

Compétences

- Savoir expliquer qualitativement la loi de Kohlrausch pour la dosage par étalonnage.
- Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique
- Déterminer la conductivité d'une solution connaissant la **conductivité molaire ionique** et la concentration de chacun des ions.

Compétences expérimentales

- Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une **grandeur physique** et par la visualisation d'un changement de **couleur**, à l'aide de **courbes d'étalonnage** en utilisant la conductimétrie dans le domaine de la santé, de l'environnement ou d'un contrôle qualité.

Plan**1- Rappels d'électricité**

1.1- Courant électrique dans une solution électrolytique

1.2- La loi d'Ohm

2- Conductance d'une portion de solution électrolytique

2.1- Définition

2.2- Mesure de la conductance

3- Facteurs influants sur la conductance d'une solution**4- La géométrie de la mesure**

4.1- La surface immergées des électrodes S

4.2- La distance qui sépare les électrodes L

5- La conductivité de la solution

5.1- définition

5.2- La conductivité ionique

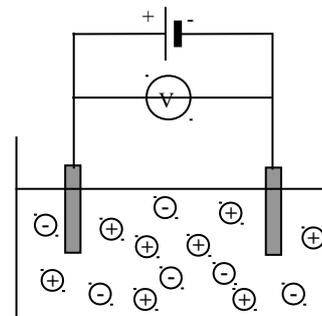
1- Rappels d'électricité

1.1- Courant électrique dans une solution électrolytique

Le passage du courant électrique dans une solution résulte de la migration des **cations** et des **anions**.

Les cations, chargés **positivement** sont attirés par la borne **négative** du générateur.

Les anions, chargés **négativement** sont attirés par la borne **positive** du générateur.



1.2- La loi d'Ohm

Pour deux électrodes plongées dans une solution électrolytique.

La loi d'ohm s'écrit :

$$U = RI$$

où

U est la **tension** (en **Volt**) aux bornes de **électrodes**

R est la **résistance** (en **ohm**) aux bornes de **électrodes**

I est la **intensité** (en **A**) dans le **circuit**

Cela signifie que la tension électrique entre les deux **électrodes** est proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse la portion de solution électrolytique comprise entre les électrodes.

2- Conductance d'une portion de solution électrolytique

2.1- Définition

La conductance G d'une portion de circuit électrique correspond à sa capacité à laisser passer le courant. Ce qui veut dire que plus la résistance de cette portion de circuit est grande plus sa conductance est **petite** et inversement. La conductance est égale à **l'inverse** de sa résistance.

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

où

G est la **conductance** (en **Siemens** symbole **S**)

R est la **résistance** (en **Ω**)

$$\text{or } R = \frac{U}{I}$$

Ainsi on peut en déduire, la conductance **de la portion de solution** se trouvant entre les 2 électrodes.

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

2.2- Mesure de la conductance

Il faut :

- Une cellule constituée de 2 plaques **conductrices** appelées **électrodes**. Elles sont en métal ou en graphite. Elles sont **parallèles** et sont plongées dans une solution aqueuse ionique.

On appelle constante de cellule k le rapport entre la surface des électrodes immergées et la distance qui les sépare soit $k = \frac{S}{L}$. Cette valeur caractérise la géométrie de la cellule conductimétrique.

les sépare soit $k = \frac{S}{L}$.

- Un générateur basse fréquence (GBF) auquel on relie la cellule et qui délivre entre ses électrodes une tension alternative sinusoïdale U que l'on mesure à l'aide **voltmètre** branché en **dérivation** sur la cellule.

- Un ampèremètre permet de mesurer **l'intensité** qui circule dans tout le circuit. Il est branché en **série**

Exemple : Lors d'une mesure de conductance, on lit sur l'ampèremètre 4 mA et sur le voltmètre 2V.

- 1- faire le schéma électrique de l'expérience
- 2- calculer la conductance

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

$$I = 4 \text{ mA} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

$$U = 2 \text{ V}$$

$$G = 2 \cdot 10^{-3} \text{ S}$$

3- Facteurs influant sur la conductance d'une solution

Les facteurs influant la conductance G d'une solution peuvent être classés en deux catégories

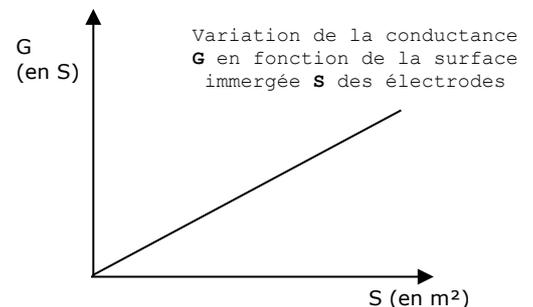
Géométrie de la mesure	Solution
<ul style="list-style-type: none"> - surface des électrodes - distance entre les électrodes 	<ul style="list-style-type: none"> - nature des ions - température - concentration

4- La géométrie de la mesure

4.1- La surface immergées des électrodes S

Plus la surface immergée des électrodes est grande, plus la conductance G est **grande**

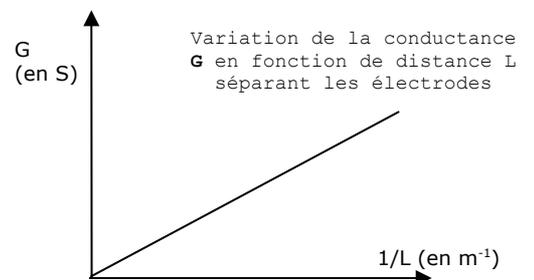
=> G est **proportionnelle** à la surface à S . Ce qui se traduit par $G = Cte \times S$



4.2- La distance qui sépare les électrodes L

Plus la distance séparant les deux électrodes est grande, plus la conductance G est **petite**

=> G est **inversement proportionnelle** à L . Ce qui se



traduit par $G = cte \times \frac{1}{L}$

A ce stade, on peut donc écrire :

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

où

- S est la surface des électrodes (en m^2)
- L est la distance entre les électrodes (en m)
- G est la conductance (en **S**)
- σ est la **conductivité** de la solution (en $S.m^{-1}$)

Exemple : Une cellule conductimétrique est constituée de deux plaques (électrodes) planes parallèles, de surfaces $S=1,0 \text{ cm}^2$ et distantes de $L=1,0 \text{ cm}$. Cette cellule est plongée dans une solution électrolytique et on applique à ses bornes une tension alternative sinusoïdale de fréquence $f=500\text{Hz}$ et de valeur efficace $U=2,0\text{V}$. On relève l'intensité efficace du courant qui circule dans l'électrolyte. $I=4,0 \text{ mA}$.

1. Déterminer la conductance de la colonne d'électrolyte contenu dans la cellule.

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

$I = 4 \text{ mA} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}$
 $U = 2\text{V}$

$G = 2 \cdot 10^{-3} \text{ S}$

2. En déduire la conductivité correspondante.

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

$G = 2 \cdot 10^{-3} \text{ S}$
 $L = 1 \text{ cm} = 0,01 \text{ m}$
 $S = 1 \text{ cm}^2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

$\sigma = 2 \cdot 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$

5- La conductivité de la solution

5.1- définition

La **conductivité** représente la capacité d'une solution à **laisser passer le courant**. Elle se note σ . Elle s'exprime en $S.m^{-1}$

Elle est donc une caractéristique d'une solution, elle ne dépend que de facteurs physico-chimique relatifs à la solution mais pas du système de mesure.

Elle est la somme de la conductivité de tous les ions qui la composent :

$$\sigma = \sum \sigma_i = \left(\sum \lambda_i [X_i] \right)$$

Exemple : Une solution de nitrate d'argent et de sulfate de cuivre

- quels sont les ions présents ? **NO_3^- ; Ag^+ ; SO_4^{2-} ; Cu^{2+}**
- exprimer la conductivité de la solution en fonction de celle des ions

$$\sigma = \sigma_{\text{nitrate}} + \sigma_{\text{Argent}} + \sigma_{\text{sulfate}} + \sigma_{\text{cuivre}}$$

5.2- La conductivité ionique

La conductivité d'un ion dépend :

La nature des ions

La nature des ions influent sur la conductance de la solution. La solution sera d'autant plus conductrice que les ions sont mobiles (petits et peu solvatés) et qu'ils portent une charge élevée.

Les ions hydroxydes (HO^-) et les ions oxonium (H_3O^+) ont une conductivité nettement **supérieure** à celle des autres ions.

La température de la solution

Lorsque la température augmente, l'agitation de ions **augmente** Ils sont donc plus **mobiles**.

Pour une bonne reproductibilité des mesures, la température doit être connue et rester constante d'une mesure à l'autre. Électrodes et solution doivent être en équilibre thermique.

Sa concentration

Plus la concentration d'un ion dans la solution électrolytique est grande, plus sa contribution à la conductance de la solution sera **grande** Donc plus sa **conductivité** sera grande

$$\sigma_i = \lambda_i \cdot [X_i]$$

où

$[X_i]$ est la concentration de la solution (en **mol.m⁻³**)
 σ_i est la **conductivité de l'ion X_i** (en **S.m⁻¹**)
 λ_i est la **conductivité molaire ionique** (en **S.m².mol⁻¹**)



Remarque : $1 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \frac{1 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

$$1 \text{ mS.cm}^{-1} = \frac{1 \text{ mS}}{1 \text{ cm}} = \frac{10^{-3} \text{ S}}{10^{-2} \text{ m}} = 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$$

Exemple : Une solution de chlorure d'hydrogène de concentration $c=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
données : $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{H}^+} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1. Faire la liste des ions présents et donner leur concentration respective en mol.m^{-3} .

$$[\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1,0 \text{ mol.m}^{-3}$$

2. Exprimer la conductivité de la solution en fonction de celle des ions.

$$\sigma = \sigma_{\text{Cl}} + \sigma_{\text{H}}$$

3. Exprimer la conductivité de chaque ion présent puis la calculer

$$\sigma_{\text{Cl}} = \lambda_{\text{Cl}} \cdot [\text{Cl}^-] = 7,63 \cdot 10^{-3} \times 1,0 = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{H}} = \lambda_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+] = 3,5 \cdot 10^{-2} \times 1,0 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

4. Calculer la conductivité de la solution.

$$\sigma = 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

Exemple : Une solution de chlorure de baryum de concentration $c=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
données : $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 11,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1- Calculer la conductivité de la solution.

$$[\text{Cl}^-] = 2,0 \text{ mol.m}^{-3} ; \quad [\text{Ba}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\sigma = \sigma_{\text{Cl}} + \sigma_{\text{Ba}}$$

$$= \lambda_{\text{Cl}} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ba}} \cdot [\text{Ba}^{2+}]$$

$$= 7,63 \cdot 10^{-3} \cdot 2,0 + 11,6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0$$

$$= 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$$

6- Application au titrage

Lire livre chimie p158 : Titrage par conductimétrie
assurez-vous de comprendre l'étude qualitative des variations de pentes.

Exercices p160

QCM 1-2

ex n° 5-16