

Conductimétrie

I) CONDUCTANCE D'UNE SOLUTION IONIQUE

1) Définition:

La conductance G d'une colonne de liquide est l'inverse de sa résistance R . Elle se mesure en siemens S :

$$G = \frac{1}{R} \quad (R \text{ s'exprime en ohm } \Omega)$$

La loi d'Ohm appliquée à la colonne de liquide permet d'écrire $U=RI$. On en déduit que:

$$G = \frac{I}{U}$$

avec

G = conductance en siemens (S)

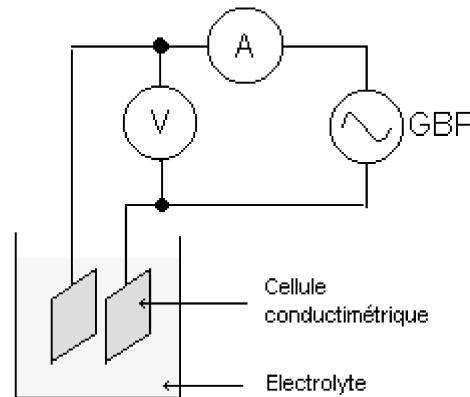
I = intensité du courant en

ampère (A)

2) Mesure de la conductance

D'après ce qui précède mesurer une conductance revient à mesurer une tension et une intensité. Cela peut se faire à l'aide:

✧ du dispositif suivant:



La tension est alternative car en cas de tension continue, l'intensité I est modifiée car il y a polarisation des électrodes c'est-à-dire qu'il y a accumulation des anions sur une électrode et des cations sur l'autre électrode.

✧ d'un conductimètre vendu dans le commerce et équivalent au montage précédent.

3) Facteurs influençant la conductance:

a) Facteurs dépendant de la cellule conductimétrique :

✧ la surface immergée des électrodes:

La conductance est d'autant plus grande que la surface immergée S des électrodes est grande

✧ la distance entre les électrodes:

La conductance est d'autant plus grande que la distance L entre les électrodes est petite

b) Facteurs dépendant de la solution électrolytique:

✧ la concentration de la solution:

Plus la concentration est élevée, plus la conductance est grande. Cette proportionnalité n'est valable que pour des concentrations $C < 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

✧ la nature des ions en solutions.

✧ la température:

Conductimétrie

Plus la température de la solution est élevée, plus l'agitation thermique est élevée et plus les ions peuvent se déplacer rapidement: la conductance augmente donc avec la température.
Conductivité, conductivité molaire, et conductivité molaire ionique

4) Conductivité σ : (sigma minuscule)

✧ la conductivité σ d'une solution électrolytique est définie par la relation:

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} G = \text{conductance de la solution (S)} \\ \sigma = \text{conductivité (S.m}^{-1}\text{)} \\ S = \text{surface immergée (m}^2\text{)} \\ L = \text{distance entre les électrodes (m)} \end{array}$$

✧ la conductivité traduit l'aptitude d'une solution à conduire le courant électrique.

✧ elle ne dépend que des caractéristiques de la solution ionique étudiée : concentration, nature des ions et température.

Rmq: dans un conductimètre commercial, S et L ne varie pas et on définit la constante de cellule $k = \frac{S}{L}$ de telle sorte que l'on puisse écrire $G = k \cdot \sigma$.

5) Conductivité molaire ionique λ : (lambda minuscule)

a) Définition :

Le passage du courant est dû à une circulation de cations et d'anions. A concentrations égales, le changement de l'anion ou du cation change la conductance donc la conductivité d'une solution.

Chaque ion apporte sa contribution à la conduction de la solution.

On attribue à chaque ion de la solution, une conductivité molaire ionique λ_{ion} tel que :

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i] \quad \lambda_i \quad \text{conductivité/concentration soit S.m}^2\text{.mol}^{-1}.$$

Conductivité d'une solution contenant les ions X_i . σ en S.m⁻¹
[X_i] en mol.m⁻³

b) Quelques valeurs et utilisation :

✧ Voici la conductivité molaire ionique de quelques ions monochargés, en solution aqueuse à 25°C:

Cations			Anions		
Nom	Symbole	λ^0 (S · m ² · mol ⁻¹)	Nom	Symbole	λ^0 (S · m ² · mol ⁻¹)
oxonium	H ₃ O ⁺ (aq)	349,8 · 10 ⁻⁴	hydroxyde	HO ⁻ (aq)	198,6 · 10 ⁻⁴
potassium	K ⁺ (aq)	73,5 · 10 ⁻⁴	bromure	Br ⁻ (aq)	78,1 · 10 ⁻⁴
sodium	Na ⁺ (aq)	50,1 · 10 ⁻⁴	iodure	I ⁻ (aq)	76,8 · 10 ⁻⁴
ammonium	NH ₄ ⁺ (aq)	73,5 · 10 ⁻⁴	chlorure	Cl ⁻ (aq)	76,3 · 10 ⁻⁴
lithium	Li ⁺ (aq)	38,7 · 10 ⁻⁴	fluorure	F ⁻ (aq)	55,4 · 10 ⁻⁴
césium	Cs ⁺ (aq)	77,3 · 10 ⁻⁴	nitrate	NO ₃ ⁻ (aq)	71,4 · 10 ⁻⁴
rubidium	Rb ⁺ (aq)	77,8 · 10 ⁻⁴	éthanoate	CH ₃ COO ⁻ (aq)	40,9 · 10 ⁻⁴
argent	Ag ⁺ (aq)	61,9 · 10 ⁻⁴	benzoate	C ₆ H ₅ COO ⁻ (aq)	32,3 · 10 ⁻⁴

Ex1 : (K⁺+HO⁻) avec c=0,010 mol.L⁻¹ en soluté apporté.

Calculer la conductivité σ

Correction : $\sigma = \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{HO^-} \times [HO^-]$

KOH → K⁺ + HO⁻

[K⁺]=[HO⁻]=c d'où $\sigma = 0,0074 \times 10 + 0,02 \times 10 = 0,274 \text{ S.m}^{-1}$.

Conductimétrie

Attention $c=0,010 \text{ mol.L}^{-1}=10 \text{ mol.m}^{-3}$

Ex2 : ($2 \text{ Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) avec $c=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté apporté.

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}]$$



$$\sigma = (2 \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) \times c = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

On peut remarquer que si la solution comporte 1 seul type d'anions et un seul type de cation, σ est proportionnel à la concentration de la solution. On peut donc dans ce cas seulement utiliser la méthode d'étalonnage.

c) Propriétés :

- λ_i dépend de la taille de l'ion, pour une même solvation, plus l'ion est petit plus il peut se déplacer librement + λ_i est grand.
- Pour des ions de même taille, moins l'ion est solvaté, plus il peut se déplacer librement + λ_i est grand.
- Plus la température est élevée, plus l'ion se déplace rapidement, + λ_i est grand.
- Plus l'ion est chargé, + il est attiré, + il a de vitesse, + λ_i est grand.

Rmq : il faut retenir que conductivités molaires ioniques des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- sont nettement plus élevées que celles des autres ions.