

Conductimétrie des électrolytes

I- Conductance d'une solution ionique

1- Rappel

Un courant circule dans une solution qui contient des ions. On appelle ces solutions des solutions électrolytiques ou électrolyte.

2- Courant dans une solution

-Observation :

- Au niveau de l'électrode reliée à la borne positive, on observe une coloration violette.
- Au niveau de la borne reliée à la borne négative, on observe une coloration bleue.

-Interprétation :

- Les ions permanganates, MnO_4^- de couleur violette, se dirigent vers l'électrode positive, appelé anode. Les ions MnO_4^- sont des anions.
- Les ions cuivres II, Cu^{2+} de couleur bleue, se dirigent vers l'électrode négative, appelé cathode. Les ions Cu^{2+} sont des cations.

•

-Conclusion :

- Les ions, MnO_4^- et Cu^{2+} subissent une double migration.
- Il en est de même pour les ions K^+ et SO_4^{2-} incolores.



Le passage du courant électrique dans une solution résulte d'une double migration des anions et des cations se des anions se déplacent en sens inverse.

II- Résistance et conductance d'une solution

1- Définition :

Une solution ionique peut se comporter comme un conducteur ohmique. Elle possède une certaine résistance. Elle répond à la loi d'Ohm.

$$U = R.I$$

La conductance est donnée par l'inverse de cette résistance :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \rightarrow \begin{cases} G : \text{Conductance mesurée en siemens (S)} \\ I : \text{est l'intensité du courant en Ampère (A)} \\ U : \text{Tention entre les électrodes en volt (V)} \end{cases}$$

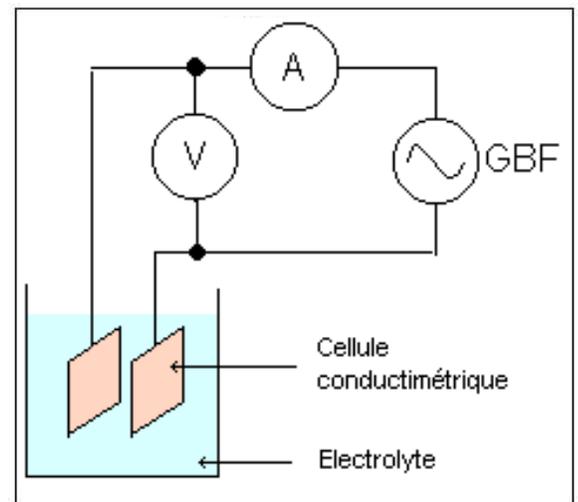
Remarque :

- ✓ On utilise généralement des sous multiples de siemens (mS ou μS).
- ✓ Pour les mesures de conductance, on utilise du courant alternatif.
- ✓ Exemple :
- ✓ On utilisant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration $c = 5.10^{-3} \text{ mol/L}$.
- ✓ Les mesures donnent : $I = 1,08mA$ et $U = 1V$
- ✓ La conductance est $G = \frac{I}{U} = \frac{1,08}{1} = 1,08 \text{ mS}$

2- Conductance d'une portion de solution

- La cellule conductimétrie

La cellule de mesure de conductance est constituée de deux plaques métalliques planes, de même surface S , parallèles, disposées l'une en face de l'autre et séparées par une distance L . Si on plonge les électrodes de la cellule dans une solution électrolytique, on peut mesurer la conductance G .

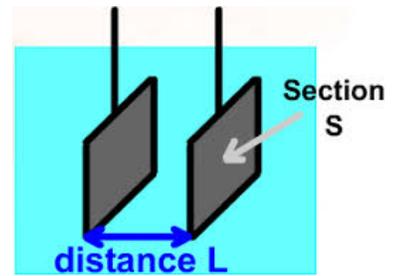


III- Facteurs influençant la conductance

1- Influence des caractéristiques géométriques de la cellule

Pour une solution donnée, la conductance G augmente quand :

- La surface S d'une électrode augmente.
- La distance L entre les électrodes diminue.



Conclusion : La conductance est proportionnelle à la surface S des électrodes et inversement proportionnelle à la distance L qui les séparent.

2- Influence des caractéristiques de la solution

La concentration : La conductance de la solution augmente avec sa concentration molaire.

Nature de l'électrolyte : La conductance d'une solution dépend de la nature du soluté, c'est-à-dire des ions présents dans la solution.

La température : La conductance d'une solution augmente avec sa température.

3- Courbe d'étalonnage $G = f(C)$

A la même température la mesure de conductance pour des solutions de chlorure de sodium de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de la conductance en fonction de la concentration.

La courbe $G = f(C)$ est appelée courbe d'étalonnage

Le tableau suivant fournit la conductance des différentes solutions :

| Solution | S_1 | | S_2 | | S_3 | | S_4 | | S_5 | | S_7 |
|--------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| $C \text{ mmol/L}$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| $G \text{ (mS)}$ | 0.87 | 1.75 | 2.61 | 3.50 | 4.36 | 5.23 | 6.11 | 7.00 | 7.87 | 8.73 | |

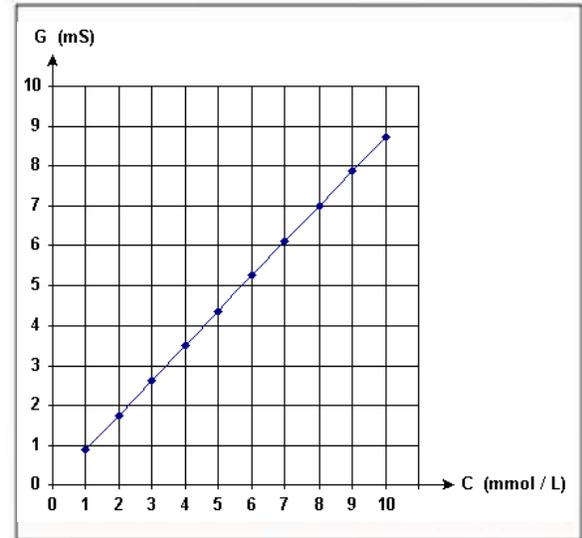
Tracer la courbe $G = f(C)$. Conclure. Echelle : $1\text{cm} \leftrightarrow 2 \text{ mmol/L}$ et $1\text{cm} \leftrightarrow 2 \text{ mS}$

Conclusion : la conductance G est proportionnelle à la concentration de la solution C :

On est en présence d'une fonction linéaire son équation s'écrit :

$$G = k.C$$

La courbe $G = f(C)$ permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de même soluté, en mesurant sa conductance.



Remarque :

Pour des solutions diluées, $C < 10^{-2} \text{ mol/L}$, la conductance est proportionnelle à la concentration molaire C en soluté. On écrit : $G = k.C$

k : dépend des caractéristiques de la cellule et de la nature du soluté.

IV- La conductivité d'une solution électrolytique

1- Relation entre la conductance et la conductivité

La conductance G d'une solution électrolytique est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$.

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L} \begin{cases} G: \text{la conductance en siemens (S)} \\ \sigma: \text{la conductivité de la solution en (S.m}^{-1}\text{)} \\ S: \text{surface des électrodes en (m}^2\text{)} \\ L: \text{distance séparant les deux électrodes en (m)} \end{cases}$$

Le coefficient de proportionnalité σ représente la conductivité de la solution.

La grandeur σ est liée à la nature et la concentration des ions présents dans la solution.

Remarque :

La conductance peut s'exprimer en : $G = \sigma.k$ avec $k = \frac{S}{L}$

La constante k s'appelle la constante de la cellule son unité est (m).

2- Conductivité d'une solution diluée

Pour une solution ionique peu concentrée, la conductivité σ de la solution est proportionnelle à sa concentration.

Le facteur de proportionnalité entre σ et C est appelé conductivité molaire du soluté, généralement noté Λ .

$$\sigma = \Lambda \cdot C$$

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \begin{cases} \sigma : \text{conductivité de la solution en } S \cdot m^{-1} \\ \Lambda : \text{conductivité molaire du soluté en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ C : \text{concentration molaire en } mol \cdot m^{-3} \end{cases}$$

3- Conductivité molaire ionique

Pour une solution diluée contenant des ions $M_{(aq)}^+$ et $X_{(aq)}^-$ dont les concentrations sont notées $[M^+]$ et $[X^-]$, la conductivité peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{M^+} \cdot [M^+] + \lambda_{X^-} \cdot [X^-]$$

Les grandeurs λ_{M^+} et λ_{X^-} sont les conductivités molaires des ions $M_{(aq)}^+$ et $X_{(aq)}^-$, elles se mesurent comme Λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

La conductivité molaire ionique d'un ion dépend de sa nature et de la température de la solution.

Plus généralement la conductivité σ d'une solution ionique contenant plusieurs ions est :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

Conductivité molaire ionique (S.m².mol⁻¹)
Conductivité (S.m⁻¹)
concentration (mol.m⁻³)

Conductivités molaires de quelques ions :

Les valeurs de conductivité molaire ionique des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- sont plus élevées que celle des autres ions, donc leur présence dans une solution assure à celle-ci une conductivité importante.

$$\lambda_{H_3O^+} = 35 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$
$$\lambda_{HO^-} = 19,9 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

Application 1 :

Déterminons, à 25°C, la conductivité σ d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) de concentration : $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

On donne : $\lambda_{Na^+} = 5,0 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{Cl^-} = 7,6 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Exprimons la concentration avec les unités internationales :

$$1 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

$$[Na^+] = [Cl^-] = c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 20 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

La conductivité de la solution d'acide chlorhydrique est :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot c$$

$$\sigma = (5,0 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-3}) \times 20 = 0,25 \text{ S} \cdot m^{-1}$$