

Ch.C6 Conductivité des solutions

Dans ce chapitre

I. Conductance et conductivité	2
II. Concentration et nature des ions	2
III. Mobilité des ions	4
III.1. Définition de la mobilité d'un ion	4
III.2. Mobilité et conductivité	4
IV. Application : conductimétrie	5
IV.1. Dosage par étalonnage	5
IV.2. Dosage par titrage	5

Les corps contenant **des ions mobiles** sont appelés des **électrolytes**. Les **solutions ioniques** sont donc des électrolytes.

S'ils sont soumis à un champ électrique, les ions dissous peuvent assurer le passage d'un **courant électrique** dans la solution.

I. Conductance et conductivité

En plongeant dans une solution deux électrodes reliées à un générateur, un champ électrique apparaît entre les électrodes. Les ions subissent alors une force électrostatique qui les attire vers les électrodes : les ions transportent le courant électrique dans la solution.

Pour éviter que des réactions chimiques ne modifient la composition de la solution, le générateur fonctionne en tension alternative.

L'ensemble des électrodes constitue **une cellule** de conductimétrie.

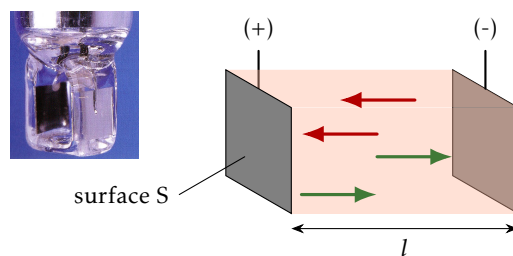


FIG. 1 – Déplacement des ions en solution. Entre les deux électrodes, les **cations** (positifs) se déplacent vers la borne (-) et les **anions** (négatifs) vers la borne (+).

La grandeur accessible à la mesure est la **conductance G**, qui est l'inverse de la résistance de la portion de solution se trouvant entre les électrodes :

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

unité : Ω^{-1} ou **siemens S**

La conductance G dépend des **dimensions de la cellule** :

- G augmente avec la surface S de la cellule.
- G diminue si la longueur l augmente.

La **conductivité σ** a pour unité le **siemens par mètre** ($S \cdot m^{-1}$).

Unités dérivées courantes : $S \cdot cm^{-1}$, $mS \cdot cm^{-1}$, $\mu S \cdot cm^{-1}$

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

avec $k = \frac{l}{S}$ constante de cellule

et σ : **conductivité** de la solution.

La conductivité est donc une grandeur *indépendante de la géométrie de la cellule*. Le conductimètre peut afficher directement la conductivité, la constante de cellule pouvant être vérifiée et rectifiée par étalonnage (k est souvent proche de 1 cm^{-1}).

II. Concentration et nature des ions

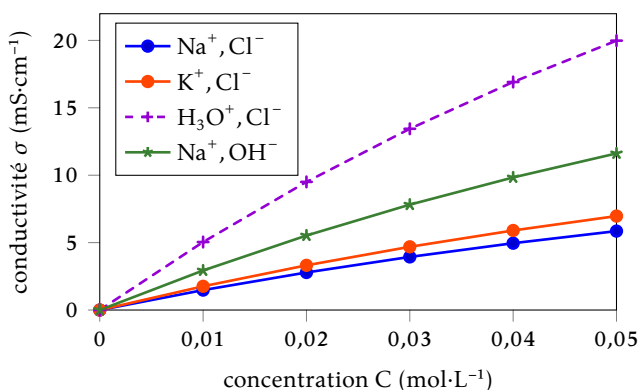
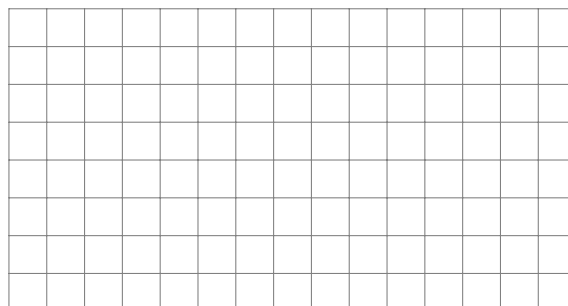


FIG. 2 – Quelques mesures de conductivités.



L'évolution de la conductivité en fonction de la concentration des ions n'est linéaire que **pour de faibles concentrations**.

En se limitant au domaine de linéarité, on peut définir **la conductivité molaire** Λ d'un électrolyte. Elle correspond aux pentes des droites de la Fig. 2.

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

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C}$$

Pour que les unités soient compatibles, C est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

$$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Chaque ion d'une solution contribue, indépendamment des autres, à la conductivité molaire de la solution.

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

La contribution d'un ion est sa **conductivité molaire ionique** λ_i .

La conductivité molaire d'une solution ionique est **la somme des conductivités molaires ioniques** de tous les ions de la solution.

H_3O^+	Na^+	K^+	Zn^{2+}	OH^-	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
35,0	5,01	7,35	10,6	20,0	7,63	7,81	16,0

TAB. 1 – Conductivités molaires ioniques λ de quelques ions ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K. Les ions H_3O^+ et OH^- ont des conductivités molaires bien supérieures à celles des autres ions.

Il en découle une expression de la conductivité d'une solution : elle est la somme des conductivités molaires ioniques des ions, multipliées par leurs concentrations : loi de KOHLRAUSCH.

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [i]$$

loi de KOHLRAUSCH

Exemple de calcul de conductivité.

L'électrolyte est une solution de chlorure de zinc ZnCl_2 de concentration $C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en soluté apporté.

Équation de dissolution : $\text{ZnCl}_{2(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Cl}^{-}_{(aq)}$

(C)	ZnCl_2	$\longrightarrow$	Zn^{2+}	+	2Cl^-
É.ini.	C		0		0
É.fin.	0		C		$2 \times C$

Conversion de la concentration : $C = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,050 \times 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\begin{aligned}
 \text{conductivité : } \sigma &= \sum \lambda_i \cdot [i] \\
 &= \lambda_{(\text{Zn}^{2+})} \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{(\text{Cl}^-)} \cdot [\text{Cl}^-] \\
 &= \lambda_{(\text{Zn}^{2+})} \cdot C + \lambda_{(\text{Cl}^-)} \cdot 2 \cdot C \\
 &= 10,6 \times 50 + 7,63 \times 2 \times 50 \\
 &= 843 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

N.B. Les conductivités calculées de cette manière sont confirmées par les mesures uniquement pour des solutions suffisamment diluées ($C < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ env.)

III. Mobilité des ions

III.1. Définition de la mobilité d'un ion

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 de $\vec{F}_e$
- que l'on peut modéliser par : $f = K \cdot \eta \cdot v$

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

η : 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 :

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

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

$$\mu = \frac{|q|}{K \cdot \eta} \quad \text{mobilité de l'ion}$$

La mobilité 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.

H_3O^+	Na^+	K^+	OH^-	Cl^-	SO_4^{2-}
36,2	5,2	7,6	20,6	7,9	8,3

TAB. 2 – **Mobilité** de quelques ions à 298 K ($10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

En électrophorèse, la distance parcourue par les fragments de protéines ou d'ADN dépend essentiellement de leur taille, donc du paramètre K intervenant dans l'expression de la mobilité.

III.2. Mobilité et conductivité

On montre que la conductivité molaire ionique λ_i est liée à la mobilité μ_i de l'ion par :

Par conséquent, la conductivité d'un électrolyte peut se calculer par la relation :

$$\sigma = |z_+| \cdot \mu_+ \cdot [i^+] \cdot F + |z_-| \cdot \mu_- \cdot [i^-] \cdot F$$

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

z_i : valeur de charge de l'ion
($|z| = 2$ pour Mg^{2+} , S^{2-})

μ_i : mobilité

F : constante de FARADAY

$F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

IV. Application : conductimétrie

IV.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.

- **avantage** : tracé simple dans le domaine de linéarité, qui permet d'interpoler entre deux valeurs d'étalonnage.
- **inconvénient** : la solution à doser ne doit contenir qu'un seul électrolyte.

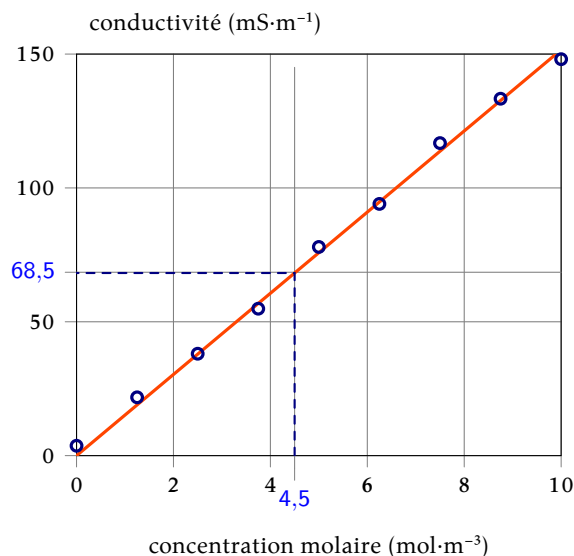


FIG. 3 – Mesures de conductivité de solutions de bromure de potassium ($K^+ + Br^-$). D'après la loi de Kohlrausch (§ I), la pente de la droite est égale à la somme des conductivités molaires ioniques des ions K^+ et Br^- .

IV.2. Dosage par titrage

Principe du titrage conductimétrique.

Une **solution titrante** est ajoutée à la solution à doser. Une **réaction chimique** se produit entre l'espèce titrée et une espèce de la solution titrante.

On mesure la conductivité du mélange réactionnel à intervalles réguliers, et l'on trace la **conductivité en fonction du volume versé**.

L'allure de la courbe est caractérisée par **deux segments de droite d'inclinaison différente**. L'intersection des segments donne l'abscisse du **point équivalent** marquant la fin de la réaction de titrage.

Définition

L'**équivalence** est le moment où l'on a versé assez de solution titrante pour détruire toute l'espèce chimique à titrer.

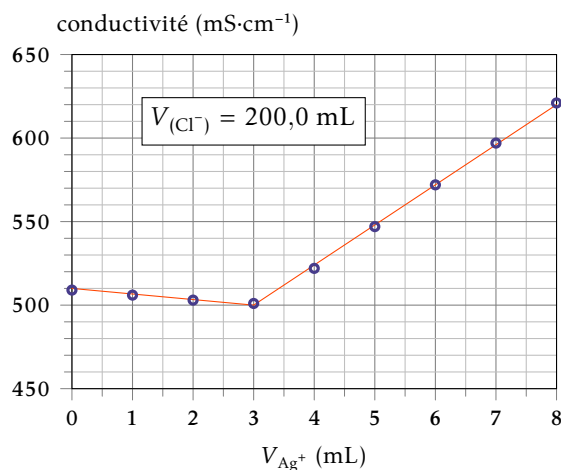
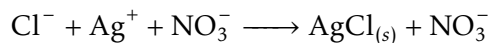


FIG. 4 – Titrage des ions chlorures dans l'eau du robinet, par une solution (Ag^+, NO_3^-) à $0,0500 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

En pratique, la dilution du mélange réactionnel au cours du titrage tend à **déformer les segments**. Pour éviter cela, il convient d'ajouter à la prise d'essai **un grand volume d'eau distillée** avant le titrage, qui atténue la dilution ultérieure.

Interprétation de l'allure de la courbe : pourquoi la conductivité du mélange diminue-t-elle avant l'équivalence, puis augmente ?

Dans l'exemple de la Fig. 4, la réaction support du titrage est la précipitation du chlorure d'argent :



Les ions argent précipitent avec les ions chlorures. Une fois dans le précipité, ces ions ne peuvent plus participer à la conduction du courant en solution.

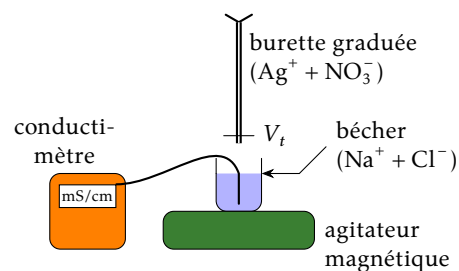


FIG. 5 – Montage d'un titrage conductimétrique.

ion	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
$\lambda \text{ (S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	6,2	7,6	7,2

Avant l'équivalence.

À chaque ajout de solution titrante de nitrate d'argent, la **disparition des ions chlorure** contribue à **une baisse de la conductivité**, tandis que l'**ajout d'ions nitrates** contribue à la **hausse de la conductivité** (les ions argent sont sans effet, puisqu'ils précipitent aussitôt ajoutés.)

Il faut donc **comparer les conductivités molaires ioniques** de Cl^- et de NO_3^- . Chaque ion Cl^- est remplacé par un ion NO_3^- moins bon conducteur : c'est pourquoi la conductivité du mélange diminue avant l'équivalence.

Après l'équivalence.

La réaction chimique est terminée. Chaque nouvel ajout ne fait qu'ajouter des ions argent et des ions nitrates : c'est pourquoi la conductivité du mélange augmente après l'équivalence.

Remarque. Nous verrons en exercices que dans certains titrages conductimétriques, la conductivité **augmente dès avant l'équivalence** ; la courbe reste exploitable car **l'inclinaison des segments** est différente.