

DETERMINER UNE QUANTITE DE MATIERE A L'AIDE D'UNE MESURE PHYSIQUE: LA CONDUCTIMETRIE.

1. COURANT ELECTRIQUE DANS UNE SOLUTION ELECTROLYTIQUE.

On a déjà abordé cette notion dans le chap 2. de physique.
On rappelle:

Un électrolyte est un liquide qui conduit le courant électrique.

Dans un électrolyte, le courant électrique est dû au déplacement simultané des anions et des cations qui constituent cet électrolyte:

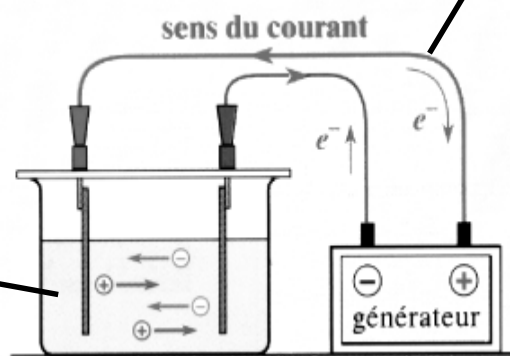
- Les anions se déplacent dans le même sens que les électrons: vers la borne + du générateur.
- Les cations se déplacent dans le même sens que le sens conventionnel du courant: vers la borne - du générateur.

Une solution moléculaire (eau pure, huile) ne conduit pas le courant électrique.

Dans un conducteur métallique, le courant électrique est dû au déplacement d'ensemble des électrons libres.

Le générateur provoque la circulation de ces électrons.

Le sens de déplacement des électrons est opposé au sens conventionnel du courant.



2. CONDUCTANCE D'UNE SOLUTION IONIQUE.

2.1. LOI D'OHM.

Dispositif.

Deux électrodes en cuivre, planes et parallèles de surface S et séparées par une distance L , plongent dans une solution de chlorure de sodium de concentration $c=1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ce dispositif est une cellule conductimétrique.

Les électrodes sont connectées à un générateur qui délivre une tension sinusoïdale de fréquence $f=500 \text{ Hz}$.

Un voltmètre mesure la tension U aux bornes de la cellule conductimétrique.

Un ampèremètre mesure l'intensité I du courant qui traverse la portion d'électrolyte située entre les plaques.

Pour différentes valeurs de U , on relève la valeur de I .

Observations.

Il y a une relation de proportionnalité entre les grandeurs mesurées U et I . On peut écrire une loi déjà rencontrée: la *loi d'Ohm*:

$$U = R \times I \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} U \text{ en volt (V)} \\ I \text{ en Ampère (A)} \\ R \text{ en ohm, est la } \mathbf{résistance} \text{ de la portion de la solution.} \end{array}$$

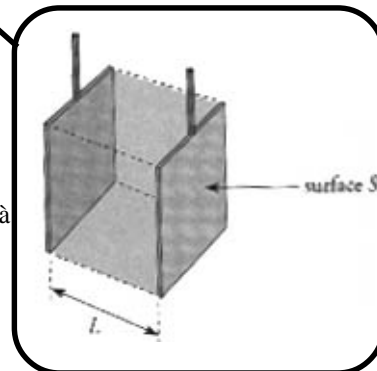
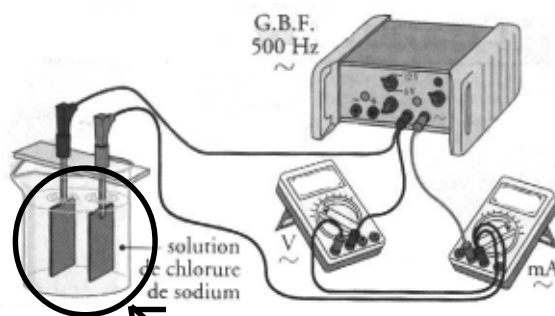
2.2. DEFINITION.

On appelle cellule conductimétrique, l'ensemble composée:

- de deux plaques métalliques (en cuivre, ou mieux, en platine);
- planes et parallèles;
- plongeant entièrement dans une solution ionique;
- leur surface est notée S et elles sont distantes d'une longueur l .

On appelle conductance G , la grandeur inverse de la résistance électrique R de la solution électrolytique;

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} G \text{ conductance en siemens (S)} \\ I \text{ intensité du courant en Ampère (A)} \\ U \text{ tension aux bornes en Volt (V).} \end{array}$$

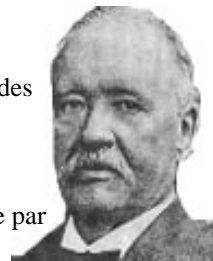


Svante Arrhenius
(1859 - 1927)

Ce suédois étudia la conductibilité des solutions et la dissociation des électrolytes. En 1884, il expose sa théorie des ions qui généralise la dissociation électrolytique proposée par Faraday: le passage d'un courant n'apparaît plus comme nécessaire pour obtenir des ions; le simple fait de mettre un peu de sel dans l'eau suffit pour obtenir des ions Na^+ et Cl^- .

Il fut également l'un des premiers à étudier les équilibres acido-basiques et établit expérimentalement l'influence de la dilution sur la dissociation des acides.

Il reçut le Prix Nobel de chimie en 1903 puis fut nommé directeur du premier Institut Nobel.



2.3. INFLUENCE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES. INFLUENCE DE

2.3.1.LA DISTANCE ENTRE LES DEUX ELECTRODES.

Dispositif.

On utilise une cellule conductimétrique spéciale, qui permet de faire varier la distance entre les deux électrodes. Pour différentes valeurs de l'écart l entre les deux électrodes, on relève la valeur de U et I qui permettent de calculer la valeur de G .

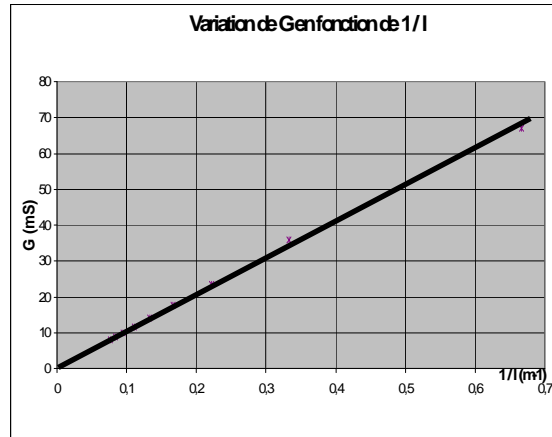
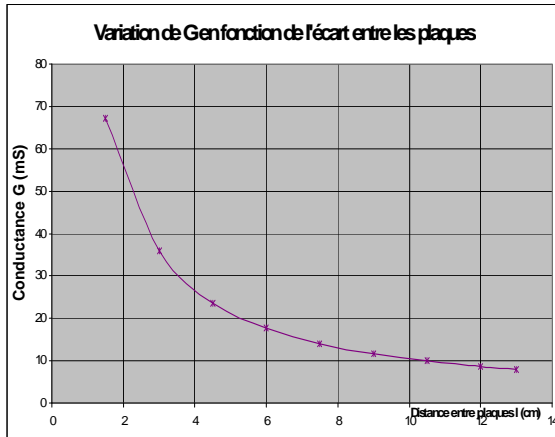
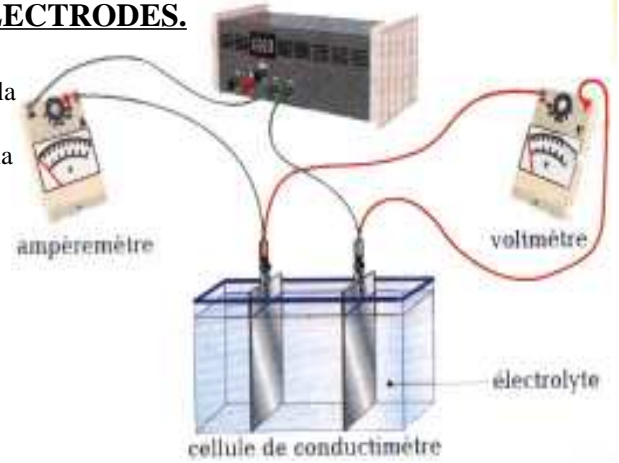
Observation. Compléter le tableau (voir annexe 1).

Graphe On trace $G = f(l)$ (Graphe 1) et $G = f(1/l)$ (Graphe 2).

Conclusion.

1°) Que nous indiquent ces mesures ? 1

2°) Conclure. On en déduit $G = k \times \frac{1}{l}$



2.3.2. ...LA SURFACE IMMERGEE DES DEUX ELECTRODES.

Dispositif.

On utilise le même dispositif. En vidant progressivement la cuve, on fait varier la surface S des électrodes en contact avec la solution.

Pour différentes valeurs de hauteur H de solution dans la cuve, on relève la valeur de U et I qui permettent de calculer la valeur de G .

Observation.

Compléter le tableau.

Graphe

On trace $G = f(l)$ (Graphe 1) et $G = f(1/l)$ (Graphe 2).

Conclusion.

1°) Comment peut-on obtenir la valeur de la surface S des électrodes en contact avec la solution, lorsqu'on connaît la valeur H de solution en contact avec ces mêmes électrodes ?

2°) Que nous indiquent ces mesures ?

3°) Conclure. On en déduit $G = k \times S$

Remarque.

La droite ne passe pas par l'origine en raison des phénomènes de capillarité se produisant sur la surface des électrodes, la surface réelle d'immersion donne des valeurs plus élevées que celles attendues.

2.3.3. CONCLUSION.

La conductance d'une solution d'une portion ionique est: - proportionnelle à la surface des électrodes de la cellule conductimétrique; - et inversement proportionnelle à la distance qui les sépare.

$$G = \sigma \frac{S}{l}$$

S surface en m^2
 avec l distance en m
 G en Siemens.

Les conductimètres de laboratoire utilisent chacun une cellule dont les dimensions ont été fixées par le constructeur. Le rapport S/l ne dépend que des caractéristiques de la cellule.

Le rapport $k = S/l$ est donc une caractéristique de l'appareil et est appelée **constante de la cellule conductimétrique**.

Remarque.

L'état de surface des électrodes a aussi une influence sur les valeurs de la conductance. En effet, plus les électrodes sont couvertes d'impuretés et plus la conduction du courant électrique est difficile à réaliser.

3. CONDUCTIVITE D'UNE SOLUTION IONIQUE.

3.1. CONDUCTIVITE IONIQUE.

Comme l'étude précédente l'a montré, la conductance peut se mettre sous la forme

$$G = \sigma \times k \quad \text{avec } k \text{ un facteur lié à la géométrie de la cellule (constante de cellule)}$$

$$G = \sigma \times k \quad \text{avec } \sigma \text{ un facteur lié à la nature de la solution.}$$

Le terme σ est appelé **conductivité** de la solution ionique. C'est une grandeur caractéristique de l'électrolyte, exprimée en $S.m^{-1}$.

Remarque.

La **conductance** n'est pas une caractéristique de la solution. Elle se rapporte à la **portion de solution entre les plaques de la cellule**. A une température donnée, en utilisant la même solution, on obtient des valeurs de conductance différentes suivant la cellule de conductimétrie utilisée.

La **conductivité** est une caractéristique de la solution. C'est une **propriété de l'ensemble de la solution**. A une température donnée, en utilisant la même solution, on obtient des valeurs de conductivité identiques quelle que soit la cellule de conductimétrie utilisée.

3.2. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION. (voir fiche Tp)

La **conductivité** est une caractéristique de la solution. Elle dépend:

- LA TEMPERATURE.

La conductance d'un électrolyte dépend de sa température: elle est d'autant plus grande que sa température est élevée.

- LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION.

La conductance d'une solution ionique augmente quand la concentration molaire en soluté apporté croît.

- LA NATURE DES IONS.

Nous remarquons que la conductance de la solution d'acide chlorhydrique est plus de trois fois supérieure à celle de chlorure de sodium.

La conductance G d'une solution d'électrolyte dépend de la nature des ions présents.

3.3. RELATION ENTRE LA CONDUCTIVITE ET LA CONCENTRATION.

On a donc les relations suivantes:

$$G = \sigma \times c \quad \text{avec } c \text{ la concentration en mol.m}^{-3} \text{ et non en mol.L}^{-1} !!!$$

$$G = \sigma \times c \quad \text{avec } \sigma \text{ la conductivité molaire de l'électrolyte en S.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

3.4. CONDUCTIVITE IONIQUE D'UNE SOLUTION, SOMME DES CONDUCTIVITES IONIQUES.

Comme le passage du courant dans une solution électrolytique est dû à un double courant d'ions, on admet que la conductivité d'une solution est la somme d'une conductivité due aux cations et d'une conductivité due aux anions.

Exemple.

La conductivité de la solution de chlorure de sodium, qui contient les ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ et sodium $Na^+_{(aq)}$. On aura:

$$\sigma = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-}$$

On admet que la contribution de chaque type d'ions est proportionnelle à sa concentration. Pour chaque ion, on écrira:

Exemple.

On aura donc

$$\sigma_{Na^+} = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}] \quad \text{et} \quad \sigma_{Cl^-} = \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}] \quad \text{avec } \lambda_{Na^+} \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion en S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } [Na^+_{(aq)}] \text{ la concentration en mol.m}^{-3}.$$

donc

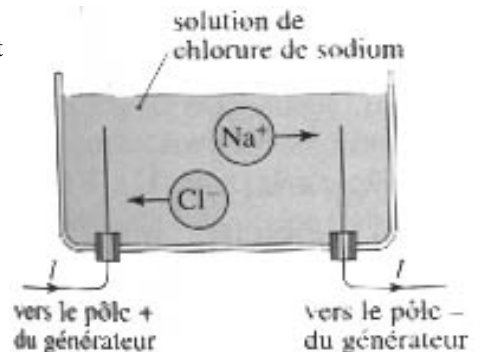
$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}]$$

Conclusion.

On retiendra donc que la conductivité σ d'une solution contenant des ions X_i s'écrit:

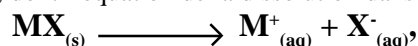
$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \times [X_{i(aq)}] \quad \text{avec } \lambda_{X_i} \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } [X_{i(aq)}] \text{ la concentration en mol.m}^{-3}$$



Remarque.

- signifie que la somme porte sur tous les ions en solution, car tous les porteurs de charge participent à la conductivité. il faut donc tenir compte de **tous** les ions présents en solution.
- $[X_{i(aq)}]$ désigne la concentration molaire de l'ion X_i dans la solution étudiée. La possibilité de réactions entre les ions ne doit pas être oubliée puisque des ions peuvent disparaître ou se former.
- Pour des solutions électrolytiques, dont l'équation de la dissolution dans l'eau peut s'écrire:



avec $[M^+_{(aq)}] = [X^-_{(aq)}] = c$, où c est la concentration de la solution, on aura alors

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

Exemple.

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}] = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$$

Cations	
$H^+_{(aq)}$	$3,5 \times 10^{-2}$
$K^+_{(aq)}$	$7,4 \times 10^{-3}$
$NH_4^+_{(aq)}$	$7,4 \times 10^{-3}$
$Ag^+_{(aq)}$	$6,2 \times 10^{-3}$
$Na^+_{(aq)}$	$5,0 \times 10^{-3}$
$Li^+_{(aq)}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Anions	
$HO^-_{(aq)}$	$2,0 \times 10^{-2}$
$Br^-_{(aq)}$	$7,8 \times 10^{-3}$
$I^-_{(aq)}$	$7,7 \times 10^{-3}$
$Cl^-_{(aq)}$	$7,6 \times 10^{-3}$

- Le tableau ci-contre donne les conductivités ioniques molaires des principaux ions en solution aqueuse. Il montre que les **ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ ont une conductivité molaire ionique nettement plus grande que celle des autres ions**. Leur présence dans une solution confère donc, à celle-ci, à concentration équivalente, une conductivité importante. Pourquoi ? Voir dans le book p 80.

4. APPLICATION A LA DETERMINATION DES QUANTITES DE MATIERES.

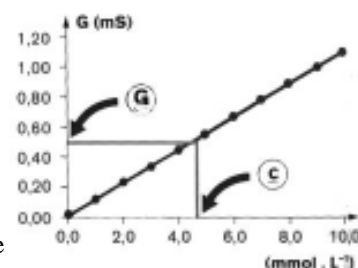
4.1. PRINCIPE DE LA METHODE.

Il est possible de déterminer la concentration d'une solution de chlorure de sodium par conductimétrie.

On dispose d'une courbe d'étalonnage, préalablement tracée, qui représente la variation de la conductance d'une solution de chlorure de sodium en fonction de sa concentration.

On dispose par ailleurs d'une solution S de chlorure de sodium de concentration inconnue.

La mesure de la conductance G , réalisée dans les mêmes conditions (mêmes températures et cellule conductimétrique), permet de déterminer sa concentration.



Cette méthode de dosage est dite non destructive car elle ne fait pas intervenir de réaction chimique détruisant la solution dosée.

4.2. LIMITES DE LA METHODE DE L'ETALONNAGE.

Pour des concentrations faibles, la conductance est bien proportionnelle à la concentration. La courbe est bien une droite.

Au delà, il n'y a plus de relation de proportionnalité. La lecture des concentrations sera toujours possible, mais on ne pourra pas extrapoler, à partir de quelques mesures de G , une courbe complète d'étalonnage. il faudra construire la courbe d'étalonnage point par point.

Pour une solution composée d'un mélange de plusieurs ions de concentrations différentes, par exemple une solution de mer, la conductivité dépend alors de plusieurs concentrations. Il devient alors impossible de réaliser une courbe d'étalonnage pour un soluté, sauf si la concentration des autres solutés ne varie pas.