

Première Partie :
La mesure en
chimie
Unité 5
5 H

Conductimétrie

قياس الموصلة



1^{er} Bac Sciences
 Chimie

I – Conductance d'une solution électrolytique :

1 – Nature de courant électrique dans les solutions électrolytiques : 1-1 – Activité :

On met dans un tube de forme U un mélange de solution aqueuse de sulfate de cuivre II ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) (figure 1) et la solution aqueuse de dichromate de potassium acidifiée ($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) (figure 2).

On émerge deux électrodes de graphite à chaque extrémité du tube et on les connecter à un générateur électrique.

Au bout d'une durée, on remarque l'apparition d'une couleur orange à côté de l'anode (l'électrode associée au pôle positif du générateur), et la couleur bleu à côté de la cathode (l'électrode associée au pôle négatif du générateur).

a- Quelles sont les espèces chimiques qui permettent de conduire l'électricité dans la solution ?

Les espèces chimiques qui permettent au courant électrique de traverser la solution sont les ions : K^+ et Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ et SO_4^{2-} et H^+ .

b- Quelle est l'espèce chimique responsable de la couleur bleu à côté de la cathode ?

Les ions Cu^{2+} sont caractérisés par la couleur bleu.

c- Quelle est l'espèce chimique responsable de la couleur orange à côté de l'anode ?

Les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont caractérisés par la couleur orange.

d- Déterminer l'élément chimique qui s'est déplacé vers la cathode et vers l'anode.

L'apparition de la couleur bleu à côté de la cathode indique que les ions Cu^{2+} sont déplacés vers la cathode, et l'apparition de la couleur orange à côté de l'anode indique que les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont déplacés vers l'anode.

e- déduire la nature du courant électrique dans les électrolytes.

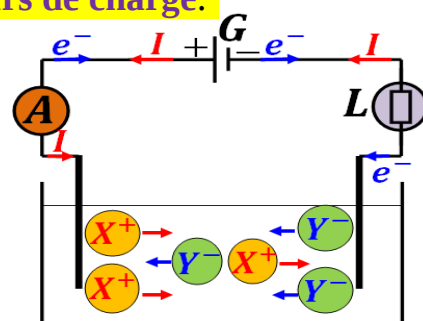
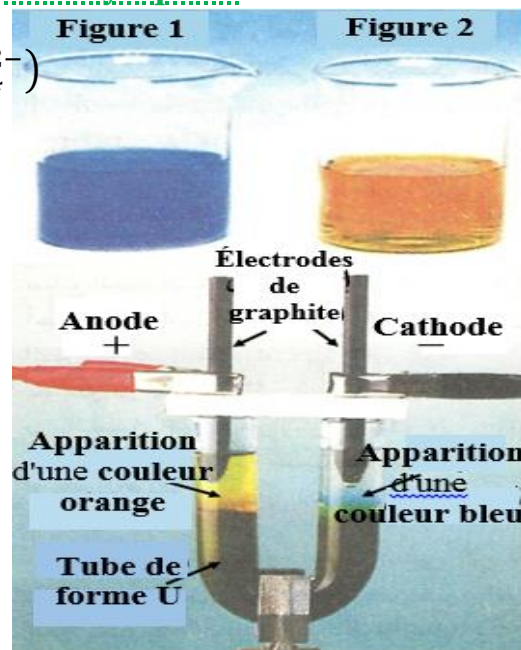
Le courant électrique dans les électrolytes est le double déplacement des ions. Les cations se déplacent selon le sens conventionnel du courant électrique et les anions dans le sens inverse.

1-2 – Résumé :

Le courant électrique produit par le déplacement de porteurs de charge.

⊕ Dans les métaux : est un déplacement des électrons libres dans le sens opposé du sens conventionnel.

⊕ Dans les électrolytes : est un double déplacement des cations dans le sens conventionnel et des anions dans le sens opposé du sens conventionnel.



2 – La loi d'Ohm dans les solutions électrolytiques :

2-1 – Activité :

On réalise le montage expérimental ci-contre où le bécher contient la solution de chlorure de sodium et les électrodes sont parallèles et complètement immergées dans la solution. On applique une tension alternative sinusoïdale de sorte que nous enregistrons différentes valeurs de la tension efficace U et de l'intensité de courant I correspondante, et on obtient les résultats suivants :

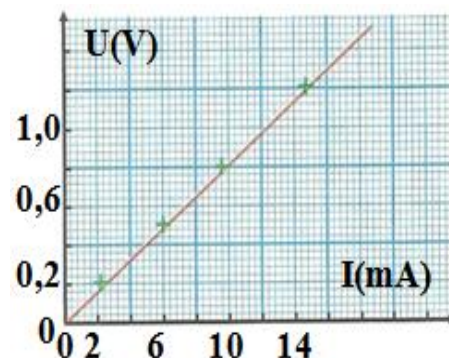
14,4	10	6,4	2,4	0	$I(\text{mA})$
1,2	0,8	0,44	0,2	0	$U(\text{V})$

a- Tracer la courbe de la variation de U en fonction de I .

Voir ci-contre.

b- Que concluez-vous ? La loi d'Ohm est-elle validée pour la solution électrolytique ?

La courbe est une fonction linéaire. Alors, on conclut que la tension U et l'intensité de courant I sont proportionnelles, ce qui indique que la solution électrolytique vérifie la loi d'Ohm.



2-2 – Résumé :

Dans une portion d'une solution électrolytique entre deux plaques, la tension U et l'intensité de courant I traverser la solution subir la loi d'Ohm, qui s'exprime :

$U = R \cdot I$ ou $I = G \cdot U$ où $S \leftarrow G = \frac{1}{R} \rightarrow \Omega$ la Conductance de la portion de la solution électrolytique est l'inverse de la résistance.

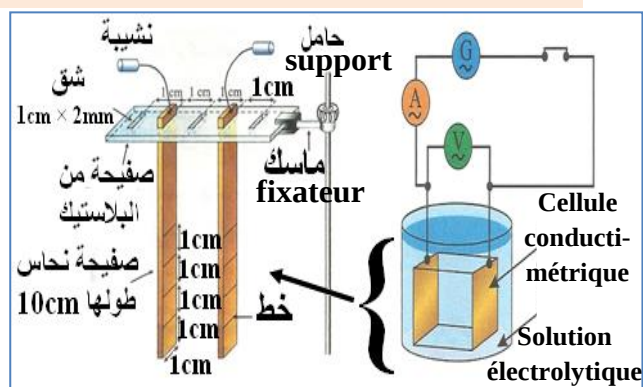
3 – Les facteurs influençant la conductance d'une solution :

3-1 – Facteurs associés à la cellule conductimétrique :

La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques planes et parallèles de même surface, séparées par la distance L .

On fixe les deux plaques à une distance de $L = 1 \text{ cm}$ et on les place dans un bécher contenant 500 mL de solution de chlorure de sodium de $C = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis on réalise le montage expérimental ci-contre.

■ On change la surface S immergée dans la solution en déplaçant la position du fixateur sur le support et en mesurant la tension efficace U et l'intensité de courant I à chaque position, on obtient les résultats suivants :



a- Compléter le tableau. Que concluez-vous ?

Voir ci-contre. On remarque que la Conductance G augmente si on augmente la surface S immergée en raison du nombre croissant d'ions capables de se déplacer d'une électrode à l'autre.

$S(\text{cm}^2)$	1	2	3	4
$G(\mu\text{S})$	137	280	415	545
$\frac{G}{S} \text{ (SI)}$	1,4	1,4	1,4	1,4

■ On Règle la hauteur des électrodes de sorte que la surface immergée reste $S = 1 \text{ cm}^2$ et on change la distance L entre les deux plaques en choisissant deux fissures (شقين) appropriés, on obtient les résultats suivants :

b- Compléter le tableau. Que concluez-vous ?

Voir ci-contre . On remarque que la

Conductance G diminue avec

l'augmentation de la distance L en raison du

nombre croissant d'espèces chimiques capables de bloquer le déplacement des ions d'une électrode à l'autre.

L(cm)	1	2	3	4
G(μ S)	137	70	44	34
$G \times L$ (10^{-6} SI)	1,4	1,4	1,4	1,4

Conclusion : La Conductance G d'une portion d'une solution électrolytique entre deux plaques dépend de la surface S immergée et de la distance L où :

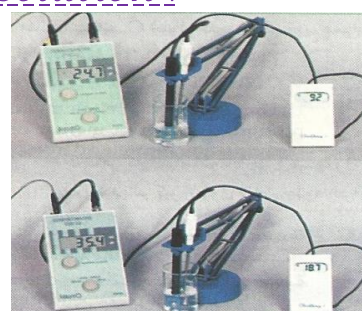
- La Conductance G augmente quand la surface S immergée augmente.
- La Conductance G augmente quand la distance L diminue.
- La Conductance G dépend de l'état de la surface des électrodes (propre, sale, rugueux).

3-2 - Facteurs associés aux caractéristiques de la solution :

■ On maintient les dimensions géométriques de la cellule conductimétrique fixent et on mesure la Conductance G d'une solution de chlorure de sodium de $C = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ à deux températures différentes, on obtient les résultats suivants :

a- Comment la température influence-t-elle la Conductance G ?

$\theta(^{\circ})$	9,2	18,7
G (μ S)	24,7	35,4



On remarque que la Conductance G augmente avec l'augmentation de la température car plus la température est élevée, plus les ions se déplacent rapidement.

■ On mesure la Conductance G de solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations, on obtient les résultats suivants :

b- Comment la concentration de la solution influence-t-elle la Conductance G ?

10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$C (\text{mol. L}^{-1})$
3,2	1,6	0,65	$G (\text{mS})$

On remarque que la Conductance G augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution car plus la concentration est élevée, plus le nombre d'ions déplacés entre les électrodes est élevé.

■ On mesure la Conductance G de différentes solutions de chlorure de même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, on obtient les résultats suivants :
c- Pourquoi la valeur de la Conductance G a-t-elle variée lors du changement de la nature de la solution ?

$G (\text{mS})$	Solutions
3,2	$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
6,2	$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
10,8	$\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

On remarque que la Conductance G varie selon la nature des ions présents dans la solution. Par exemple, la solution de chlorure de sodium et la solution d'hydroxyde de sodium se différencient par leurs anions, ce qui provoque leur conductivité différente.

Conclusion :

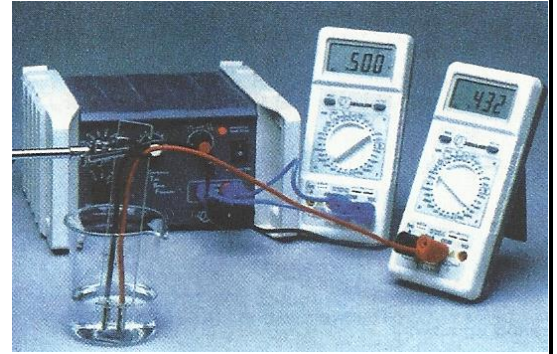
- La Conductance G augmente avec l'augmentation de la température .
- La Conductance G augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution, c'est-à-dire $G = \alpha \cdot C$.
- La Conductance G dépend de la nature du soluté, c'est-à-dire la nature des ions présents dans la solution.

II-Détermination de la concentration de la sol ionique par la conductimétrie:

1 – Activité :

On réalise le **montage expérimental** ci-contre où on verse dans le **bécher** une **solution de chlorure de sodium** de **différentes concentrations** et on mesure la **Conductance G** de cette solution, on obtient les **résultats suivants** :

5	4	3	2	1	C (mmol.L ⁻¹)
1,75	1,40	1,05	0,70	0,35	G (mS)



On verse $V = 5 \text{ mL}$ du **sérum physiologique** (solution de chlorure de sodium diluée) dans une **fiolle jaugée de 500 mL** et on ajoute l'**eau distillée** jusqu'à ce que le **liquide** atteigne le **trait de jauge**, puis on met la **solution obtenue** dans le **bécher** et on mesure sa **Conductance G** qui vaut $G = 1,25 \text{ mS}$.

a- Tracer la **courbe d'étalonnage $G = f(C)$** .

Voir ci-contre .

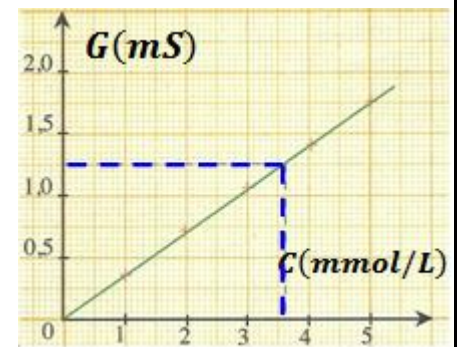
b- Déterminer la **valeur du coefficient de dilution** du **sérum physiologique** ? Quel est le **but** de la **dilution** ?

D'après la **relation de dilution**, on a $C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$.

Alors, le **coefficient de dilution** : $\alpha = \frac{V_f}{V_i} = \frac{500}{5} = 100$

Nous faisons la **dilution** parce que nous observons que la

courbe d'étalonnage $G = f(C)$ ne reste **linéaire** que pour les **solutions diluées**.



c- A l'aide de la **courbe d'étalonnage $G = f(C)$** , déterminer la **concentration** de la **solution de chlorure de sodium** préparée à partir du **sérum physiologique** puis en déduire la **concentration** de la **solution de chlorure de sodium** dans le **sérum physiologique**.

On a $G = 1,25 \text{ mS}$. Et à l'aide de la **courbe d'étalonnage**, on trouve que la **concentration correspondante** de cette valeur est $C_f = 3,6 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Ainsi, la **concentration** de la **solution de chlorure de sodium** dans le **sérum physiologique** est $C_i = \alpha \cdot C_f = 100 \times 3,6 \cdot 10^{-3} = 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$.

2 – La courbe d'étalonnage $G = f(C)$:

On effectue la **mesure** de la **conductance** de **différents échantillons** (de **concentrations connues**) d'une **solution électrolytique** du **même type** de **solution électrolytique inconnue** « d'une **concentration inconnue** », puis on trace la **courbe $G = f(C)$** appelée **courbe d'étalonnage**.

On effectue la **mesure** de la **conductance** de la **solution inconnue**, et à l'aide de la **courbe d'étalonnage**, on détermine sa **concentration**.

3 – Les limites d'utilisation d'une courbe d'étalonnage $G = f(C)$:

Pour déterminer la **concentration** d'une **solution** à l'aide de la **courbe d'étalonnage**, il faut que :

- ⊕ La **solution** contient un **seul solvant**.
- ⊕ Tous les **autres facteurs** soit **fixe**.
- ⊕ la **concentration inconnue** soit dans le **domaine des concentrations utilisées**
 $C < 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

III– La conductivité d'une solution électrolytique :

1 – Définition :

Puisque la **Conductance** G d'une portion d'une solution électrolytique est **proportionnelle** avec la **surface** S **immergée** des électrodes et est **inversement proportionnelle** à la **distance** L entre elles, on peut écrire : $S \leftarrow G = \sigma \cdot \frac{S}{L} \begin{matrix} \rightarrow m^2 \\ \rightarrow m \end{matrix}$

Où σ : la **conductivité d'une solution électrolytique** et son unité dans (SI) est $S \cdot m^{-1}$.

Remarque :

Le **rapport** $\frac{S}{L}$ est une **grandeur** qui caractérise la **cellule conductimétrique** appelée **constante de cellule** et son unité est m .

La **Conductance** G ne caractérise pas la **solution**, elle dépend de la **portion** de la **solution électrolytique** entre les deux **plaques cellulaires**.

Mais, la **conductivité** σ caractérise la **solution**, et qui traduit la **capacité** de la **solution à conduire le courant électrique**. C'est une l'un des **propriétés** de la **solution directement mesurables** par un appareil appelé **conductimètre**.

2 – la conductivité et la concentration d'une solution :

Pour les solutions diluées, on a $G = \alpha \cdot C$ et $G = \sigma \cdot \frac{S}{L} = K \cdot \sigma$

Donc $\sigma = \left(\alpha \cdot \frac{L}{S}\right) \cdot C = \lambda \cdot C$ Où λ : la **conductivité molaire de la solution**.

IV– La Conductivité molaire ionique :

1 – Définition :

Chaque **ion** dans une **solution** se caractérise par sa **taille**, sa **charge** et **leur état de solvation** (pour les **solutions aqueuses**), ce qui le **différencie** des **autres types** des **espèces chimiques** qui se trouve dans la **solution** en termes de **capacité à conduire de l'électricité**. Cette **capacité** est exprimée par une **grandeur physique** appelée **conductivité molaire ionique** λ_X et son unité dans (SI) est $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

2 – la conductivité d'une solution et la conductivité molaire ionique :

Le **passage du courant électrique** dans une **solution électrolytique** est dû au **double déplacement** des **ions**.

On admet que σ^+ est dû aux **cations** et σ^- est dû aux **anions**.

On considère que la **conductivité** σ de la **solution** est la **somme** des deux **conductivité** σ^+ et σ^- , alors on écrit : $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$.

La **conductivité** σ^- est **proportionnelle** à la **concentration effective des anions**, alors on écrit : $\sigma^- = \lambda_{X^-} \cdot [X^-]$.

La **conductivité** σ^+ est **proportionnelle** à la **concentration effective des cations**, alors on écrit : $\sigma^+ = \lambda_{Y^+} \cdot [Y^+]$.

Ainsi, la **conductivité** σ d'une **solution électrolytique** composée de **cations** Y^+ et d'**anions** X^- s'écrit comme suit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_{X_i} \cdot [X_i] = \lambda_{X^-} \cdot [X^-] + \lambda_{Y^+} \cdot [Y^+]$$

λ (S.m ² .mol ⁻¹)	Anions	λ (S.m ² .mol ⁻¹)	Cations
2,0 x 10 ⁻²	HO ⁻ (aq)	3,5 x 10 ⁻²	H ⁺ (aq)
7,8 x 10 ⁻³	Br ⁻ (aq)	7,4 x 10 ⁻³	K ⁺ (aq)
7,7 x 10 ⁻³	I ⁻ (aq)	7,4 x 10 ⁻³	NH ₄ ⁺ (aq)