

DOC 06

Conductimétrie

- La conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices des solutions électrolytiques

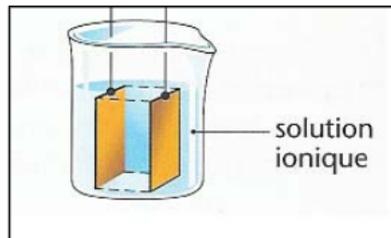
Conductance d'une solution ionique

La cellule conductimétrique

- La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques métalliques planes et parallèles plongeant entièrement dans une solution ionique.

On appelle :

- **S** : la surface des plaques
- **L** : la distance séparant les deux plaques



- La cellule permet de mesurer la conduction d'une solution électrolytique. Cette conduction est assurée par les porteurs de charge que sont les ions en solution.

Rappel

Le courant électrique est un mouvement d'ensemble de porteurs de charges électriques :

- Dans un métal, les porteurs de charges électriques sont des électrons libres
- Dans une solution électrolytique, les porteurs de charges électriques sont des ions, les cations se déplaçant dans le sens conventionnel du courant, les anions circulant dans le sens inverse.

Résistance et conductance

- La résistance électrique **R** (ohms Ω) d'un conducteur est une grandeur utilisée en électricité :

→ La résistance donne la capacité d'un conducteur à s'opposer au passage du courant

- La conductance électrique **G** (siemens **S**) d'une solution conductrice est une grandeur utilisée en chimie :

→ La conductance donne la capacité de la solution à laisser passer le courant

↪ Plus la résistance d'un conducteur est grande, plus sa conductance est petite (et inversement)

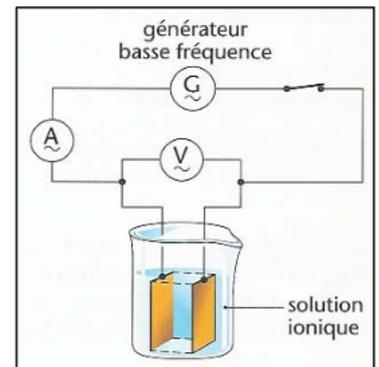
↪ La conductance électrique est l'opposée de la résistance électrique

$$G = \frac{1}{R}$$

Détermination expérimentale

- Il est possible de mesurer la **résistance électrique "R"** de la colonne de liquide située entre les deux plaques.

- Pour cela on doit relier les plaques à un générateur et mesurer l'intensité "**I**" du courant et la tension "**U**" aux bornes du conducteur.



Remarque :

Si on applique une tension électrique continue à une portion de solution électrolytique, des transformations chimiques sont susceptibles de se produire au niveau des électrodes.

Cela peut se manifester par un dégagement gazeux, la formation d'un composé solide sur une électrode, une électrode qui se désagrège ou encore la formation d'ions en solution.

Ce phénomène, nommé électrolyse, a donc une influence sur l'intensité et sur la tension électrique mesurée au cours du temps. Il est impossible d'effectuer une mesure fiable de la conductance dans ces conditions.

En régime alternatif sinusoïdal, le phénomène d'électrolyse disparaît, il est alors possible d'effectuer des mesures fiables d'intensités et de tension électriques.

D'après la loi d'ohm $U = R \times I$

$$\Rightarrow R = \frac{U}{I} \text{ et } G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Remarque :

L'utilisation de la loi d'ohm, étudiée en collège en régime continu ($U = R.I$ ou $I = G.U$) reste valable en régime alternatif avec les valeurs des tensions et intensité efficaces lues sur le multimètre ($U_{\text{eff}} = R.I_{\text{eff}}$ ou $I_{\text{eff}} = G.U_{\text{eff}}$)

Paramètres d'influence sur la conductance

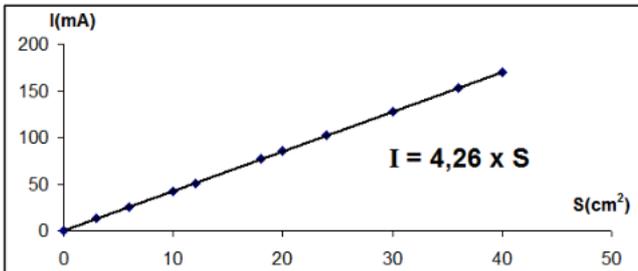
• Etudions les paramètres qui peuvent faire varier la conductance de la solution

Remarque :

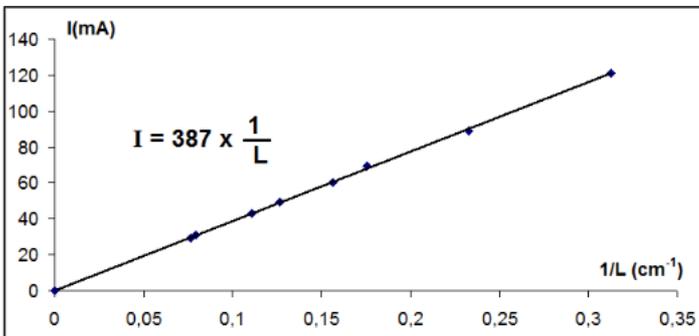
Pour établir l'influence d'un paramètre sur une grandeur physique on ne doit modifier qu'un paramètre à la fois.

◆ **Influence de la géométrie de la cellule**

Courbe représentant la valeur de l'intensité du courant pour plusieurs valeurs de la surface des électrodes (aucun autre paramètre ne change)



Courbe représentant la valeur de l'intensité du courant pour plusieurs valeurs de distance entre les électrodes (aucun autre paramètre ne change)



• D'après les courbes précédentes, on constate que :

- l'intensité est proportionnelle à S
- l'intensité est inversement proportionnelle à L

• Comment peut-on expliquer cela ?

Plus la surface immergée S des électrodes est grande :

- plus il y a d'ions susceptibles de passer d'une électrode à l'autre pour assurer le passage du courant électrique
- plus l'intensité du courant est grande.

Plus la distance "L" séparant les électrodes est grande :

- moins il y a d'ions capables de parcourir cette distance, car ils sont freinés par les entités chimiques présentes dans la solution
- moins l'intensité est grande

⇒ Donc d'après la relation $G = \frac{I}{U}$, G est également proportionnelle à S et inversement proportionnelle à L

► ► La conductance d'une portion d'une solution ionique est :

- proportionnelle à la surface des électrodes de la cellule conductimétrique.
- inversement proportionnelle à la distance qui sépare les deux électrodes

◆ **Nature du soluté**

Tous les ions ne se déplacent pas de la même façon ; suivant leur charge, leur masse, leur taille, ils se déplacent plus ou moins vite

► ► La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions se trouvant dans la solution

◆ **Concentration en soluté apporté**

Plus la concentration de la solution est élevée, plus il y a de porteurs de charges susceptibles de se déplacer

► ► La conductivité d'une solution est d'autant plus grande que la concentration des ions dans la solution est importante

◆ Influence de la température

Plus la température de la solution est élevée et plus les ions se déplacent rapidement

► ► La conductivité d'une solution augmente lorsque la température de la solution augmente

Valeur de la conductance

$$G = \frac{S}{L} \times \sum \lambda_i [X_{i(aq)}]$$

- G est proportionnelle à S
- G est inversement proportionnelle à L
- λ_i est une constante qui dépend de la nature des ions et de la température
- $[X_{i(aq)}]$ est la concentration des ions

Posons : $k = \frac{S}{L}$ et $\sigma = \sum \lambda_i [X_{i(aq)}]$

► ► La conductance d'une solution électrolytique se met sous la forme:
 $G = k \times \sigma$

G (S) : conductance de la solution

k (m) : constante de cellule

σ (S.m⁻¹) : conductivité de la solution

Conductivité d'une solution ionique

► ► La conductivité σ d'une solution contenant des ions X_i s'écrit

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_{i(aq)}]$$

λ_i (S.m².mol⁻¹)

conductivité molaire ionique de l'ion X_i

$[X_i]$ (mol.m⁻³)

concentration molaire effective de l'ion X_i

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

Exemples

Une solution S_1 de sulfate de fer III et une solution S_2 de chlorure de cuivre ont une concentration molaire en soluté apporté valant $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

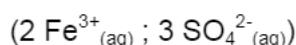
↳ Calculer la conductivité de chacune de ses solutions à 25°C ; quelle est la solution la plus conductrice ?

$$C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 2,5 \text{ mol.m}^{-3}$$

Conductivités molaires ioniques en S.m².mol⁻¹

Fe ³⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
20,40.10 ⁻³	10,72.10 ⁻³	16,00.10 ⁻³	7,63.10 ⁻³

Solution de sulfate de fer 3 :



$$[SO_4^{2-}] = 3 \times C$$

$$[Fe^{3+}] = 2 \times C$$

$$\sigma = \lambda_{SO_4^{2-}} \times [SO_4^{2-}] + \lambda_{Fe^{3+}} \times [Fe^{3+}]$$

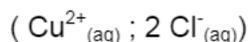
$$\sigma = \lambda_{SO_4^{2-}} \times 3 \times C + \lambda_{Fe^{3+}} \times 2 \times C$$

$$\sigma = C \times (3\lambda_{SO_4^{2-}} + 2\lambda_{Fe^{3+}})$$

$$\sigma = 2,5 \times (3 \times 16 \cdot 10^{-3} + 2 \times 20,4 \cdot 10^{-3})$$

$$\sigma = 0,22 \text{ S.m}^{-1}$$

Solution de chlorure de cuivre :



$$[Cu^{2+}] = C$$

$$[Cl^-] = 2 \times C$$

$$\sigma = \lambda_{Cu^{2+}} \times [Cu^{2+}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$$

$$\sigma = \lambda_{Cu^{2+}} \times C + \lambda_{Cl^-} \times 2 \times C$$

$$\sigma = C \times (\lambda_{Cu^{2+}} + 2\lambda_{Cl^-})$$

$$\sigma = 2,5 \times (10,72 \cdot 10^{-3} + 2 \times 7,63 \cdot 10^{-3})$$

$$\sigma = 0,065 \text{ S.m}^{-1}$$

↳ La solution de sulfate de fer 3 est donc plus conductrice que la solution de chlorure de fer 3