

Chapitre 4 :

Propriétés électriques des solutions

1. Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode d'électro-analyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'un électrolyte [10].

1.1. L'électrolyte

L'électrolyte est une solution conductrice de l'électricité **Fig 4.1**. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution dont on peut distinguer :

- **Électrolytes forts** : des solutés qui se dissocient complètement dans le solvant donnant des solutions de forte conductivité électrique (comme les acides et les bases fortes) ;
- **Électrolytes faibles** : des solutés qui se dissocient partiellement dans le solvant donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les acides et les bases faibles).

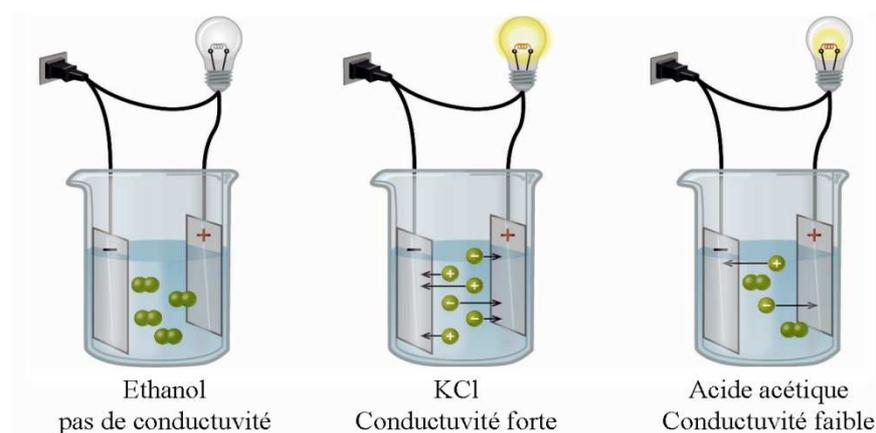


Fig 4.1 Différents types d'électrolyte [10]

1.2. La résistance et la résistivité

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique. Elle dépend de sa forme géométrique. La résistance d'un conducteur filiforme est définie par la loi d'Ohm **Fig 4.2.b**:

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.1)$$

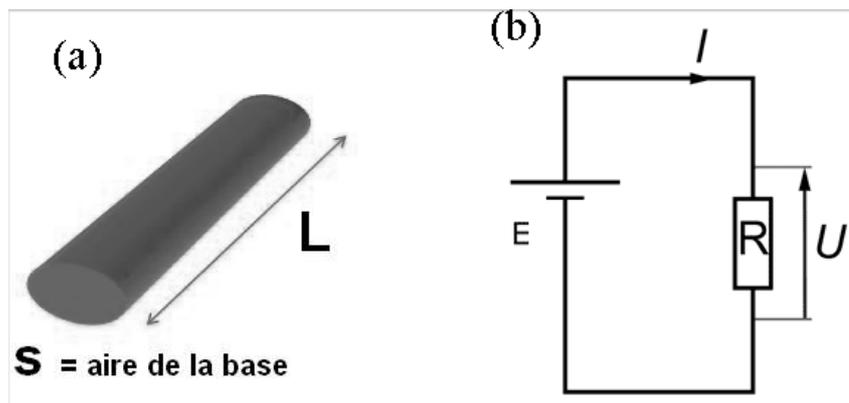


Fig 4.2 (a) Fil électrique cylindrique. (b) Circuit électrique

R : Résistance du matériau en Ω ,

U : Différence de potentiel entre les bornes du matériau en V ,

I : Intensité du courant électrique en A .

Pour un conducteur électrique, la résistance est définie aussi par **Fig 4.2.a** :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.2)$$

R : Résistance du matériau en Ω ,

ρ : Résistivité du matériau en $\Omega.m$,

l : Longueur du filament en m ,

S : la section du filament en m^2 .

La résistivité d'un électrolyte, d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique.

1.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. Elle est l'inverse de la résistivité [10].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

σ : Conductivité électrique en $S.m^{-1}$ (Siemens par mètre),
 ρ : Résistivité de la solution en $\Omega.m$.

2. Conductivité équivalente d'un électrolyte

On définit la conductivité équivalente (λ) d'un électrolyte par :

$$\lambda = \frac{\chi}{C_{eq}} \quad (4.4)$$

- Dans le système SI : χ est exprimée en $\Omega^{-1}m^{-1}$ tandis que C_{eq} est en $eqg^{-1}.m^{-3}$ donc λ va être exprimée en $\Omega^{-1}.m^2.eqg^{-1}$.

2.1 La Conductivité équivalente limite d'un électrolyte λ_0

A dilution infinie, chaque ion migre indépendamment des autres ions présents dans la solution. Il en résulte que λ_0 est la somme des conductivités équivalentes ioniques limites caractéristiques de chaque ion constitutif de l'électrolyte :

$$\lambda_0 = \lambda^+ + \lambda^- \quad (4.5)$$

λ^- : Conductivité équivalente ionique limite des anions,
 λ^+ : Conductivité équivalente ionique limite des cations.

Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle et le coefficient de dissociation est compris entre 0 et 1 ($1 \geq \alpha \geq 0$) :

$$\alpha = \frac{\lambda^+}{\lambda^-} \quad (4.6)$$

2. Cellule conductimétrique

La présence d'ions dans une solution lui confère des propriétés de conduction électrique. Sa conductivité σ est facteur de la mobilité des ions et la mesure de cette grandeur physique permet d'obtenir des informations sur la structure des électrolytes. La conductimétrie permet également de suivre un dosage ou une cinétique de réaction [11].

3.1. Montage de la cellule

Un conductimètre est constitué d'un ohmmètre et d'une cellule de mesure : la cellule conductimétrique.

La cellule conductimétrique **Fig 4.1** est un assemblage de deux plaques de platine rectangulaires, de surface S , maintenues parallèles à une distance l sur un support en verre. L'appareil mesure la résistance R du volume de liquide $S \cdot l$ délimité par les plaques et indique la conductance G avec $G = 1/R$.

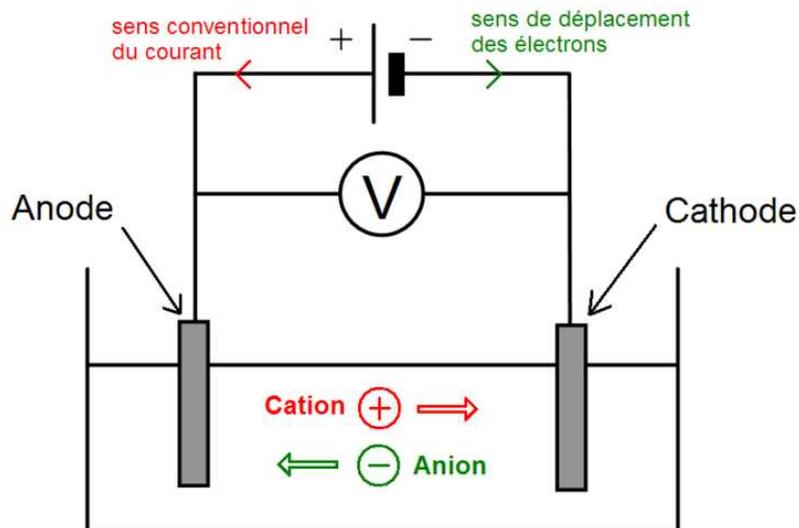


Fig 4.2 Montage d'une cellule conductumétrique [11]

3.2. Utilité de la cellule conductumétrique

La conductance d'une solution est reliée à sa conductivité σ par la relation $G = \sigma/k$ où k est la « constante de cellule ». C'est une grandeur

homogène à l'inverse d'une distance qui est caractéristique de la géométrie de la cellule. Sa valeur est de l'ordre de l/S , soit $k \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les cellules usuelles ($S \sim 1 \text{ cm}^2$ et $l \sim 1 \text{ cm}$). Elle est précisée par le fabricant mais elle évolue avec l'état de surface de la cellule. Il faut donc la déterminer au préalable par une procédure d'étalonnage si on veut mesurer une conductivité. En revanche, cette étape est inutile si on s'intéresse uniquement à la conductance et à ses variations comme dans le cas d'un dosage conductimétrique par exemple [11].