



Conductimétrie

Conductance d'une portion de solution électrolytique

Une **solution électrolytique** est une solution qui contient des ions, espèces chargées électriquement. Une telle solution est donc susceptible de conduire le courant électrique.

La faculté d'une portion de solution électrolytique de conduire le courant électrique est caractérisée par sa **conductance, G**.

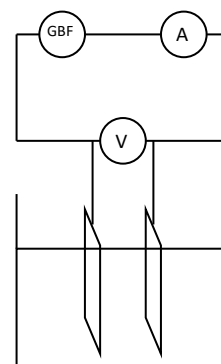
G s'exprime en siemens (S) et est l'inverse de la résistance de la portion de solution considérée.

On peut mesurer la conductance d'une portion de solution électrolytique à l'aide d'un **conductimètre**.

Un conductimètre est constitué d'une cellule de conductimétrie, d'un voltmètre et d'un ampèremètre.

La cellule conductimétrique consiste en 2 électrodes entre lesquelles est imposée une tension alternative U.

En mesurant l'intensité I du courant qui traverse la portion de solution entre les électrodes, on peut obtenir la conductance de cette portion de solution :



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

G : conductance, en Siemens (S)

R : résistance, en ohms (Ω)

I : intensité du courant électrique, en ampères (A)

U : tension électrique, en volts (V)

Rq : G dépend de la température et du système de mesure.

Conductivité d'une solution électrolytique

La conductance d'une solution mesure uniquement l'aptitude à conduire le courant d'une portion de solution.

L'aptitude à conduire le courant de l'ensemble de la solution est donnée par sa **conductivité σ** , mesurée en $S \cdot m^{-1}$.

La conductivité σ d'une solution électrolytique est proportionnelle à la conductance G d'une portion de cette solution :

$$\sigma = kG$$

k : constante de cellule, en m^{-1} .

Si la cellule de conductimétrie est constituée de deux électrodes planes parallèles de même surface immergée S, distantes de L, on peut écrire :

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

La conductivité est indépendante du système de mesure. Elle ne dépend que de la température, de la nature des ions présents dans la solution et de leur concentration.

Rq : Certains conductimètres donnent directement la valeur de la conductivité de la solution.



Conductivité molaire ionique d'un ion

Tous les ions ne contribuent pas de la même façon à la conductivité d'une solution. En effet, le passage du courant dans une solution électrolytique se fait par transfert des charges (donc par mouvement des ions) dans la solution. Or chaque ion a une capacité de déplacement plus ou moins importante.

L'aptitude d'un ion à participer à la conduction du courant est caractérisée par sa **conductivité molaire ionique** λ , exprimée en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

Rq : La conductivité molaire ionique d'un ion dépend de la température et de la nature du solvant.

Ion	λ ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
H_3O^+	35,0
HO^-	19,9
Na^+	5,01
Cl^-	7,63
Ag^+	6,19
NO_3^-	7,14
CH_3COO^-	4,09

Conductivité d'une solution et conductivité molaire ionique des ions

En plus de dépendre de la nature des ions présents, la conductivité d'une solution dépend également de la concentration de chacun d'eux. En effet, plus la concentration d'un ion sera élevée, plus le transfert de charges pourra se faire rapidement au sein de la solution.

La conductivité d'une solution électrolytique contenant p ions différents suit alors une loi additive, la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

Rq : La concentration des ions s'exprime ici en $mol \cdot m^{-3}$ et pas en $mol \cdot L^{-1}$. La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des concentrations « faibles » ($< 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$)

Conductivité et avancement d'une transformation chimique

Lors de l'étude de l'évolution d'une réaction chimique, l'établissement du tableau d'avancement permet à chaque instant d'établir une relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité de matière, et donc la concentration des ions présents dans la solution.

La théorie donne également une relation linéaire entre la conductivité d'une solution électrolytique et la concentration de chacun des ions présents dans la solution.

On peut donc à chaque instant établir une relation entre la conductivité d'une solution et l'avancement de la réaction.

Une simple mesure de la conductivité d'une solution électrolytique au sein de laquelle a lieu une transformation chimique permet donc de suivre l'évolution de cette réaction chimique.

Par ailleurs, une analyse de l'évolution des concentrations des espèces ioniques en solution permet de prédire l'évolution de la conductivité de la solution au cours d'une réaction ou d'un titrage.

Rq : Il ne faut pas oublier de prendre en compte les ions spectateurs, qui ne participent pas à la réaction chimique, mais qui contribuent à la conductivité de la solution.

Rappel : La concentration des ions doit être exprimée en $mol \cdot m^{-3}$.



Titrage conductimétrique

1. Conductimètre.

Un conductimètre est constitué d'une sonde conductimétrique reliée à une interface.

La sonde mesure une tension entre deux électrodes, et l'interface convertit cette tension en une valeur de conductivité.

Pour que les valeurs de conductivité affichées par le conductimètre soient précises, il faut travailler avec un calibre adapté. Le calibre du conductimètre correspond à la plus grande valeur qu'il peut mesurer de manière fiable.

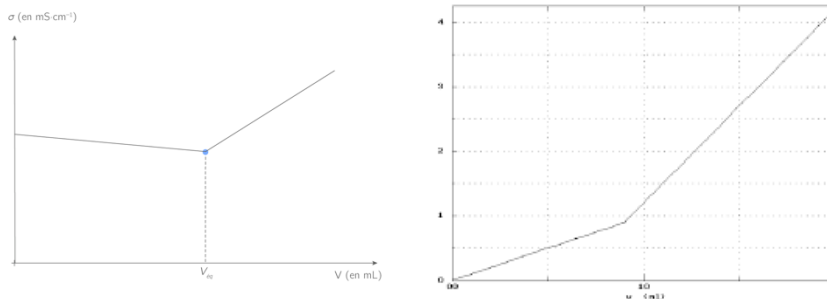
- Plus le calibre est petit, plus l'étendue des conductivités mesurées est faible, et donc plus chaque conductivité mesurée est précise.
- Seules les conductivités de valeur inférieure au calibre sont fiables.

Lors de l'utilisation d'un conductimètre, il est donc nécessaire de faire attention au calibre choisi.

Rq : *Le choix doit être fait avant la première mesure. Aucun changement n'est possible par la suite. Il est donc nécessaire de faire une première mesure avec la solution initiale et de réfléchir à l'évolution de la conductivité au cours de la réaction.*

2. Courbe de titrage.

La courbe de titrage présente l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de réactif titrant versé. Elle peut être modélisée par demi-droites de pentes différentes.



3. Détermination du point d'équivalence.

Le point de jonction entre les 2 droites marque le changement de réactif limitant.

- Avant ce point, le réactif limitant est le réactif titrant.
- Après ce point, le réactif limitant est le réactif titré.

Le point d'équivalence se trouve donc au niveau du point de jonction entre les 2 droites.

4. Interprétation de l'allure de la courbe de titrage

Pour justifier l'allure de la courbe de titrage, il faut faire le bilan des ions mis en jeu lors du titrage.

Rq : *Les ions spectateurs doivent être pris en compte dans la conductivité de la solution.*

L'évolution des concentrations des ions présents dans la solution, et leur conséquence sur la conductivité de la solution permettent de justifier l'allure de la courbe.

