	61,9	Br ⁻	78,1
Ba ²⁺	63,6	Cl ⁻	76,3
Ca ²⁺	59,5	HCOO ⁻	54,6
Cu ²⁺	56,6	CH ₃ COO ⁻	40,9
Fe ²⁺	53	ClCH ₂ COO ⁻	39,8
Fe ³⁺	68	Cl ₂ CHCOO ⁻	38
K ⁺	73,5	Cl ₃ CCOO ⁻	35
Li ⁺	38,7	I ⁻	77
Mg ²⁺	53,1	NO ₃ ⁻	71,4
Na ⁺	50,1	H ₂ PO ₄ ⁻	36
NH ₄ ⁺	73,4	HPO ₄ ²⁻	57
Pb ²⁺	70	PO ₄ ³⁻	92,8
Zn ²⁺	52,8	SO ₄ ²⁻	80

7. Conductivité équivalente des électrolytes faibles.

La conductivité équivalente des électrolytes faibles, très petite pour les concentrations usuelles (les molécules ne sont pas ionisées) croît très vite aux grandes dilutions. En fonction de la racine carrée de la concentration, la courbe donnant la conductivité équivalente a l'allure suivante (fig. 2).

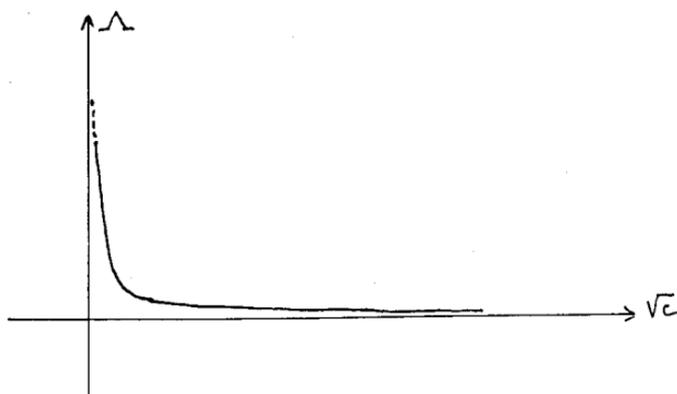


Fig. 2. — Conductivité équivalente d'un électrolyte faible.

L'extrapolation de cette courbe ne peut donner une conductivité équivalente limite précise car la pente est trop grande. Inutile de remplacer \sqrt{c} par une autre variable ; ce genre d'essai est voué à l'échec.

Comment trouver la conductivité équivalente limite de l'acide acétique ? En étudiant successivement l'acétate de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, tous trois électrolytes forts.

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{\infty}(\text{NaCH}_3\text{COO}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}).$$

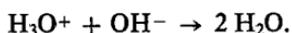
Cette expression est évidente si on se rappelle que chaque conductivité équivalente « moléculaire » est la somme des conductivités « ioniques ».

II. DOSAGES CONDUCTIMÉTRIQUES.

Il s'agit comme en pH-métrie de suivre l'indication de l'appareil de mesure, ici l'ohmmètre (ou l'ampèremètre), lorsque l'on ajoute de la soude à un acide.

1. Premier cas limite : l'acide est fort.

Si l'acide AH est fort, il est entièrement dissocié en solution et au cours du dosage l'ion A^- va rester spectateur. Tant que H_3O^+ est une espèce dominante, ajouter la soude revient à effectuer :



Dans la soude, l'ion hydroxyde est accompagné de l'ion sodium Na^+ . Dans cette première partie du dosage, un ion oxonium H_3O^+ est remplacé par un ion Na^+ . Si l'on considère que le

volume de la solution reste constant, on obtiendra une droite de pente négative car l'ion sodium est beaucoup moins mobile que l'ion H_3O^+ (voir Tableau n° 2).

Dès que le milieu est neutre c'est-à-dire dès que H_3O^+ n'est plus une espèce dominante, toute addition de soude ajoute simplement des ions OH^- et Na^+ , il n'y a plus de réaction. En supposant toujours le volume constant, on obtiendra une droite de pente positive.

D'où la courbe de dosage (fig. 3) avec le point d'équivalence nettement marqué.

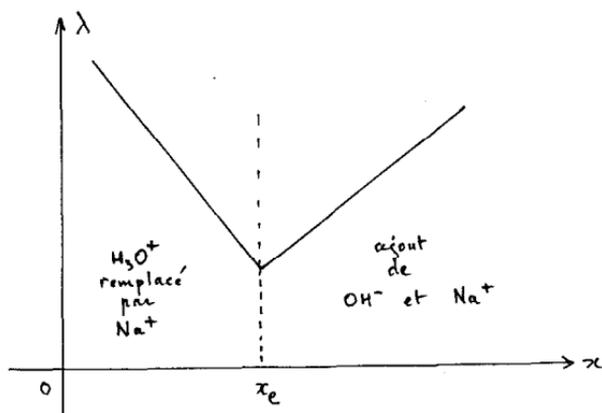


Fig. 3. — Dosage conductimétrique d'un acide fort.

Comment réaliser un dosage à volume quasi constant ? Il faut utiliser une solution titrante beaucoup plus concentrée que la solution à doser. Ici, il suffit de prendre une solution de soude normale, l'acide étant décimormal.

Si les solutions ont des concentrations voisines, les courbes expérimentales ne sont plus des droites. On peut cependant retrouver les droites théoriques en corrigeant les mesures grâce au facteur de dilution. Soit, par exemple, un mélange de 20 cm^3 d'acide $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et de $n \text{ cm}^3$ de soude de même concentration. La mesure de la conductivité donne λ_{mes} mais le volume est maintenant $(20 + n) \text{ cm}^3$. Si le volume était resté 20 cm^3 , la conductivité serait :

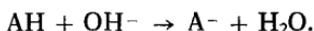
$$\lambda_{cor} = \lambda_{mes} \cdot \frac{20 + n}{20}.$$

En portant λ_{cor} en fonction de n , on retrouve exactement les deux droites prévues.

A noter que l'on n'a pas besoin de faire ce travail fastidieux pour déterminer le point d'équivalence donc la concentration de la solution à doser, la rupture de pente entre les deux courbes étant toujours très nette.

2. Deuxième cas limite : l'acide est faible.

Si l'acide AH est faible, on peut considérer qu'il n'est pas dissocié en solution. C'est l'addition de soude qui amène cette dissociation.



Il faut évidemment que AH soit plus fort que H₂O ($\text{pK}_a < 14$), sinon il ne se passe rien.

Donc, tant qu'il reste des molécules, chacune d'elle est remplacée par un ion A⁻ et un ion Na⁺. On obtient une droite de pente positive, puisque, évidemment, la conductivité augmente, et qui passe par l'origine puisque la conductivité au point de départ est négligeable.

Quand toutes les molécules ont disparu, après l'équivalence, on ajoute simplement des ions OH⁻ et Na⁺ ; on obtient une droite de pente plus grande car OH⁻ est l'anion qui a la plus grande mobilité.

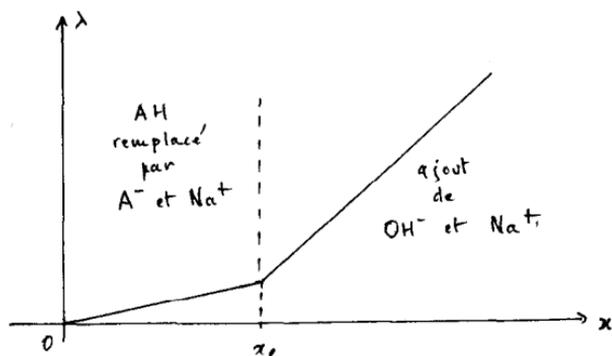


Fig. 4. — Dosage conductimétrique d'un acide faible.

La superposition de cette courbe à la précédente (acide fort) montre qu'après l'équivalence, les deux droites sont parallèles.

3. Cas intermédiaire.

On sait qu'il n'y a pas de limite entre les acides forts et les acides faibles. La limite $\text{pK}_a = 0$ n'est qu'une convention.

Que se passe-t-il si un acide est presque fort ? On sent bien que le phénomène va être une compétition entre le remplacement

des H_3O^+ par des Na^+ puisque ces ions H_3O^+ existent dans la solution de départ (ce phénomène fait diminuer G) et l'ionisation des molécules AH qui revient à les remplacer par A^- et Na^+ , ce qui augmente G .

Les courbes expérimentales sont bien connues. Le recours à la micro-informatique va nous permettre de montrer la qualité du modèle et de préciser les zones de pK_a pour lesquelles on peut utiliser les schémas simples décrits précédemment.

III. TRACE DES COURBES DE DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE A L'AIDE D'UN MICRO-ORDINATEUR.

1. Construction du programme.

Demandons à notre micro-ordinateur de nous aider à résoudre le problème suivant :

Nous partons d'une solution d'un acide AH^n de concentration 10^{-1} mol.l⁻¹. L'acide peut être un cation (comme NH_4^+ ou les ions des acides aminés) ou un anion ($H_2PO_4^-$, HCO_3^- ...); n est donc positif, nul ou négatif. Si l'acide est un ion, il sera associé à un ion spectateur Cl^- ou Na^+ par exemple.

Nous entrons en mémoire :

* données sur l'acide AH^n :

— n ,

— son pK_a ,

— sa conductivité équivalente Λ_a ;

* donnée sur le spectateur associé :

— sa conductivité équivalente Λ_s .

Si l'acide est une molécule : $n = 0$, $\Lambda_a = 0$, $\Lambda_s = 0$.

Supposons que nous ajoutons $x \cdot 10^{-2}$ moles de soude sans augmentation de volume.

Nous souhaitons que le micro-ordinateur sorte la courbe : $\lambda = f(x)$.

Voici les équations qui permettent de résoudre le problème :

$$[OH^-][H_3O^+] = K_e = 10^{-14}$$

$$\frac{[H_3O^+][A^{n-1}]}{[AH^n]} = K_a$$

} équilibres ioniques.

$$\left. \begin{aligned} [\text{Na}^+] &= x \cdot 10^{-2} \\ [\text{Spectateur}] &= |n| \cdot 10^{-1} \\ [\text{AH}^n] + [\text{A}^{n-1}] &= 10^{-1} \end{aligned} \right\} \text{équations de conservation.}$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + n[\text{AH}^n] + (n-1)[\text{A}^{n-1}] = [\text{OH}^-] + n \cdot 10^{-1}.$$

Equation de neutralité électrique, valable quel que soit n .

Posé ainsi, le système a une solution unique mais par exemple, si on essaie de trouver l'équation qui donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$, on voit qu'elle est de degré 3.

$$x \cdot 10^{-2} + h = \frac{10^{-14}}{h} + \frac{10^{-1}}{1 + h/K_a}.$$

Les ordinateurs savent tout faire et sont en particulier capables de trouver h pour tout x mais le calcul est un peu lent avec le matériel dont je dispose. J'ai préféré allonger le programme mais diminuer le temps de calcul.

Pour cela, souvenons-nous des résultats bien connus :

- Si $\text{pH} > 6$ bien que H_3O^+ soit l'ion le plus mobile, sa contribution dans λ sera négligeable.
- Si $\text{pH} < 8$ bien que OH^- soit très mobile, il n'interviendra pas.
- Si $6 < \text{pH} < 8$, on peut négliger les deux ions.

Ces approximations amènent l'équation au degré 2, au pire.

La deuxième étape du programme consiste à calculer x_1 correspondant à $\text{pH} = 6$ et x_2 correspondant à $\text{pH} = 8$ grâce à l'équation exacte citée précédemment.

Suivant la valeur de x , le programme appelle l'un des sous-programmes suivants :

a) $x < x_1$, $\text{pH} < 6$:

— calcul de h par : $x \cdot 10^{-2} + h = 10^{-1}/(1 + h/K_a)$

— calcul de $[\text{A}^{n-1}] = h + x \cdot 10^{-2}$

$$[\text{AH}^n] = 10^{-1} - x \cdot 10^{-2} - h$$

$$[\text{OH}^-] = \text{Oh} = 0 \quad \text{négligeable.}$$

b) $x_1 < x < x_2$, $6 < \text{pH} < 8$:

— calcul de $[\text{A}^{n-1}] = [\text{Na}^+] = x \cdot 10^{-2}$

$$[\text{AH}^n] = 10^{-1} - x \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 0 \quad \text{négligeables.}$$

c) $x_2 < x$, $\text{pH} > 8$:

$$\text{— calcul de } [\text{OH}^-] = Oh \text{ par } x \cdot 10^{-2} = \dots \\ \dots Oh + 10^{-1}/(1 + K_b/Oh)$$

$$\text{— calcul de } [\text{A}^{n-1}] = x \cdot 10^{-2} - Oh \\ [\text{AH}^n] = 10^{-1} - x \cdot 10^{-2} + Oh \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \quad \text{négligeable.}$$

Le micro-ordinateur calcule enfin la conductivité :

$$\lambda = \mathfrak{F} \cdot \sum c_i \cdot z_i \cdot u_i$$

$$\lambda = h \cdot \Lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + Oh \cdot \Lambda(\text{OH}^-) + |n-1| [\text{A}^{n-1}] \Lambda(\text{A}^{n-1}) + \dots \\ \dots |n| [\text{AH}^n] \Lambda(\text{AH}^n) + |n| 10^{-1} \Lambda(\text{spectateur}) + x \cdot 10^{-2} \Lambda(\text{Na}^+).$$

Il affiche le résultat pour chaque x et/ou trace la courbe.

Ce n'était pas mon propos ici, mais il est évident que l'on peut en même temps afficher le pH et tracer la courbe que l'on obtiendrait au pH-mètre.

2. Exemples ; résultats.

Nous nous sommes intéressés (entre autres) à 6 acides moléculaires dont les données utiles sont rassemblées dans le tableau suivant :

	pK_a	Λ_∞ (base) S. cm ²
HCl	-7 (*)	76,3
HNO ₃	-1,4 (*)	71,4
CH ₃ COOH	4,76	40,9
ClCH ₂ COOH	2,86	39,8
Cl ₂ CHCOOH	1,30	38,0
Cl ₃ CCOOH	0,70 (*)	35,0

(*) Valeurs mesurées dans un solvant plus acide que l'eau. Le pK_a dans l'eau étant alors une extrapolation. Voir « les solvants non aqueux » par B. TRÉMILLON, P.U.F.

Voici les courbes données par l'ordinateur.

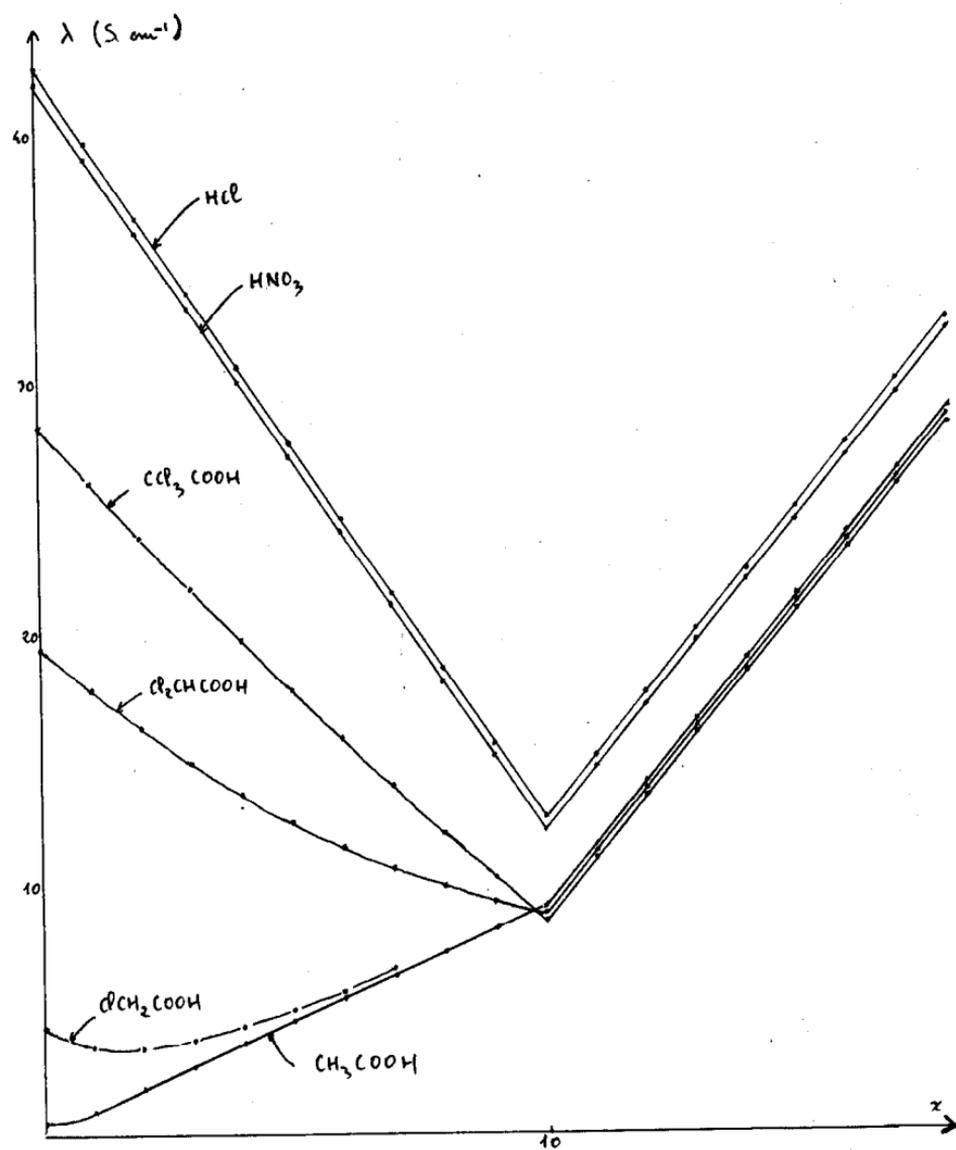


Fig. 5

3. Commentaires.

Après l'équivalence, $x = 10$, les 6 droites sont bien parallèles ; la seule différence vient de leur ordonnée à l'origine, d'autant plus grande que la mobilité de l'anion A^- est plus grande.

Avant l'équivalence :

- les acides forts HCl et HNO_3 donnent bien deux droites parallèles ; la différence vient du fait que Cl^- est légèrement plus mobile que NO_3^- ; on est bien dans le cas simple prévu ;
- l'acide acétique suit bien le modèle prévu pour les acides faibles. Remarquez cependant que pour x très petit, les points s'écartent légèrement de la droite prévue ; ceci est dû à la présence de quelques ions H_3O^+ ;
- les trois acides chloracétiques donnent des courbes intermédiaires.

On peut donc dire que tous les acides de $pK_a > 4$ sont décrits par le cas simple acide faible. On retrouve le même résultat qu'en pH-métrie ; ce sont les acides qui ont un domaine d'Henderson et pour lesquels on mesure le pK_a par le pH à demi-équivalence.

Entre $pK_a = 0$ et $pK_a = 4$, on a des courbes intermédiaires mais le point d'équivalence est toujours net. On sait qu'en pH-métrie, on obtiendrait des courbes qui semblent être des courbes de neutralisation d'un acide fort ; il n'y a pas de point d'inflexion. Le pH à demi-équivalence n'est pas tout à fait égal au pK_a .
