



# LA CONDUCTIVITÉ

1 CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITÉ D'UN ÉLECTROLYTE

2 LE CONDUCTIMÈTRE

3 LES DOSAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

# 1 CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITÉ D'UN ÉLECTROLYTE

## 1.1 LA CONDUCTANCE

Dans une solution, ce sont les ions qui conduisent le courant électrique.

On peut mesurer, comme pour tout matériau, la résistance,  $R$ , d'une solution.

La loi d'Ohm s'applique :  $U_{AB} = R.I$

La conductance d'une solution est l'inverse de sa résistance

$G$  s'exprime en Siémens (S).

$$1\text{S} = 1\Omega^{-1}$$

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

## 1.2 MESURE DE CONDUCTANCE

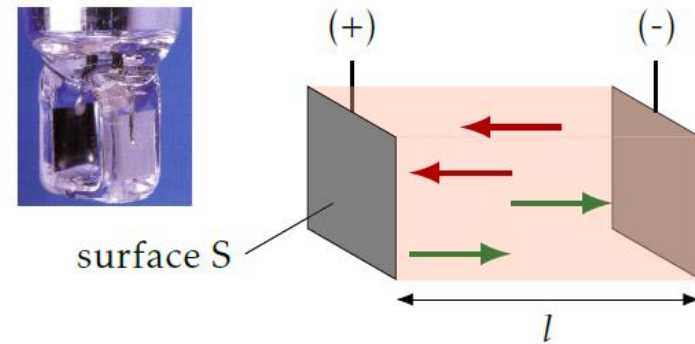
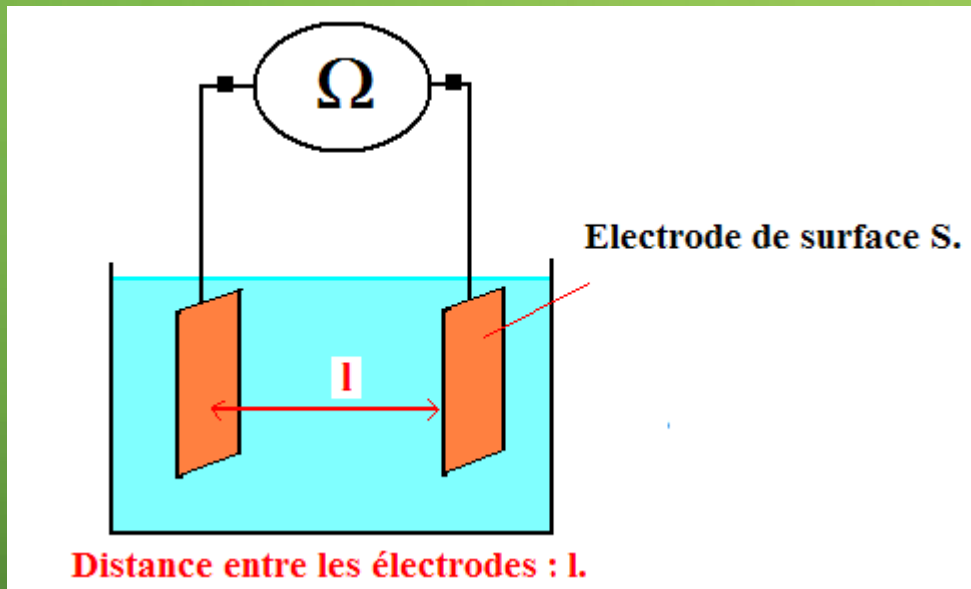
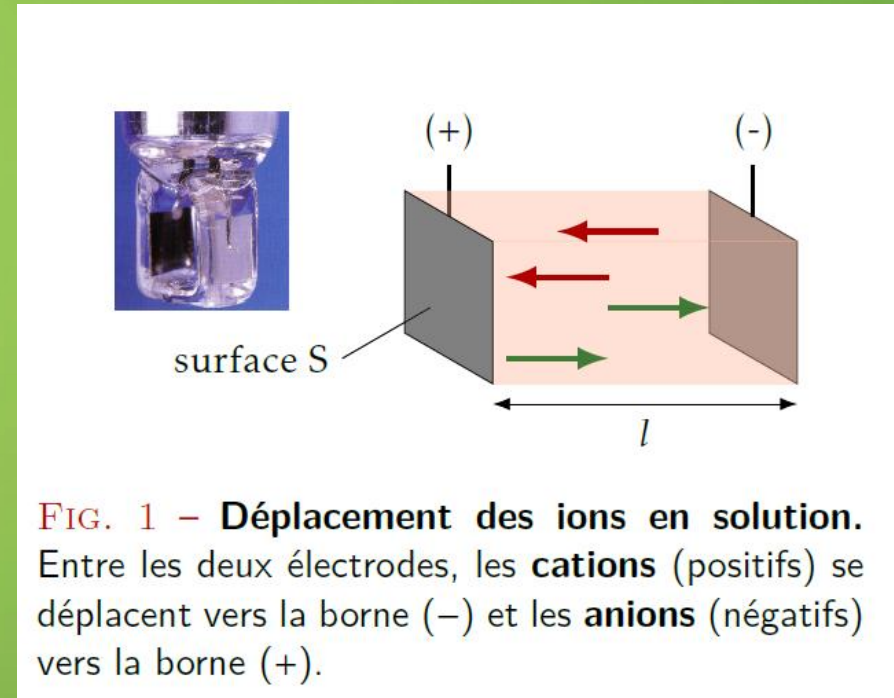
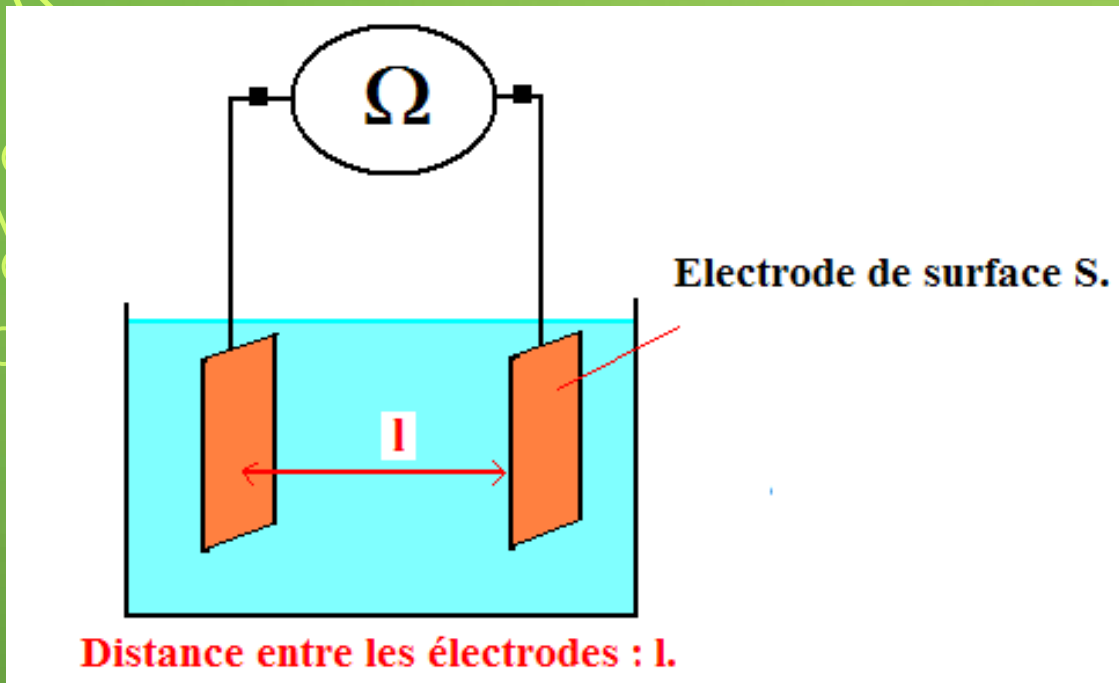


FIG. 1 – Déplacement des ions en solution. Entre les deux électrodes, les **cations** (positifs) se déplacent vers la borne (-) et les **anions** (négatifs) vers la borne (+).

On peut mesurer la résistance d'une solution à l'aide d'un ohmmètre et de deux électrodes plongeant en solution,

- De quels facteurs dépend la mesure de R?



La résistance mesurée dépend de  $S$  et  $l$ , donc des électrodes.

$$\Omega \quad R = \frac{\rho \cdot l}{S}$$

$m$   
 $m^2$

$\rho$  est la résistivité de la solution, elle se mesure en  $\Omega \cdot m$ .

La résistivité dépend des ions en solution.

# 1.3 LE CONDUCTIMÈTRE

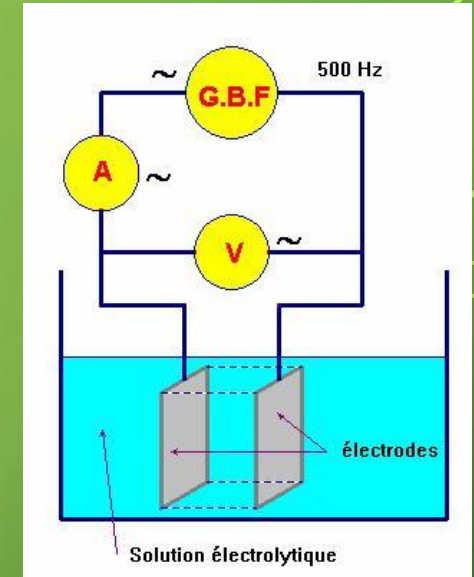
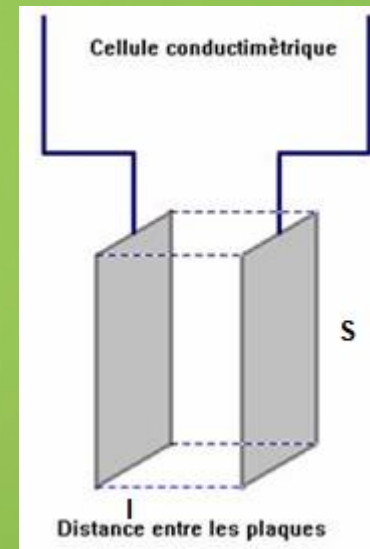
Afin de déterminer la conductance d'une solution, le conductimètre détermine l'intensité qui traverse une cellule de mesure, ainsi que la tension à ses bornes.

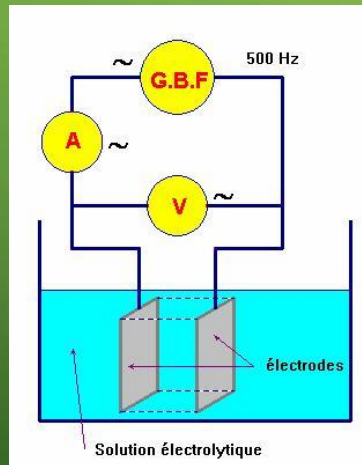
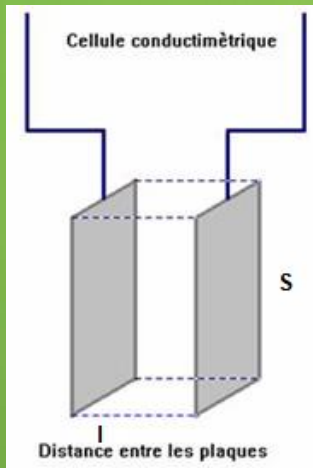
La cellule de mesure est constituée de deux électrodes de surface  $S$  distantes de  $l$ .

La constante de cellule est notée  $k$  avec :

$$k = \frac{S}{l}$$

- $k$  se mesure en m.
- La tension utilisée est alternative pour éviter de modifier la composition de la solution.





$k$  ne dépend que de la cellule utilisée et est indiquée par le constructeur.

À partir d'une mesure de conductance, en connaissant  $k$  on peut déduire la conductivité,  $\sigma$ , et éventuellement la concentration d'un ion.

## 1.4 LA CONDUCTIVITÉ

**Définition :** La conductivité,  $\sigma$  est définie comme étant l'inverse de la résistivité. Elle caractérise la capacité de la solution à conduire le courant électrique.

- $\sigma$  est la conductivité de la solution.
- Elle se mesure en  $S.m^{-1}$ .
- Elle dépend des ions en solution (leur nature et leur quantité) et de la température.

Donc  $G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$  (expression de la conductance comme étant l'inverse de la résistance)

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$G = k \cdot \sigma$$

À une température donnée,  $T$  et pour un ion  $,i,$  on peut définir la conductivité de cet ion :

$$\sigma_i = \lambda_i \cdot C_i$$

- $\sigma_i$  est la conductivité de l'ion ( $S.m^{-1}$ ).
- $\lambda_i$  est la conductivité molaire de l'ion ( $S.m^2.mol^{-1}$ )
- $C_i$  est la concentration de l'ion ( $mol.m^{-3}$ )

Remarque : Cette relation est vraie pour des concentrations peu élevées.



# 1.5 CONDUCTIVITÉ D'UNE SOLUTION – LOI DE KOHLRAUSCH

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution  $\sigma$ , s'écrit :

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum \lambda_i \cdot C_i$$

- La conductivité d'une solution est égale à la somme des conductivités de chacun des ions qu'elle contient.
- Cette loi linéaire n'est vraie que pour les faibles concentrations, pour les solutions concentrées, il n'y a plus linéarité entre la conductivité et la concentration des ions.

# CONDUCTIVITÉ MOLAIRE DES IONS USUELS :

cation	$\lambda$ ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )	anion	$\lambda$ ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
ammonium $NH_4^+$	$7,35 \times 10^{-3}$	bromure $Br^-$	$7,81 \times 10^{-3}$
oxonium $H_3O^+$	$35,0 \times 10^{-3}$	chlorure $Cl^-$	$7,63 \times 10^{-3}$
potassium $K^+$	$7,35 \times 10^{-3}$	hydrogénocarbonate $HCO_3^-$	$4,45 \times 10^{-3}$
sodium $Na^+$	$5,01 \times 10^{-3}$		
cuivre $Cu^{2+}$	$10,7 \times 10^{-3}$	hydroxyde $HO^-$	$19,8 \times 10^{-3}$
fer(II) $Fe^{2+}$	$10,8 \times 10^{-3}$	iodure $I^-$	$7,68 \times 10^{-3}$
magnésium $Mg^{2+}$	$10,6 \times 10^{-3}$	nitrate $NO_3^-$	$7,14 \times 10^{-3}$
zinc $Zn^{2+}$	$10,6 \times 10^{-3}$	carbonate $CO_3^{2-}$	$13,9 \times 10^{-3}$
aluminium $Al^{3+}$	$18,3 \times 10^{-3}$	éthanoate $CH_3CO_2^-$	$4,09 \times 10^{-3}$
fer(III) $Fe^{3+}$	$20,4 \times 10^{-3}$	sulfate $SO_4^{2-}$	$16,0 \times 10^{-3}$

## EXERCICE :

On dissout complètement 585 mg de Chlorure de sodium dans  $V = 0,5$  L d'eau.

1. Déterminer les concentrations des différents ions en solution (réaction de dissolution totale).
2. Quelle est la conductivité de la solution?

• Donnée :  $M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## 2 MOBILITÉ DES IONS

### 2.1 DÉFINITION DE LA MOBILITÉ

Dans la zone entre les deux électrodes, règne un **champ électrique**  $\vec{E}$ .

Un ion en solution est mis en mouvement par l'action d'une **force électrique**  $\vec{F}_e$  telle que :

$$\vec{F}_e = q \cdot \vec{E}$$

Durant son mouvement dans le solvant, l'ion subit également une **force de frottements**  $\vec{f}$  de sens opposé à celui  $\vec{F}_e$  que l'on peut modéliser par :

$K$  : constante dépendant de la taille de l'ion.

$$f = K \cdot \eta \cdot v$$

$\eta$  : viscosité du milieu.

$v$  : vitesse de l'ion.

La force de frottements  $f$  augmente avec la vitesse de l'ion, et s'oppose à son mouvement. L'ion finit par atteindre **une vitesse limite** où ces deux forces sont de même norme. Alors :

$$f = F_e$$

$$K \cdot \eta \cdot v_{\text{lim}} = |q| \cdot E$$

$$v_{\text{lim}} = \frac{|q|}{K \cdot \eta} E = \mu \cdot E$$

Avec la mobilité limite de l'ion,  $\mu = \frac{|q|}{K \cdot \eta}$

### La mobilité limite d'un ion :

- est le coefficient de proportionnalité entre la vitesse limite de l'ion et le champ électrique.
- est proportionnelle à sa charge électrique.
- diminue si la **taille** de l'ion et la **viscosité** du milieu augmentent.
- dépend de la **température** du milieu, puisque la viscosité d'un liquide dépend beaucoup de sa température.

## 2.2 MOBILITÉ ET CONDUCTIVITÉ

On montre que la conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  est liée à la mobilité limite  $\mu_i$  de l'ion par :

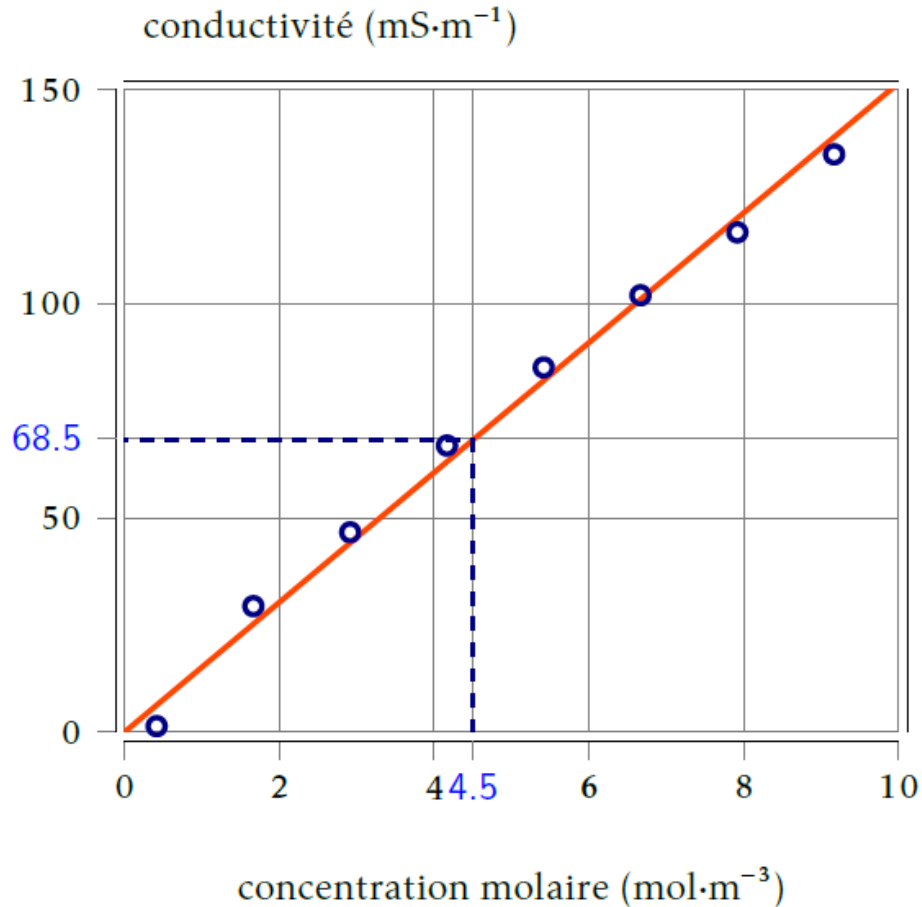
$$\lambda_i = |z_i| \cdot \mu_i \cdot F$$

- $z_i$ : valeur de charge de l'ion, (exemple :  $|z| = 2$  pour  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ )
- $\mu_i$ : mobilité limite de l'ion
- $F = 96450 \text{ C.mol}^{-1}$ ; c'est la constante de FARADAY

Il est donc possible de calculer la conductivité à partir des mobilités limites des ions en solution et de leurs concentrations.

# 3 LES DOSAGES EN CONDUCTIMÉTRIE

## 3.1 DOSAGE PAR ÉTALONNAGE



### Principe du dosage par étalonnage :

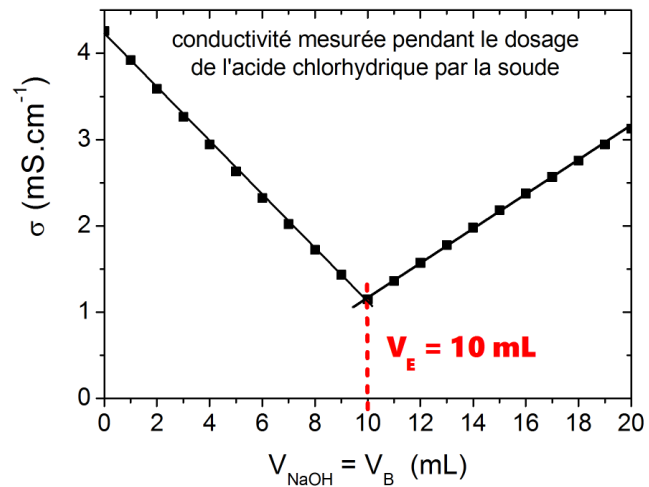
On mesure la conductivité de plusieurs solutions d'un même électrolyte de concentration croissante.

On mesure ensuite la conductivité de la solution à doser, contenant le même électrolyte.

La droite d'étalonnage permet de faire correspondre sa conductivité avec sa concentration.

**Figure ci-contre** : Mesures de conductivité de solutions de bromure de potassium ( $K^+ + Br^-$ ). D'après la loi de Kohlrausch, la **pente de la droite** est égale à la **somme des conductivités molaires ioniques** des ions  $K^+$  et  $Br^-$ .

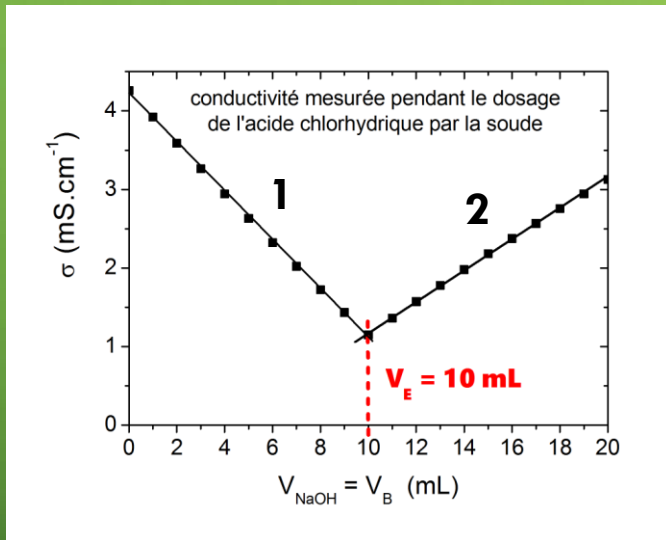
## 3.2 DOSAGE PAR TITRAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE



- On dose de l'acide Chlorhydrique par de la soude.
- Ecrire la mise en solution des réactifs.
- Ecrire l'équation de réaction avec les ions spectateurs.
- Interpréter la courbe de dosage obtenue :



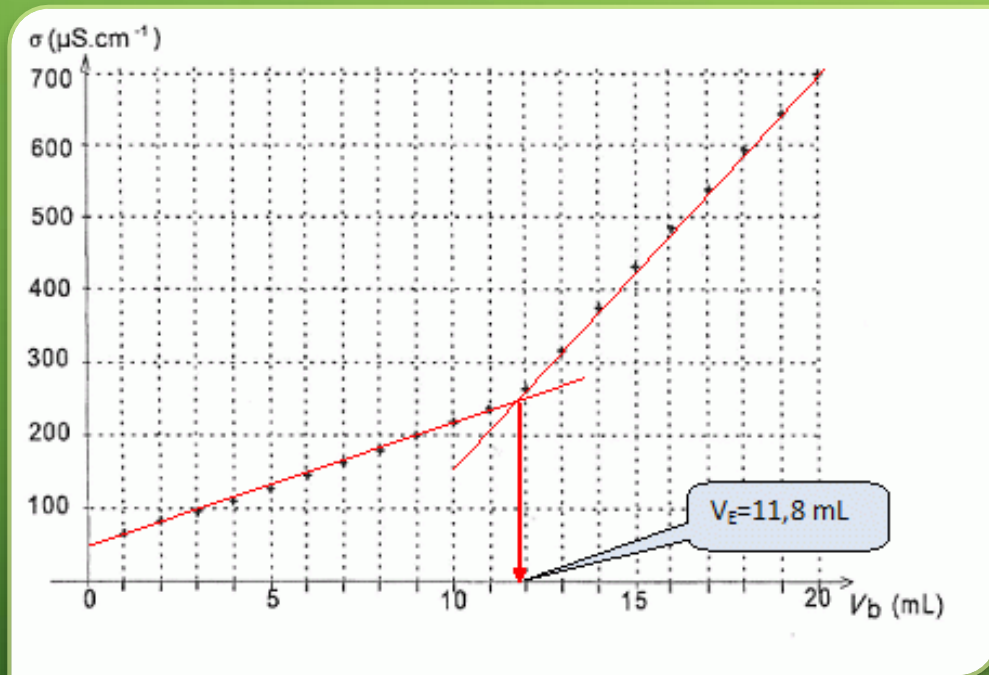
- Mises en solution (au tableau)
- Equation de réaction ( au tableau)
- Interprétation :



**Partie (1) :** D'après l'équation de réaction on fait disparaître les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui étaient en solution, cependant on apporte des ions  $\text{Na}^+$  en solution. Comme  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$  la conductivité de la solution chute.

**Partie (2) :** On a dépassé l'équivalence, donc il n'y a plus réaction. On apporte donc directement en solution des ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$  donc la conductivité augmente.

## 3.3 DOSAGE PAR TITRAGE D'UN ACIDE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE



On dose de l'acide Ethanoïque par de la soude.

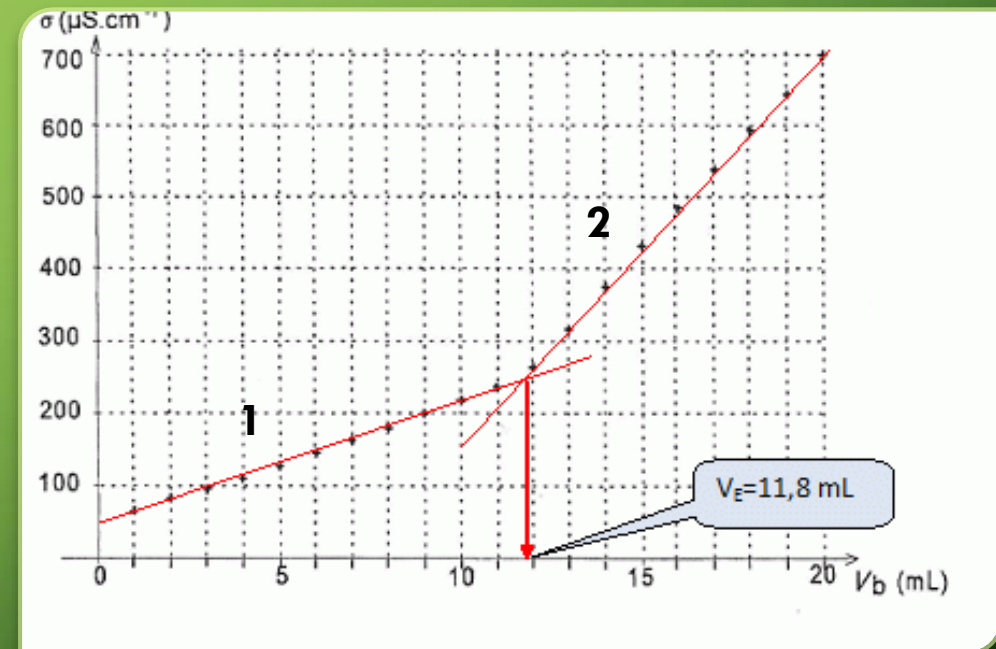
- Ecrire la mise en solution des réactifs.
- Ecrire l'équation de réaction avec les ions spectateurs.
- Interpréter la courbe de dosage obtenue

Mises en solution (au tableau)

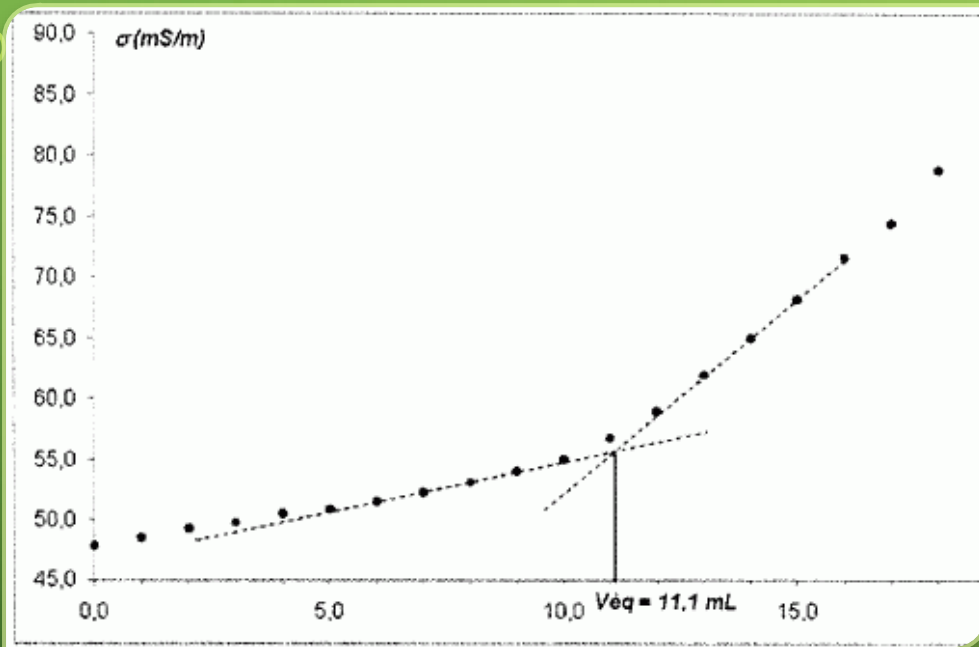
Equation de réaction ( au tableau)

Interprétation :

- **Partie (1)** : D'après l'équation de réaction on fait apparaitre des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et on apporte des ions  $\text{Na}^+$  en solution donc la conductivité augmente.
- **Partie (2)** : On a dépassé l'équivalence, donc il n'y a plus réaction. On apporte donc directement en solution des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Na}^+$  donc la conductivité augmente. Comme  $\lambda \text{OH}^- > \lambda \text{CH}_3\text{COO}^-$  la conductivité de la solution augmente plus vite que dans la partie (1).



## 3.3 DOSAGE D'UNE BASE FAIBLE PAR UN ACIDE FORT



On dose de l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique.

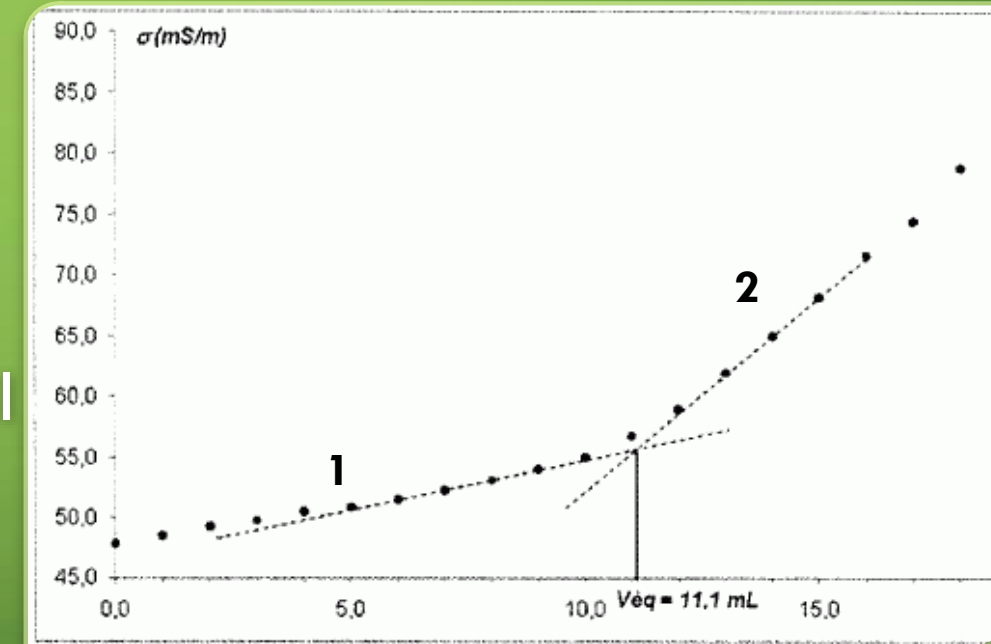
- Ecrire la mise en solution des réactifs.
- Ecrire l'équation de réaction avec les ions spectateurs.
- Interpréter la courbe de dosage obtenue

Mises en solution (au tableau)

Equation de réaction ( au tableau)

Interprétation :

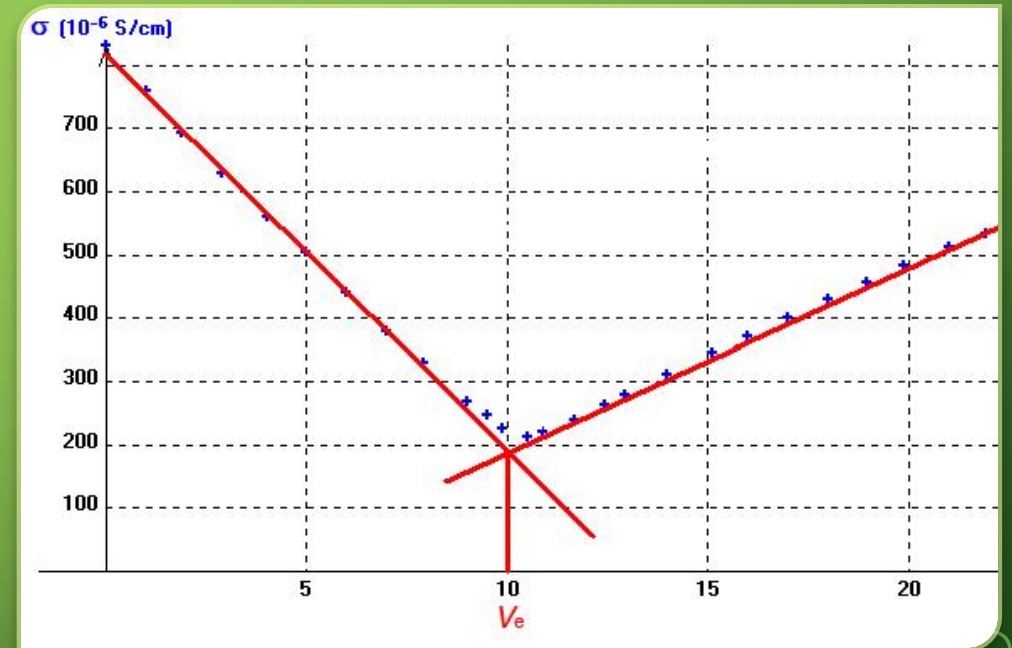
- **Partie (1)** : D'après l'équation de réaction on fait apparaître des ions  $\text{NH}_4^+$  et on apporte des ions  $\text{Cl}^-$  en solution donc la conductivité augmente.
- **Partie (2)** : On a dépassé l'équivalence, donc il n'y a plus réaction. On apporte donc directement en solution des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  donc la conductivité augmente. Comme  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} > \lambda_{\text{NH}_4^+}$  la conductivité de la solution augmente plus vite que dans la partie (1).



### 3.4 DOSAGE PAR PRÉCIPITATION

On dose du nitrate d'argent par une solution de Chlorure de sodium.

- Réaction :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$   
( avec des ions spectateurs  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  )
- $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  est un précipité, il ne conduit pas.
- On obtient la courbe suivante :



## Interprétation :

- **Partie (1)** : D'après l'équation de réaction on fait disparaître les ions  $\text{Ag}^+$  qui étaient en solution, cependant on apporte des ions  $\text{Na}^+$  en solution. Comme  $\lambda \text{Ag}^+ > \lambda \text{Na}^+$  la conductivité de la solution chute.
- **Partie (2)** : On a dépassé l'équivalence, donc il n'y a plus réaction. On apporte donc directement en solution des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  donc la conductivité augmente.

## REMARQUE : PROBLÈME DE LA DILUTION.

- Au cours d'un dosage, on augmente le volume de solution dans le bécher. Comme ce volume varie, les concentrations des ions dans le bécher varient et les conductivités mesurées également.
- Pour pouvoir négliger cette variation des conductivités en fonction du volume, on prend au départ un grand volume d'eau afin que la variation de volume au cours du dosage, due à la chute de burette, soit négligeable.
- Si on ne fait pas cela, on obtient des courbes, et non des droites, dont l'interprétation est plus complexe.



*FIN*

