

Sommaire

I- Conduction dans les solutions aqueuses

II- Conductance d'une solution ionique

2-1/ Solution électrolytique

2-2/ Cellule de mesure de la conductance (Cellule conductimétrique)

2-3/ Résistance et conductance électrique

III- Facteurs influençant la conductance

3-1/ Influence des caractéristiques géométriques de la cellule

3-2/ Influence des caractéristiques de la solution

3-3/ Courbe d'étalonnage $G = f(C)$

IV- La conductivité d'une solution électrolytique

4-1/ Relation entre la conductance et la conductivité

4-2/ Facteurs influençant la conductivité

4-3/ Conductivité molaire ionique d'un ion

4-4/ Conductivité d'une solution

V- Exercices

5-1/ Exercice 1

5-2/ Exercice 2

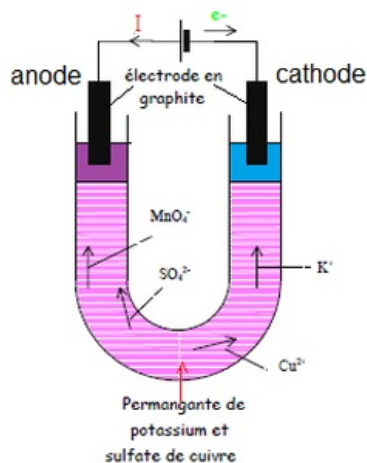
5-3/ Exercice 3

5-4/ Exercice 4

I- Conduction dans les solutions aqueuses

Expérience

On réalise le montage suivant :



On constate que :

Les cations Cu^{2+} caractérisés par la couleur bleue migrent vers la cathode (borne négative du générateur), ce sont des cations.

Les anions MnO_4^- caractérisés par la couleur violette migrent vers l'anode (borne positive du générateur), ce sont des anions.

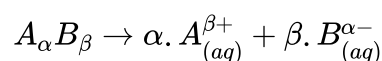
Conclusion

Dans les solutions aqueuses, le passage du courant électrique est dû à un déplacement d'ions : les ions positifs (cations) se déplacent dans le sens conventionnel du courant (vers la borne - du générateur) et les ions négatifs (anions) dans le sens contraire (vers la borne + du générateur).

II- Conductance d'une solution ionique

2-1/ Solution électrolytique

Les corps purs solides qui se dissolvent dans des solvants en donnant des ions sont des "Électrolytes" :



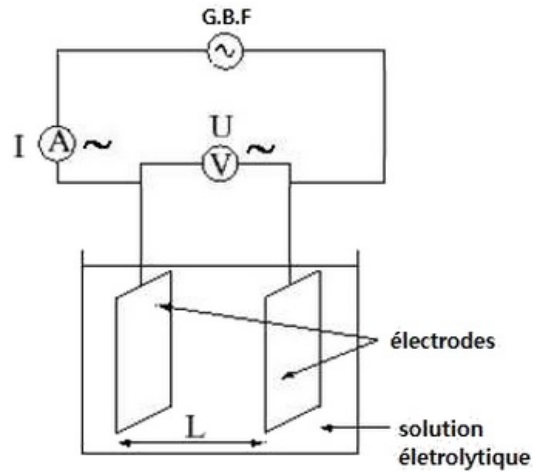
La solution est formée d'ions stabilisés par le solvant et une telle solution conduit le courant électrique car les ions peuvent migrer sous l'action d'un champ électrique.

2-2/ Cellule de mesure de la conductance (Cellule conductimétrique)

La cellule de mesure de conductance est constituée de deux plaques métalliques planes, de même surface S , parallèles, disposées l'une en face de l'autre et séparées par une distance L .

Si on plonge les électrodes de la cellule dans une solution électrolytique, on peut mesurer la conductance G .

Le volume de liquide compris entre les électrodes : $V = S \cdot L$

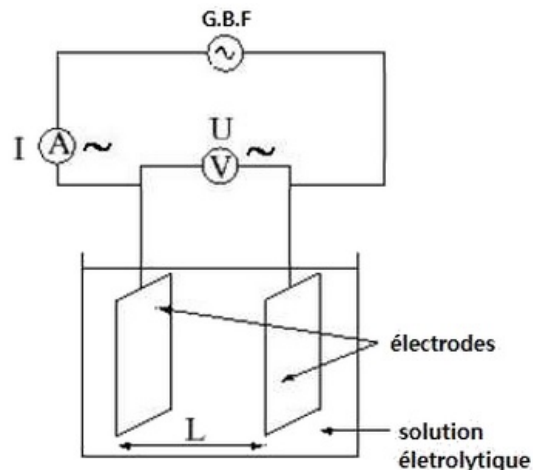


2-3/ Résistance et conductance électrique

La conductance d'une solution exprime son aptitude à conduire le courant électrique, elle est égale à l'inverse de la résistance.

Pour mesurer la conductance G d'une solution électrolytique, il suffit de mesurer la tension U entre les plaques de la cellule (plongées dans la solution) et l'intensité I du courant qui traverse la solution.

La portion de la solution qui se trouve entre les deux plaques se comporte comme un dipôle de résistance $R = \frac{U}{I}$, et sa conductance est $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ (en Siemens S)



III- Facteurs influençant la conductance

3-1/ Influence des caractéristiques géométriques de la cellule

Pour une solution donnée, la conductance G augmente quand :

- La surface S d'une électrode augmente.
- La distance L entre les électrodes diminue.

La conductance est proportionnelle à la surface S des électrodes et inversement proportionnelle à la distance L qui les séparent.

3-2/ Influence des caractéristiques de la solution

La concentration

La conductance de la solution augmente avec sa concentration molaire.

Nature de l'électrolyte

La conductance d'une solution dépend de la nature du soluté, c'est-à-dire des ions présents dans la solution.

La température

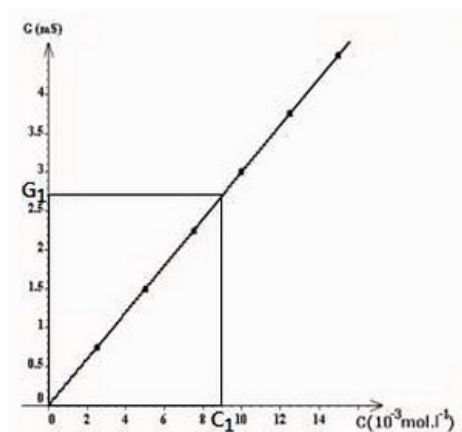
La conductance d'une solution augmente avec sa température.

3-3/ Courbe d'étalonnage $G = f(C)$

A la même température, on mesure la conductance pour des solutions de chlorure de sodium de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de la conductance en fonction de la concentration.

Le tableau suivant fournit la conductance des différentes solutions :

| Solution | S_1 | S_2 | S_3 | S_4 | S_5 | S_6 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C ($mmol.L^{-1}$) | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10 | 12,5 | 15 |
| G (mS) | 0,75 | 1,5 | 2,25 | 3 | 3,75 | 4,5 |



On est en présence d'une fonction linéaire, son équation s'écrit : $G = k \cdot C$

k : dépend des caractéristiques de la cellule et de la nature du soluté.

La courbe $G = f(C)$ est appelée courbe d'étalonnage, elle permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de même soluté, en mesurant sa conductance.

Cette formule n'est valable que pour les solutions diluées : $C < 10^{-2} mol.L^{-1}$

IV- La conductivité d'une solution électrolytique

4-1/ Relation entre la conductance et la conductivité

La conductance G d'une solution électrolytique est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$:

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

- G : la conductance en Siemens (S)
- σ : la conductivité de la solution ($S.m^{-1}$)
- S : la surface des électrodes (m^2)
- L : la distance séparant les deux électrodes (m)

Le coefficient de proportionnalité σ représente la conductivité de la solution.

La grandeur σ est liée à la nature et la concentration des ions présents dans la solution.

Remarque

La conductance peut s'exprimer en $G = \sigma \cdot k$ avec $k = \frac{S}{L}$.

La constante k s'appelle la constante de la cellule, son unité est (m).

4-2/ Facteurs influençant la conductivité

La conductivité augmente quand :

- la concentration de la solution augmente.
- la température de la solution augmente.

Elle dépend aussi de la nature des ions présents dans la solution.

4-3/ Conductivité molaire ionique d'un ion

La conductivité d'un ion X_i est proportionnelle à sa concentration pour des valeurs inférieures à 10^{-2} mol/L :

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

Le coefficient de proportionnalité λ_i est appelé conductivité molaire ionique, son unité est le $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

La conductivité molaire ionique dépend de la température, de la nature du solvant et de l'ion considéré.

Conductivité molaire ionique de quelques ions

| Cations | λ_i° ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) | Anions | λ_i° ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) |
|-----------|----------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|
| H_3O^+ | 349,8 10^{-4} | OH^- | 199,2 10^{-4} |
| Na^+ | 50,1 10^{-4} | Cl^- | 76,3 10^{-4} |
| NH_4^+ | 73,4 10^{-4} | HSO_4^- | 79 10^{-4} |
| Ba^{2+} | 63,6 10^{-4} | CH_3COO^- | 40,9 10^{-4} |
| Li^+ | 38,7 10^{-4} | $HC_2O_4^-$ | 74,2 10^{-4} |
| K^+ | 73,5 10^{-4} | $C_2O_4^{2-}$ | 40 10^{-4} |
| Ca^{2+} | 59 10^{-4} | SO_4^{2-} | 80 10^{-4} |

Les ions H_3O^+ et OH^- ont une conductivité molaire ionique nettement plus grande que celle des autres ions, donc leur présence dans une solution confère à celle-ci une conductivité importante.

4-4/ Conductivité d'une solution

Pour une solution diluée contenant des ions $M_{(aq)}^+$ et $X_{(aq)}^-$ dont les concentrations sont notées $[M^+]$ et $[X^-]$, la conductivité peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{M^+} [M^+] + \lambda_{X^-} [X^-]$$

Plus généralement la conductivité d'une solution ionique contenant plusieurs ions est :

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

avec σ en $S \cdot m^{-1}$, et λ_i en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, et $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$

V- Exercices

5-1/ Exercice 1

On prélève 10mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0.05mol. L^{-1} que l'on met dans un bécher.

On dilue de manière à obtenir un volume total de 500mL .

1. Déterminer la concentration des ions après dilution.
2. Quelle est la conductivité de la solution contenue dans le bécher ?

On ajoute à ce bécher $1,50\text{g}$ de chlorure de sodium qu'on dissout totalement après agitation.

3. Déterminer la nouvelle conductivité de la solution.

Données :

- Masses molaires : $M_{Cl} = 35.5\text{g. mol}^{-1}$; $M_{Na} = 23\text{g. mol}^{-1}$.
- Mobilités des ions suivants (SI) : $\lambda_{Cl^-} = 76.10^{-4}$; $\lambda_{Na^+} = 50.10^{-4}$; $\lambda_{H_3O^+} = 350.10^{-4}$

5-2/ Exercice 2

Pour étalonner une cellule conductimétrique, on utilise une solution étalon de chlorure de potassium de concentration $c = 1,00.10^{-2}\text{mol. L}^{-1}$ à la température de 25°C .

On mesure la tension aux bornes de la cellule et l'intensité du courant qui la traverse, et on trouve $U = 1,57\text{V}$ et $I = 1,82\text{mA}$.

1. Exprimer puis calculer la conductance G en mS de la portion de solution comprise entre les électrodes.
2. Exprimer la conductimétrie σ de la solution en fonctions des conductivités molaires ioniques des ions présents et de leur concentration. Calculer σ .
3. Calculer la constante de la cellule $k = \frac{L}{S}$ en unités SI.

Les plaques de la cellule sont séparés d'une distance $L = 2,0\text{cm}$.

4) Quelle est leur surface ?

Données :

- $\lambda(K^+) = 7,35.10^{-3}\text{S. m}^2. \text{mol}^{-1}$; $\lambda(Cl^-) = 7,63.10^{-3}\text{S. m}^2. \text{mol}^{-1}$

5-3/ Exercice 3

On plonge totalement une cellule conductimétrique constituée de deux plaques parallèles (de surface $S = 1,0\text{cm}^2$) distantes de $L = 1,0\text{cm}$ dans une solution ionique.

La tension appliquée entre les deux électrodes de la cellule est $U = 1,00\text{V}$ et l'intensité électrique mesurée est $I = 12,0\text{mA}$.

1. Déterminer la résistance et la conductance de la portion de solution comprise entre les deux électrodes.
2. Déterminer la conductivité de la solution.
3. Quelle serait la valeur de la conductance si on immergeait à moitié les électrodes dans la même solution ?

4. Quelle serait la valeur de la conductance si on divisait par 2 la distance séparant les électrodes totalement immergées dans cette même solution ?

5-4/ Exercice 4

On dispose d'un volume $V_1 = 100\text{mL}$ d'une solution aqueuse S_1 de chlorure de potassium et d'un volume $V_2 = 50,0\text{mL}$ d'une solution aqueuse S_2 de chlorure de sodium.

La concentration molaire de la solution S_1 est égale à $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration molaire de la solution S_2 est égale à $C_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer les conductivités σ_1 et σ_2 de chacune de ces solutions.

On mélange ces deux solutions.

2. Calculer la concentration molaire de chaque ion dans le mélange.
3. Calculer la conductivité σ du mélange.
4. Quelle serait la valeur de la conductance mesurée à l'aide d'électrodes de surface $S = 1,0\text{cm}^2$, distantes de $L = 5,0\text{mm}$?

Données :

- $\lambda(K^+) = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\lambda(Cl^-) = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\lambda(Na^+) = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$