

Chapitre C3 : La conductimétrie

Lors du chapitre précédent nous avons montré comment on pouvait obtenir des solutions électrolytiques (ou ioniques) et nous avons mis en évidence la caractère conducteur de ces solutions.

On rappelle qu'en solution aqueuse ce sont les ions qui conduisent le courant électrique. On les appelle **les porteurs de charges**, et en l'absence d'ions, une solution ne conduit pas le courant et est isolante.

En solution les cations migrent toujours vers le pôle négatif et les anions vers le pôle positif.

I) Qu'est-ce la conductance d'une solution ?

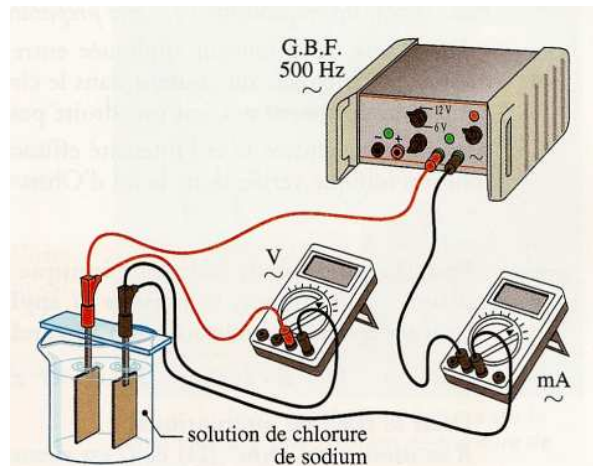
1) Une solution ionique obéit-elle à la loi d'Ohm ?

Activité expérimentale :

➤ Dans une solution de chlorure de sodium, disposer parallèlement deux plaques métalliques identiques, puis réaliser le montage ci-contre.

➤ Faire varier la tension aux bornes du générateur de basse fréquence (GBF), et mesurer simultanément la tension efficace U entre les plaques (ou électrodes) et l'intensité efficace I du courant qui traverse la solution.

1- Compléter le tableau ci-dessus en fonction des mesures expérimentales.



U (V)						
I (mA)						

2- Représenter graphiquement U en fonction de I . En déduire la nature de la courbe obtenue.

3- En déduire la relation qui existe entre U et I . Conclure.

Conclusion :

La tension efficace U entre les bornes de la plaque, et l'intensité efficace I du courant qui traversent la solution sont **proportionnelles**. La solution ionique vérifie **la loi d'Ohm**.

A retenir :

Pour une portion de solution ionique délimitée par deux plaques métalliques, la tension appliquée et l'intensité I du courant qui traverse la solution sont reliées par la loi d'Ohm :

$$U = R \times I$$

Où R est la résistance de cette portion de solution ionique et se mesure en ohm (Ω).

U et I sont les valeurs efficaces de la tension et de l'intensité et se mesurent respectivement en volt (V) et en ampère (A).

On définit la conductance de la portion de solution ionique à partir de sa résistance électrique :

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

La conductance G se mesure alors en siemens (S)

2) La conductance dépend-elle des dimensions de la cellule de mesure ?

Activité expérimentale :

On dispose de plusieurs cellules conductimétriques aux caractéristiques différentes, ce qui nous permet de mesurer la conductance d'une solution de chlorure de sodium en faisant varier la distance ℓ entre les plaques ou la surface S de leur partie immergée.

On réalise un montage identique à celui de l'activité expérimentale précédente, et on détermine à partir des mesures de U et I , la conductance G de la solution pour différentes dispositions des plaques.

- 1- S étant constante, on fait varier ℓ . Noter vos observations.
- 2- ℓ étant constante, on fait varier S . Noter vos observations.
- 3- Conclusion. Quelle est l'influence de chaque caractéristique géométrique de la cellule de mesure sur la valeur de la conductance ?

1- La conductance G diminue quand ℓ croît.

2- La conductance G diminue quand S diminue.

3- La conductance G dépend des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure (de la surface des plaques immergées, et de la distance entre les plaques).

Conclusion :

La conductance d'une solution ionique dépend des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure. Elle dépend de la surface des électrodes immergées ainsi que de la distance qui sépare les deux électrodes.

3) La conductance dépend-elle des caractéristiques de la solution ionique ?

a) Influence de la nature des ions présents dans la solution ionique :

Activité expérimentale :

A l'aide d'une même cellule de mesure, on mesure la conductance d'une même portion de trois solutions différentes de même concentration ($C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) :

- une solution de chlorure de sodium (Na^+ ; Cl^-)
- une solution de sulfate d'hydroxyde de sodium (Na^+ ; OH^-)
- une solution d'acide chlorhydrique (H^+ ; Cl^-)

Résultats :

	(Na^+ ; Cl^-)	(Na^+ ; OH^-)	(H^+ ; Cl^-)
U en V			
I en A			
$G = \frac{I}{U}$ en S	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$

Conclusion :

La conductance d'une solution ionique dépend de la nature des ions présents dans cette solution.

b) Influence de la concentration de la solution :

On mesure à l'aide de la même cellule de mesure, la conductance d'une même portion d'une solution de chlorure de sodium de trois concentrations différentes :

- solution 1 : $C_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution 2 : $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- solution 3 : $C_3 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Résultats :

C_{NaCl}	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
U en V			
I en A			
$G = \frac{I}{U}$ en S			

Conclusion :

La conductance d'une solution ionique dépend de la concentration molaire en soluté. Elle augmente lorsque la concentration croît.

c) Influence de la température de la solution :

Activité expérimentale :

On mesure la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à différentes températures.

T (en °C)			
U en V			
I en A			
$G = \frac{I}{U}$ en S			

Les mesures montrent que la conductance d'une solution de chlorure de sodium croît avec la température. Ce résultat est général.

Conclusion :

La conductance d'une solution ionique augmente quand sa température croît.

II) Comment déterminer la concentration d'une solution par conductimétrie :

Pour des solutions peu concentrées ($C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), on constate que la conductance G d'une solution est proportionnelle à sa concentration C . (Voir courbe du TP).

On a donc : $G = a \times C$

Où a est une constante qui dépend des dimensions de la cellule de mesure, de la nature du soluté et de la température de la solution.

Cette relation de proportionnalité peut-être mise a profit pour déterminer la concentration d'une solution en utilisant la courbe d'étalonnage $G = f(C)$. Il suffit alors de mesurer la conductance de la solution de concentration inconnue pour remonter à sa concentration.

Voir exercice 15 p 88 du manuel 1^{ère} S HATIER Microméga 2005

Les limites de cette méthode :

La méthode d'étalonnage conductimétrique à ses limites, en l'occurrence elle n'est pas applicable lorsque la solution est un mélange de plusieurs espèces ioniques (par exemple de l'eau de mer qui contient énormément d'ions différents en solution).

III) Qu'est-ce que la conductivité d'une solution ionique ?

1) Définition :

La conductance est une grandeur qui dépend de la géométrie et de la taille de la cellule de mesure. On ne peut donc pas se servir de cette grandeur comme grandeur caractéristique d'une solution pour traduire sa capacité à conduire le courant électrique.

On définit donc une nouvelle grandeur appelée **conductivité** et notée σ , qui est elle caractéristique de la solution et donc indépendante de la cellule de mesure.

$$\text{On a alors : } \sigma = \frac{l}{S} \times G = k \times G$$

σ est la conductivité de la solution, elle s'exprime en $S.m^{-1}$

G est la conductance de la portion de solution et s'exprime en S

Le rapport $k = \frac{l}{S}$ est appelé la constante de cellule. Elle s'exprime en m^{-1} et est caractéristique de la cellule de mesure utilisée.

(S et l sont les caractéristiques de la cellule, respectivement la surface des plaques immergées et la distance entre les plaques).

Remarque : la conductivité σ traduit donc l'aptitude de la solution à conduire le courant électrique.

2) Conductivité et concentration :

Nous avons vu que pour des solutions faiblement concentrées, la conductance G est proportionnelle à la concentration C de la solution. Soit $G = a \times C$

Or sachant que $\sigma = k \times G$ et que k est une constante caractéristique de la géométrie de la cellule de mesure donc indépendante de C .

On en déduit donc que la conductivité est également proportionnelle de la concentration de la solution.

Le facteur de proportionnalité entre σ et C est appelé **conductivité molaire** du soluté, et est généralement noté Λ (lambda majuscule). Elle s'exprime en $S.mol^{-1}$.

$$\sigma = \Lambda \times C$$

La conductivité molaire est donc le quotient d'une conductivité par une concentration. Son unité est le $S.m^2.mol^{-1}$.

$$\text{Conductivité molaire en } S.m^2.mol^{-1} \longrightarrow \Lambda = \frac{\sigma}{C} \begin{array}{l} \longleftarrow \text{Conductivité en } S.m^{-1} \\ \longleftarrow \text{Concentration en } mol.m^{-3} \end{array}$$

Remarque : En solution aqueuse, la conductivité molaire Λ ne dépend que de la nature du soluté et de la température. Par conséquent, la conductivité dépend également de la nature du soluté et de la température.

3) Conductivité molaire ionique :

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions (qui sont les porteurs de charges) et de leur quantité dans la solution.

Il est donc possible de calculer à une température donnée la conductivité d'une solution connaissant la nature des ions et leur quantité dans la solution.

Soit une solution ionique diluée, contenant les ions $A^+_{(aq)}$ et $B^-_{(aq)}$. Alors la conductivité de cette solution vaut :

$$\sigma = \lambda_{A^+} [A^+] + \lambda_{B^-} [B^-]$$

Où σ est la conductivité en $S.m^{-1}$

$[A^+]$ et $[B^-]$ sont les concentrations effectives des ions A^+ et B^- en $mol.m^{-3}$

λ_{A^+} et λ_{B^-} sont les conductivités molaires ioniques des ions A^+ et B^- et s'expriment en $S.m^2.mol^{-1}$

Les conductivités molaires ioniques dépendent uniquement de la nature de l'ion et de la température. Elles sont donc caractéristiques de l'ion à une température donnée. Il existe des tables dans lesquelles retrouve les valeurs des conductivités molaires ioniques de nombreux à une température donnée en général 25°C. (*voir manuel p 79*)