

Séquence 6

Conductimétrie

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

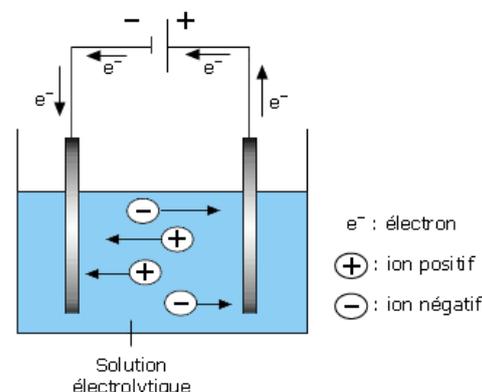
A. Conductance d'une solution ionique

A.1. Résistance et conductance

- 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.



- ▶ ▶ 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 : $G = \frac{1}{R}$

A.2. Détermination expérimentale d'une conductance

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

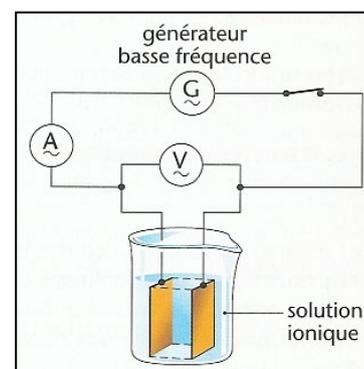
- Il est possible de mesurer la **conductance "G"** de la colonne de liquide située entre les deux plaques.

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.

D'après la loi d'ohm $U = R \times I$ $\Rightarrow R = \frac{U}{I}$ et $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$

Remarque :

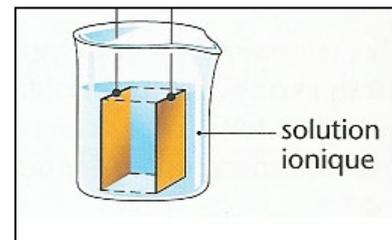
Pour éviter le phénomène d'électrolyse (formation de gaz, de dépôts au niveau des électrodes...) les mesures se réalisent en alternatif en non en continu



A.3. Paramètres d'influence sur la conductance

Influence de la géométrie de la cellule

La géométrie de la cellule (*surfaces des plaques, S , et distance séparant les plaques, L*) a une influence sur la mesure de la conductance



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.

↳ **L'intensité est proportionnelle à S**

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

- plus la durée nécessaire aux ions pour parcourir cette distance est importante. Pendant une même durée Δt , on récupérera moins d'ions et l'intensité du courant baisse.

↳ **L'intensité est inversement proportionnelle à L**

↳ 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 conductance 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, plus la quantité de porteurs de charge récupérés par les électrodes est importante.

- ▶ ▶ **La conductance 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 conductance d'une solution augmente lorsque la température de la solution augmente**

A.4. Expression de la conductance

- ▶ ▶ La conductance d'une solution dépend :
- de la surface S des électrodes
 - de la distance L entre les électrodes
 - de la concentration des ions
 - de la nature des ions
 - de la température de la solution

Expression de la conductance :

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

λ_i est une constante qui dépend de la nature des ions et de la température

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

B. Conductivité d'une solution ionique

▶ ▶ La conductivité σ (S.m⁻¹) d'une solution contenant des ions X_i s'écrit

LOI DE KOHLRAUSCH : $\sigma = \sum \lambda_i [X_{i(aq)}]$

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

Attention à l'unité des concentrations des ions

1 mol.L⁻¹ = 10³ mol.m⁻³

Exemple:

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

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 : (2 Fe³⁺_(aq) ; 3 SO₄²⁻_(aq))

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \times C \quad [\text{Fe}^{3+}] = 2 \times C$$

$$\sigma = \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{Fe}^{3+}} \times [\text{Fe}^{3+}] = \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times 3 \times C + \lambda_{\text{Fe}^{3+}} \times 2 \times C$$

$$\sigma = C \times (3\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} + 2\lambda_{\text{Fe}^{3+}}) = 2,5 \times (3 \times 16,00 \cdot 10^{-3} + 2 \times 20,4 \cdot 10^{-3}) = 0,22 \text{ S.m}^{-1}$$

Solution de chlorure de cuivre : (Cu²⁺_(aq) ; 2 Cl⁻_(aq))

$$[\text{Cu}^{2+}] = C \quad [\text{Cl}^-] = 2 \times C =$$

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

$$\sigma = C \times (\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-}) = 2,5 \times (10,72 \cdot 10^{-3} + 2 \times 7,63 \cdot 10^{-3}) = 0,065 \text{ S.m}^{-1}$$

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