

Conductimétrie



(1) Résistance et conductance

La **résistance électrique R (ohms Ω)** d'un conducteur est une grandeur utilisée en électricité : elle 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 : elle donne la capacité de la solution à laisser passer le courant

$$\text{On a } G = \frac{1}{R}$$

► ► 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 (dépend de la surface des cellules et de leur éloignement)

σ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) : conductivité de la solution (dépend de la température de la solution, de la nature des ions, et de leur concentration)

(2) Conductivité d'une solution

► ► La conductivité σ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) d'une solution contenant des ions X_i s'écrit

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

λ_i ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) : conductivité molaire ionique de l'ion X_i

$[X_i]$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) : concentration molaire effective de l'ion X_i

Attention à l'unité des concentrations des ions

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

Quelques conductivités molaires ioniques à 25°C en $S.m^2.mol^{-1}$

| Cation | λ_i |
|-----------|-----------------|
| H_3O^+ | $34,97.10^{-3}$ |
| Fe^{3+} | $20,40.10^{-3}$ |
| Na^+ | $5,01.10^{-3}$ |
| K^+ | $7,35.10^{-3}$ |
| Ag^+ | $6,19.10^{-3}$ |
| Al^{3+} | $18,30.10^{-3}$ |
| Mg^{2+} | $10,60.10^{-3}$ |
| Ca^{2+} | $11,89.10^{-3}$ |
| Mn^{2+} | $10,70.10^{-3}$ |
| Fe^{2+} | $10,80.10^{-3}$ |
| Cu^{2+} | $10,72.10^{-3}$ |
| Zn^{2+} | $10,56.10^{-3}$ |

| Anion | λ_i |
|-------------|-----------------|
| HO^- | $19,80.10^{-3}$ |
| F^- | $5,54.10^{-3}$ |
| Cl^- | $7,63.10^{-3}$ |
| Br^- | $7,81.10^{-3}$ |
| I^- | $7,68.10^{-3}$ |
| MnO_4^- | $6,13.10^{-3}$ |
| NO_3^- | $7,14.10^{-3}$ |
| SO_4^{2-} | $16,00.10^{-3}$ |
| CO_3^{2-} | $13,86.10^{-3}$ |
| PO_4^{3-} | $20,70.10^{-3}$ |

Exemple:

Une solution **S** de **sulfate de fer III** a une concentration molaire en soluté apporté valant $C = 2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 2,5 \text{ mol.m}^{-3}$

Conductivités molaires ioniques en $S.m^2.mol^{-1}$

| | |
|-----------------|-----------------|
| Fe^{3+} | SO_4^{2-} |
| $20,40.10^{-3}$ | $16,00.10^{-3}$ |

Solution de sulfate de fer 3 : $(2 Fe^{3+}_{(aq)} ; 3 SO_4^{2-}_{(aq)})$

Concentrations des ions dans la solution : $[SO_4^{2-}] = 3 \times C$; $[Fe^{3+}] = 2 \times C$

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

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

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

$$\sigma = 2,5 \times (3 \times 16.10^{-3} + 2 \times 20,4.10^{-3}) = 0,22 \text{ S.m}^{-1}$$