

1. Electrolytes et conductivité

1.1 Définition

Un électrolyte est une solution permettant le passage du courant. C'est une conductivité de type ionique. Les porteurs de charge sont les ions (anions, cations) présents dans la solution.

1.2 Conductance d'une solution

La conductance d'une solution est une grandeur qui traduit la capacité d'une portion de solution entre deux plaques à laisser passer le courant. Elle se note G et s'exprime en siemens (S). La conductance est égale à l'inverse de la résistance.

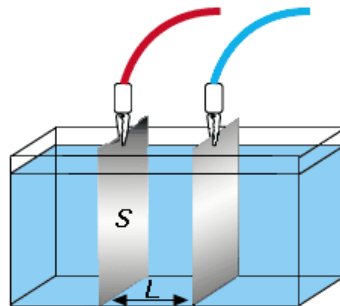
$$G = \frac{1}{R}$$

G : conductance (siemens S)

R : résistance (ohm Ω)

1.3 Conductimètre et cellule conductimétrique

Le conductimètre mesure la conductance G d'une portion de solution comprise entre deux lames de platine parallèle entre elles (de surface S et distantes de L). Ces deux lames constituent les électrodes et forment la cellule conductimétrique.



1.4 Conductivité

La conductance G est définie sur une portion de solution caractérisée par une largeur L et une section S . La conductance est proportionnelle au quotient $\frac{S}{L}$. Le coefficient de proportionnalité représente la conductivité, notée σ , de la solution. On a la relation :

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

G : conductance (siemens S)

S : section (m^2)

L : largeur (m)

σ : conductivité ($S \cdot m^{-1}$)

1.5 Relation entre conductivité et mobilité des ions

La mobilité μ est une grandeur qui est fonction de la nature de l'ion, de la nature du milieu et de la température. La conductivité de la solution est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum_i C_i |z_i| \mu_i F$$

σ : conductivité (S.m^{-1})

C_i : concentration molaire (mol.m^{-3})

z_i : charge de l'ion i

μ_i : mobilité de l'ion i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)

F : constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

1.6 Relation entre conductivité et conductivité molaire ionique

A partir de la relation précédente, on pose $\Lambda_i = |\mu_i|F$. La relation devient donc la suivante :

$$\sigma = \sum_i \Lambda_i C_i |z_i|$$

σ : conductivité (S.m^{-1})

C_i : concentration molaire (mol.m^{-3})

z_i : charge de l'ion i

Λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion i ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

Remarque : Λ_i dépend de la nature de l'ion, de la température mais aussi de la concentration de cet ion en solution. Pour s'extraire de la dépendance de Λ_i avec la concentration, les tables fournissent la valeur de Λ_i à concentration nulle. Elle est alors notée Λ_i^0 . C'est une valeur qui est extrapolée à dilution infinie.

1.7 Relation entre conductivité et conductivité molaire ionique tenant compte de la charge de l'ion notée λ_i

La conductivité d'une solution est aussi donnée par la relation :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

σ : conductivité (S.m^{-1})

C_i : concentration molaire (mol.m^{-3})

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion i tenant compte de sa charge ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

De même que précédemment, pour s'extraire de la dépendance de λ_i avec la concentration, les tables fournissent la valeur de λ_i à concentration nulle. Elle est alors notée λ_i^0 . C'est une valeur qui est extrapolée à dilution infinie.

2. Les principales applications de la conductivité

2.1 Détermination des constantes d'équilibre

La mesure de la conductance permet de déterminer l'avancement de la réaction et d'en déduire les valeurs des constantes d'acidité, de basicité ou de solubilité.

2.2 Cinétique chimique

La mesure de la conductance permet de suivre l'évolution de l'avancement de la réaction et donc de suivre l'évolution du système.

2.3 Electrophorèse

Cette technique permet de séparer dans une solution les espèces chargées positivement de celles qui sont chargées négativement. On utilise pour cela deux électrodes parallèles placées dans une cuve contenant une solution tampon de pH adapté à la manipulation. Le produit à analyser est déposé sur des languettes en nitrate de cellulose trempant dans la solution tampon par leur extrémité. Sous l'action du champ électrique régnant entre les deux électrodes, les ions positifs migrent vers la cathode alors que les ions négatifs migrent vers l'anode.

Les espèces neutres restent à leur position de départ sur la languette. On peut ainsi séparer les acides aminés d'un mélange. En effet, suivant la valeur du pH, les acides aminés sont ionisés positivement ou négativement et le choix judicieux du pH de la solution tampon permettra d'en ioniser certains positivement, d'autres négativement et certains pas du tout, ce qui permettra de les séparer dans la cuve à électrophorèse.

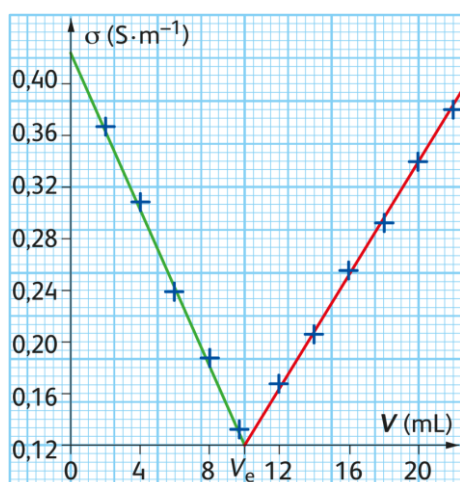
2.4 Dosages acido-basiques conductimétriques

Le dosage conductimétrique consiste à déterminer la concentration d'une solution inconnue en utilisant une réaction chimique durant laquelle on étudie l'évolution de la conductance de la solution pour différents états d'avancement. Le titrage conductimétrique est utilisé lorsque l'espèce à titrer est un ion.

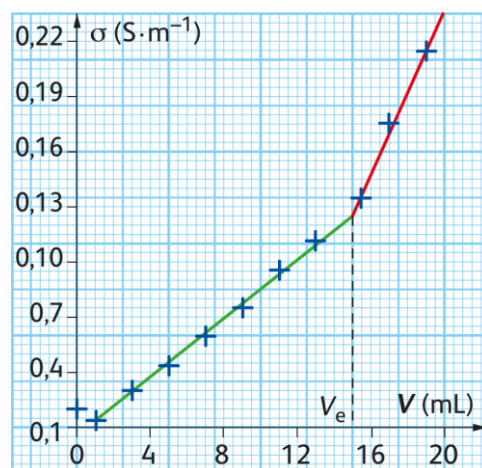
On suit l'évolution de la conductance G ou de la conductivité σ de la solution titrée en fonction du volume V de la solution titrante ajoutée. La courbe de titrage est la courbe de la conductance en fonction du volume de la solution titrante versée.

La courbe obtenue est constituée de segments de droites qui se coupent en un point. Ce point représente l'équivalence.

Exemple : Titrage conductimétrique d'un acide fort par une base forte et titrage conductimétrique d'un acide faible par une base faible



Titrage conductimétrique d'un acide fort par une base forte



Titrage conductimétrique d'un acide faible par une base forte

La détermination du point d'équivalence est plus facile qu'avec un dosage pH-métrique.

2.5 Dosage par précipitation avec suivi conductimétrique.

Au cours d'un dosage par précipitation, les concentrations des différentes espèces ioniques en solution varient. La conductivité de la solution peut alors varier considérablement.

Le but du dosage est de tracer la courbe de variation de la conductivité du milieu réactionnel en fonction du volume de réactif versé. L'analyse des particularités de cette courbe (changement de pente) permet de déterminer l'équivalence. La courbe obtenue est théoriquement formée par deux segments de droite.

Exemple : Titrage conductimétrique des ions chlorures contenu dans le lait par une solution de nitrate d'argent.

