

Commençons l'étude d'une méthode physique qui permet de déterminer des quantités de matière d'espèces chimiques ioniques sans qu'il y ait une transformation chimique entre elles. Cette méthode est la conductimétrie.

LA CONDUCTIMÉTRIE

En conductimétrie, on mesure une grandeur appelée conductance G d'une portion de solution ionique.

I- LA CONDUCTANCE G D'UNE PORTION DE SOLUTION IONIQUE

1- Mesure et définition

Cf TP : Mesure et expression de la conductance

Voyons quels facteurs peuvent influencer la valeur de la conductance G d'une portion de solution ionique.

2- Facteurs d'influence

Cf TP : Mesure et expression de la conductance

Voyons comment déterminer la quantité de matière d'un soluté ionique par mesure de la conductance G d'une portion de solution ionique.

3- Détermination d'une quantité de matière

(Cf TP : Détermination de la concentration d'une solution de sérum physiologique par conductimétrie)

Ce TP ne sera pas fait donc faire l'exercice 7 p 69 qui s'y rapporte.

Trouvons la relation entre la conductance G et la conductivité σ d'une solution ionique.

II- LA CONDUCTIVITÉ σ D'UNE SOLUTION IONIQUE

Activité : Relation entre la conductance G et la conductivité σ d'une solution ionique

1- Influence de la surface immergée S des 2 électrodes

Les valeurs du TP ont été reportées dans le tableau ci-dessous.

G (S)	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
S (m^2)	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
G/S ($S \cdot m^{-2}$)	14,5	14,5	14,0

➤ Calculer le rapport G/S et exprimer G en fonction de S .

$$\langle G/S \rangle = 14,3 \text{ S} \cdot m^{-2} \quad \Rightarrow \quad G = 14,3 \times S$$

➤ Conclure.

La conductance G d'une portion de solution ionique est proportionnelle à la surface immergée S des deux électrodes.

2- Influence de la distance L entre les 2 électrodes

Les valeurs du TP ont été reportées dans le tableau ci-dessous.

G (S)	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$
L (m)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$
GL (S.m)	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

➤ Calculer le produit $G \times L$ et exprimer G en fonction de $1/L$.

$$\langle G \times L \rangle = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.m} \Rightarrow G = 2,6 \cdot 10^{-5} \times (1/L)$$

➤ Conclure.

La conductance G d'une portion de solution ionique est inversement proportionnelle à la distance L séparant les deux électrodes.

3- La relation

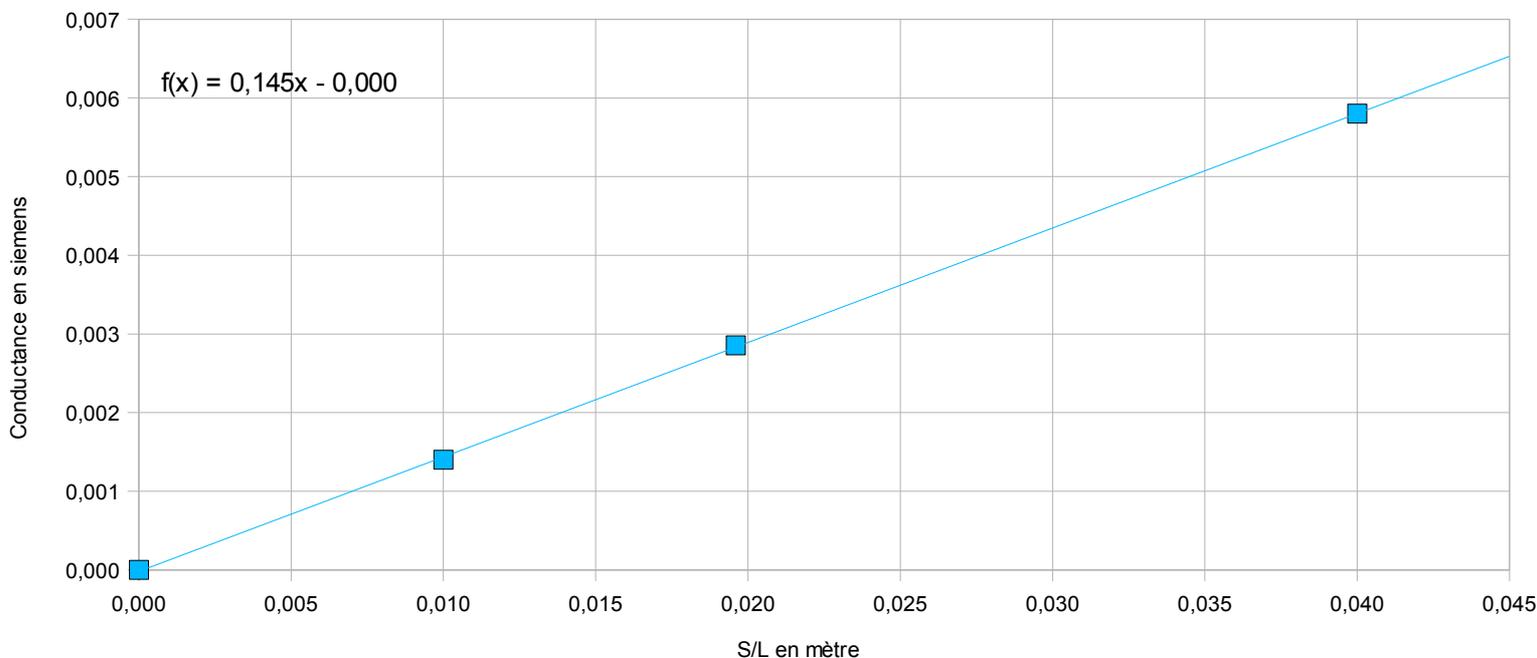
➤ Reprendre les valeurs du 1^{er} tableau et déterminer le rapport S/L . ($L = 1,0 \cdot 10^{-2}$ m).

G (S)	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
S/L (m)	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$

➤ Tracer $G = f(S/L)$. Qu'obtenez-vous ?

On obtient une droite croissante passant par l'origine.

Etude de la conductance en fonction
du rapport S/L



➤ En déduire une relation exprimant G en fonction de S/L . On notera σ le coefficient directeur et on l'appellera conductivité de la solution.

$$G = a \times \frac{S}{L}$$

$$a = \frac{G(A) - G(O)}{S/L(A) - S/L(O)} = \frac{5,80 \cdot 10^{-3} - 0}{4,0 \cdot 10^{-2} - 0} = 0,14 \text{ S.m}^{-1}$$

$$\text{➤ } G = 0,14 \times \frac{S}{L}$$

Bilan :

La conductance G d'une portion de solution ionique peut se mettre sous la forme :

$$G = \sigma \times \frac{S}{L}$$

$L/S = k$ k est une caractéristique de la cellule utilisée. C'est la constante de cellule en m^{-1}

G : conductance de la portion de solution ionique en Siemens (ohm^{-1})

S : surface immergée des 2 électrodes (en m^2)

L : distance séparant les 2 électrodes (en m)

σ : conductivité de la solution en S.m^{-1} . Elle traduit l'aptitude d'une solution à conduire le courant électrique.

Essayons de voir si la conductivité σ d'une solution ionique dépend de la concentration molaire de soluté apporté de celle-ci.

Nous avons vu que pour des solutions ioniques peu concentrées, contenant un seul type de cation et un seul type d'anion, la conductance G est proportionnelle à la concentration molaire de soluté apporté :

$$G = a \times C \quad \text{or} \quad G = \sigma \times \frac{S}{L} = a \times C \quad \Rightarrow \quad \sigma = a \times \frac{C \times L}{S}$$

Donc la conductivité σ est proportionnelle à la concentration molaire de soluté apporté de la solution ionique.

Résumons ceci.

Pour une solution ionique peu concentrée, la conductivité σ est proportionnelle à la concentration molaire de soluté apporté de celle-ci.

Question : Quelles sont les autres facteurs qui influencent la valeur de la conductivité d'une solution ionique ?

- Nature des ions contenus dans la solution
- Température

La conductivité σ d'une solution ionique augmente avec la température. Elle dépend de la nature des ions présents en solution ionique.

III- CONDUCTIVITÉ MOLAIRE IONIQUE λ_I D'UN ION EN SOLUTION

1- Définition

Cf TP : Exploitation de mesures de conductance de différentes solutions ioniques

Voyons maintenant son expression.

2- Expression

Cf TP : Exploitation de mesures de conductance de différentes solutions ioniques

Donnons maintenant l'expression de la conductivité σ dans le cas d'un mélange de solutions ioniques diluées.

Remarque : Cas d'un mélange de solutions ioniques diluées

Dans le cas d'un mélange de solutions aqueuses de chlorure de potassium ($K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) et de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$), la conductivité σ s'exprime de la façon suivante :

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

Comparons quelques valeurs de conductivité molaire ionique de certains ions.

3- Comparaison des valeurs

Cf les tableaux annexes dans le TP : Exploitation de mesures de conductance de différentes solutions ioniques

Questions :

- *Que peut-on dire de la conductivité molaire ionique de l'ion oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ par rapport à celle de l'ion lithium $Li^+_{(aq)}$, à celle de l'ion sodium $Na^+_{(aq)}$, ou celle de l'ion potassium $K^+_{(aq)}$? + élevée*
- *Que peut-on dire de la conductivité molaire ionique de l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ par rapport à celle de l'ion chlorure $Cl^-_{(aq)}$, ou celle de l'ion iodure $I^-_{(aq)}$? + élevée*

Les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ et hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ ont une conductivité molaire ionique nettement supérieure à celles des autres ions.