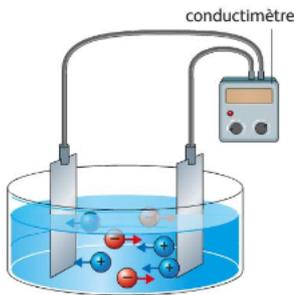


Chapitre 4 : Conductimétrie

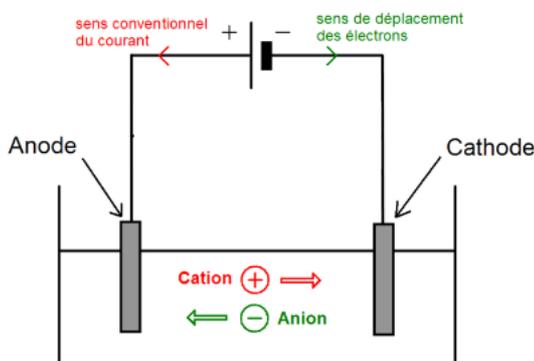
1. Le conductimètre



La conductivité est une grandeur physique qui caractérise l'**aptitude d'une substance à conduire le courant**. La conductimétrie est la mesure de cette grandeur physique.

► L'appareil permettant de mesurer la conductivité d'une solution s'appelle un **conductimètre**.

2. Les solutions conductrices



Les solutions ioniques conduisent le courant électrique. Le passage du courant dans la solution est dû à la circulation des ions :

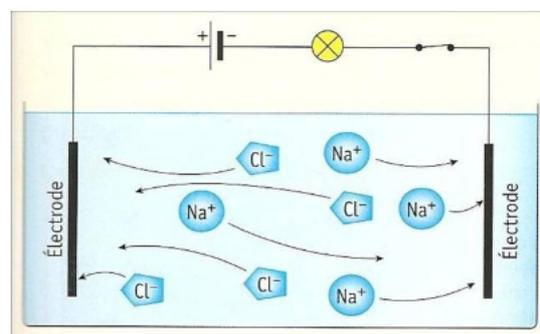
- Les **cations**, chargés positivement, circulent de la borne \oplus du générateur vers la borne \ominus (dans le sens conventionnel du courant) ;
- Les **anions**, chargés négativement, circulent de la borne \ominus du générateur vers la borne \oplus (dans le sens inverse du sens conventionnel du courant).

L'électrode vers laquelle se dirigent les cations est donc appelée « **cathode** », et celle vers laquelle se dirigent les anions est appelée « **anode** ».

A RETENIR :

- Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions : en l'absence d'ion, elle est isolante ;
- Dans une solution électrolytique, les anions et les cations dissous constituent des porteurs de charge mobiles et permettent ainsi à la solution de conduire le courant électrique.

Exemple : Solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$)



3. Conductance d'une solution ionique

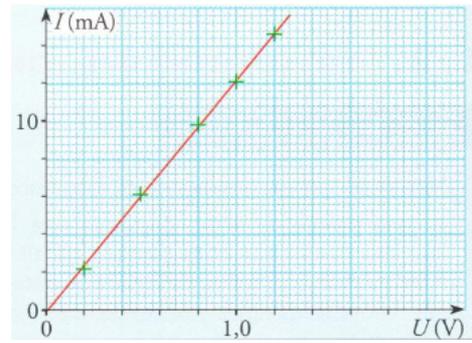
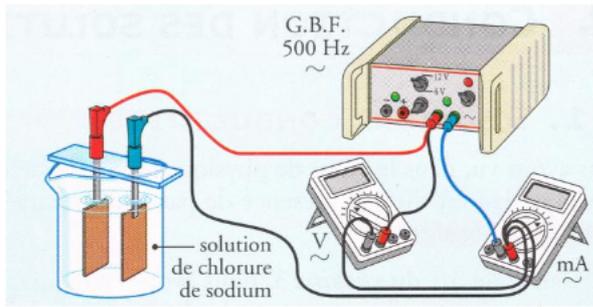
3.1. Définition



Une cellule de conductimétrie (ci-contre) est constituée de deux plaques (les **électrodes**) identiques et parallèles, reliées à un générateur de tension alternative (pour éviter l'altération des électrodes et leur polarisation).

Lorsqu'on plonge une cellule de conductimétrie dans une solution conductrice et que l'on fait varier la tension U à ses bornes en mesurant l'intensité I du courant qui la traverse, on constate la proportionnalité entre U et I : la portion de solution comprise entre les plaques se comporte comme un conducteur ohmique.

Montage expérimental :



► Si on réalise l'expérience dessinée ci-dessus (à gauche), on constate que la variation de la tension en fonction de l'intensité obéit à la loi d'Ohm (graphique de droite).

La loi d'Ohm s'écrit alors : $U = R \times I$

R = résistance de la portion de solution (en Ω)
U = tension entre les plaques (en V)
I = intensité du courant (en A)

Mais en conductimétrie, on préfère mesurer la conductance G de la solution, définie par :

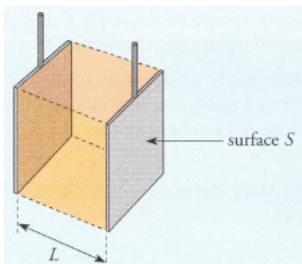
$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$	U = tension (en V)
	I = intensité (en A)
	G = conductance (en siemens)

À RETENIR :

Pour la portion de solution ionique délimitée par les deux électrodes (plaques) métalliques, la tension appliquée et l'intensité qui traverse la portion de solution sont reliées par la loi d'Ohm :

$$U = R \times I \Leftrightarrow I = \frac{U}{R} = G \times U \quad (\text{avec } G = \frac{1}{R})$$

Définition :



On appelle **conductance** de la portion de solution comprise entre les électrodes, l'inverse de la résistance. Elle se note G et s'exprime en siemens (symbole : S) :

$G = \frac{1}{R}$	$R = \rho \times \frac{L}{S}$ = résistance (en Ω)
	ρ = résistivité de la portion de solution
	G = conductance (en S)

Remarques :

- La conductance concerne uniquement la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule ;
- En chimie, on préfère étudier la conductance, plutôt que la résistance, car dans certaines conditions, elle est proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution étudiée (application : étalonnage du conductimètre).

3.2. Paramètres influençant la conductance

On constate expérimentalement que la conductance G dépend de la géométrie de la cellule de conductimétrie : elle est proportionnelle à l'aire⁽¹⁾ S des faces des électrodes et inversement proportionnelle à la distance L entre les deux électrodes. Le facteur de proportionnalité est appelé **conductivité de la solution**, se note σ et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole : $S \cdot m^{-1}$) :

¹ La surface correspond à ce que l'on voit d'un objet, l'aire est une mesure de la surface, elle s'exprime en m².

$$G = \sigma \times \frac{S}{L}$$

σ = conductivité de la solution (en $S.m^{-1}$)
 S = aire des faces des électrodes (en m^2)
 L = distance entre les deux électrodes (en m)

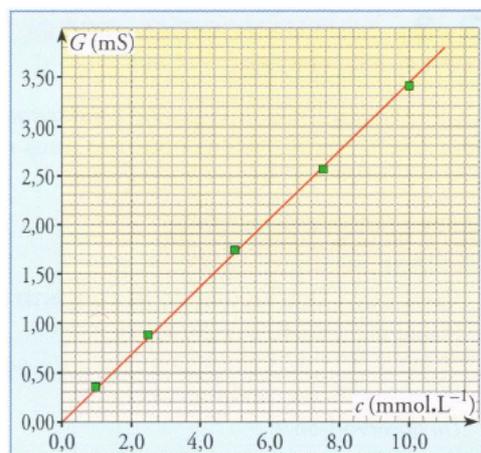
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

On constate également que la conductance G :

- augmente avec la température de la solution : la température est liée à l'agitation des atomes, des molécules ou des ions, elle augmente avec l'agitation. La conduction électrique dépend de la vitesse de déplacement des porteurs de charge et cette vitesse augmente avec la température (agitation thermique). Donc la conduction électrique d'une solution est une fonction croissante de la température ;
- augmente avec la concentration en soluté apporté dans la solution ;
- dépend de la nature des ions présents ;
- dépend de l'état de la surface des électrodes (propre, lisse, ...).

3.3. Mesure d'une concentration

Dans le cas de solutions électrolytiques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant qu'un seul type⁽²⁾ d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration c du soluté apporté :



Courbe d'étalonnage $G = f(c)$
 (pour $c \in [10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}]$)

► Ainsi, en étudiant la variation de la conductance en fonction de la concentration en soluté dans une solution électrolytique, on peut déterminer la concentration inconnue d'un échantillon de cette solution en établissant une courbe d'étalonnage (voir ci-dessus) $G = f(c)$.

À RETENIR :

Pour des solutions peu concentrées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), la conductance G d'une portion de solution ionique est proportionnelle à la concentration molaire en soluté apporté, c :

$$G = k \times c$$

k = constante
 c = concentration molaire du soluté (en mol.m^{-3})

► k est une constante qui dépend des dimensions de la cellule (L et S), de la nature du soluté et de la température.

4. Conductivité d'une solution ionique

4.1. Définition

Définition :

La **conductivité** d'une solution ionique est proportionnelle à la conductance de la solution. Elle se note σ et s'exprime en siemens par mètre (*symbole* : $S.m^{-1}$) :

$$\sigma = \frac{L}{S} \times G = k \times G$$

$k = \frac{L}{S}$ = constante de cellule (en m^{-1})
 σ = conductivité de la solution (en $S.m^{-1}$)

² Même formule chimique

4.2. Conductivité molaire ionique

On a vu précédemment (§3.3) que la conductance G d'une solution est proportionnelle à la concentration : $G = K \times c$

On sait également que la conductance et la conductivité sont reliées par la relation : $\sigma = k \times G$

⇒ On en déduit donc que la conductivité σ est proportionnelle à la concentration c en soluté (k dépend des caractéristiques géométriques de la cellule).

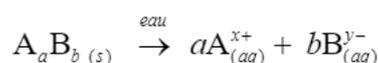
À RETENIR :

Pour une solution ionique peu concentrée, la conductivité σ de la solution est proportionnelle à la concentration. Le rapport de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire** du soluté, elle se note Λ et s'exprime en siemens.mètre carré par mole (symbole : $S.m^2.mol^{-1}$) :

$$\boxed{\sigma = \Lambda \times c} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda = \text{conductivité molaire du soluté (en } S.m^2.mol^{-1}) \\ c = \text{concentration molaire du soluté (en } mol.m^{-3}) \\ \sigma = \text{conductivité de la solution (en } S.m^{-1}) \end{array} \right.$$

Remarque : les unités de σ (en $S.m^{-1}$) et de Λ ($S.m^2.mol^{-1}$) imposent que les concentrations soient exprimées en $mol.m^{-3}$ et non en $mol.L^{-1}$.

On montre que la conductivité molaire Λ (*lambda majuscule*) d'un électrolyte en solution diluée résulte de la somme de deux termes (indépendants l'un de l'autre), chacun d'eux correspond à la contribution de l'un des ions à la conductivité de la solution. Ainsi, on peut mettre la conductivité molaire d'un soluté A_aB_b sous la forme :



$$\Lambda_{A_aB_b} = a\lambda_{A^{x+}} + b\lambda_{B^{y-}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{A^{x+}} = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } A^{x+} \text{ (en } S.m^2.mol^{-1}) \\ \lambda_{B^{y-}} = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } B^{y-} \text{ (en } S.m^2.mol^{-1}) \end{array} \right.$$

Remarques :

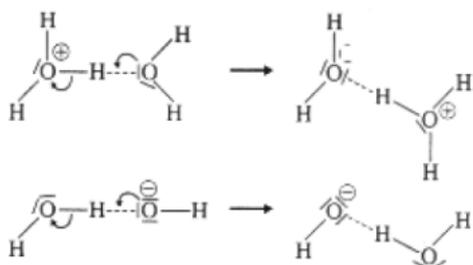
- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité, **il faut donc tenir compte de tous les ions présents en solution (même les ions spectateurs)** ;
- La conductivité molaire ionique λ_i ($\lambda_{A^{x+}}$ ou $\lambda_{B^{y-}}$) est souvent donnée dans des tables :

Tableau des conductivités (à 25°C) molaires ioniques de quelques ions monochargés :

Nom	Oxonium	Potassium	Sodium	Ammonium	Argent	Hydroxyde	Bromure
Symbole	H_3O^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ag^+	HO^-	Br^-
λ_i (en $S.m^2.mol^{-1}$)	$349,8 \times 10^{-4}$	$73,5 \times 10^{-4}$	$50,1 \times 10^{-4}$	$73,5 \times 10^{-4}$	$61,9 \times 10^{-4}$	$198,6 \times 10^{-4}$	$78,1 \times 10^{-4}$

Nom	Iodure	Chlorure	Nitrate	Éthanoate	Sulfate	Calcium
Symbole	I^-	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}
λ_i (en $S.m^2.mol^{-1}$)	$76,8 \times 10^{-4}$	$76,3 \times 10^{-4}$	$71,4 \times 10^{-4}$	$40,9 \times 10^{-4}$	160×10^{-4}	119×10^{-4}

- À concentration très faible (solution très diluée, λ_i est notée λ_i^0 et représente la **conductivité molaire ionique limite**. Il convient de préciser la température et le solvant ;
- La conductivité des ions H_3O^+ (ion oxonium) et HO^- (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans (pratiquement) transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

Chaque ion est mis en mouvement par la force induite par la tension entre les deux électrodes (champ électrique) et plus la surface des électrodes est grande est plus le nombre d'ions soumis à cette force est grand donc la conductivité augmente, ils « véhiculent donc plus de courant ».

Remarque : un conductimètre mesure une conductance qui après étalonnage affiche la conductivité (on « ramène » la constante de cellule à 1).

4.3. Formule de Kohlrausch

Définition :

Soit une solution ionique quelconque contenant n ions monovalents (une seule charge) différents notés X_i , de concentrations $[X_i]$ et de conductivités molaires ioniques λ_i (données dans des tables). Alors la conductivité de la solution ionique, notée σ , s'exprime en siemens par mètre (symbole : $S.m^{-1}$) et à pour expression (à T donnée) :

(Formule ou loi de Kohlrausch)
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times [X_i]$$

$$\left[\begin{array}{l} [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } i \text{ (en mol.m}^{-3}\text{)} \\ \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique (en S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Autre formulation :

Pour une solution ionique diluée contenant les ions A^+ (cation) et les anions B^- (anion) dont les concentrations sont notées $[A^+]$ et $[B^-]$, la conductivité σ de la solution peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{A^+} \times [A^+] + \lambda_{B^-} \times [B^-] \quad (\lambda_{A^+} \text{ et } \lambda_{B^-} \text{ sont les conductivités molaires ioniques des ions } A^+ \text{ et } B^-)$$

Exemple :

	$A_a B_b (s)$	$\xrightarrow{\text{eau}}$	$a A_{(aq)}^{x-}$	+	$b B_{(aq)}^{y+}$
État initial	C		~ 0		~ 0
État final	~ 0		aC		bC

Conductivité de la solution : $\sigma = \lambda_{A^{x-}} [A^{x-}] + \lambda_{B^{y+}} [B^{y+}] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{HO^-} [HO^-] \Rightarrow \sigma \cong \lambda_{A^{x-}} [A^{x-}] + \lambda_{B^{y+}} [B^{y+}]$

$$\Rightarrow \sigma \cong \lambda_{A^{x-}} \times a \times C + \lambda_{B^{y+}} \times b \times C$$

Exercice n°1 : Quelle est la conductivité d'une solution de chlorure de sodium ($Na_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$) en fonction de la concentration c de la solution ?

Réponse :

La conductivité de la solution s'écrit : $\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$

L'équation de la réaction de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau s'écrit : $NaCl_{(s)} \rightarrow Na_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$

$$\Rightarrow \sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c \quad ([Na^+] = [Cl^-] = c \text{ d'après l'équation de la réaction de dissolution})$$

Exercice n°2 : Montrer que la conductivité d'une solution de chlorure de zinc ($Zn_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$) de concentration c , à une température donnée, est proportionnelle à c .

Réponse : $\sigma = \lambda_{Zn^{2+}} \times [Zn^{2+}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$

	$ZnCl_2 (s)$	$\xrightarrow{\text{eau}}$	$Zn_{(aq)}^{2+}$	+	$2 Cl_{(aq)}^-$
État initial	c		~ 0		~ 0
État final	~ 0		c		$2c$

$$\Rightarrow [Zn^{2+}] = c \text{ et } [Cl^-] = 2 \times c \Rightarrow \sigma = \lambda_{Zn^{2+}} \times c + \lambda_{Cl^-} \times 2c \Leftrightarrow \sigma = (\lambda_{Zn^{2+}} + 2\lambda_{Cl^-}) \times c = \Lambda_{ZnCl_2} \times c$$