

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.

1.1 Électrolytes

Une solution électrolytique '*Électrolytes forts et Électrolytes faibles*' 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



Fig 4.1 Conductivité des différentes solutions [9].

1.2 La résistance et la résistivité

Appliquons une différence de potentiel V entre deux électrodes de surface S , distantes d'une longueur L et plongées dans une solution d'électrolyte.

Le mouvement des ions sous l'influence du champ électrique E est équivalent à un courant d'intensité I . Dont la résistance est définie par la loi d'Ohm

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

Pour un conducteur électrique, la résistance est définie aussi par

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

ρ : Résistivité du matériau,
 l : Longueur du filament,
 S : Section du filament.

Unité :

- ρ en $\Omega.m$,
- l en m ,
- S en m^2 .

1.3 Conductivité électrique

Pour les électrolytes, il est d'usage d'utiliser la conductivité χ , plutôt que la résistivité ρ

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

χ : Conductivité électrique,
 ρ : Résistivité de la solution.

Unité :

- χ en $S.m^{-1}$ ('S':Siemens),
- ρ en $\Omega.m$.

Si on étudie les variations de la conductivité en fonction de la concentration de la solution en effectuant des mesures expérimentales on trouve les résultats suivants. **Fig4.2.**

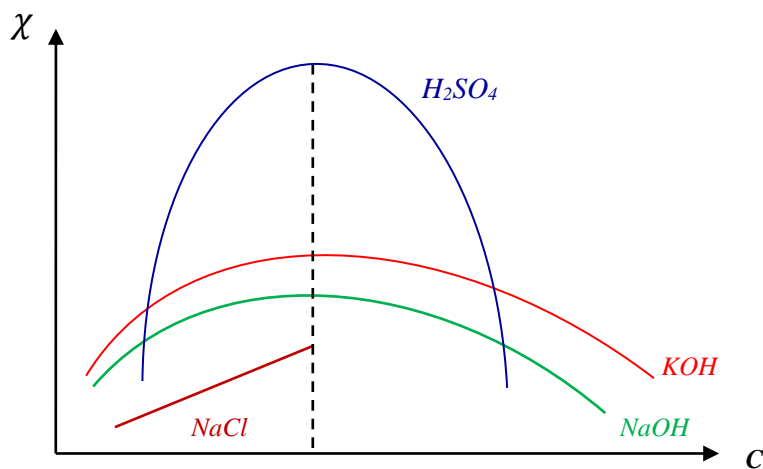


Fig 4.2 Les variations de la conductivité en fonction des concentrations.

La conductivité varie proportionnellement avec le nombre d'ions. Ce nombre est important aux faibles concentrations mais diminue rapidement si la concentration augmente.

2. Conductivité équivalente d'un électrolyte

On analyse mieux les variations de la conductivité aux faibles concentrations en considérant la conductivité équivalente λ que nous définirons comme

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

Unité :

- χ en $\Omega^{-1}m^{-1}$,
- C_{eq} en $eqg^{-1}.m^{-3}$,
- λ en $\Omega^{-1}.m^2.eqg^{-1}$.

Le graphe de la variation des mesures expérimentales de λ en fonction de la racine carré de la concentration C pour deux types d'électrolytes différents est représenté ci-dessous.

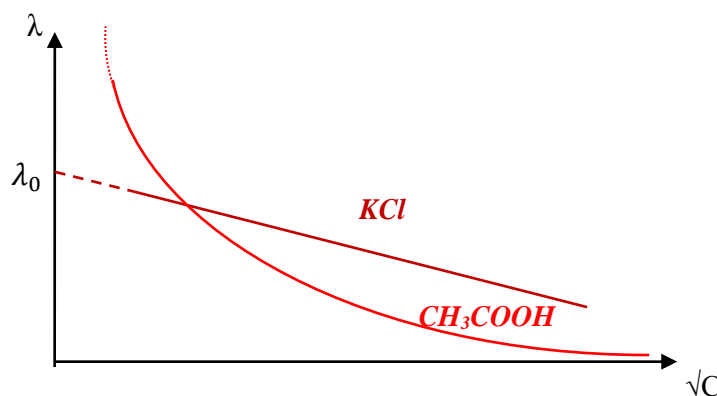


Fig 4.3 Les variations de la conductivité équivalente en fonction de \sqrt{C} .

- La courbe rectiligne légèrement décroissante KCl caractérise les électrolytes forts dont la dissociation est totale. La conductivité ne dépend que des mobilités des ions qui diminuent avec la concentration, d'où l'allure linéaire de la courbe.
- La courbe concave vers le haut CH_3COOH caractérise les électrolytes faibles dont le coefficient de dissociation diminue avec la concentration et cumule cet effet avec ceux de la mobilité des ions.

Remarque

- ✓ Ces deux types de courbes mettent en évidence une propriété commune fondamentale

λ décroît quand C augmente

- ✓ La conductivité dépend de la nature des ions. Ces ions la vont-ils influencer par leur taille ou leur masse ou bien par leur capacité de mouvoir.

2.1 Conductivité équivalente limite d'un électrolyte

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_0 : Conductivité équivalente limite,

λ^+ : Conductivité équivalente ionique limite des cations,

λ^- : Conductivité équivalente ionique limite des anions.

Pour les électrolytes faibles, la dissociation est partielle. $0 < \alpha < 1$.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4.6)$$

3. Application des mesures de conductivité

3.1 Titrages conductimétriques

On peut suivre les variations de conductivité au fur et à mesure qu'on ajoute un réactif.

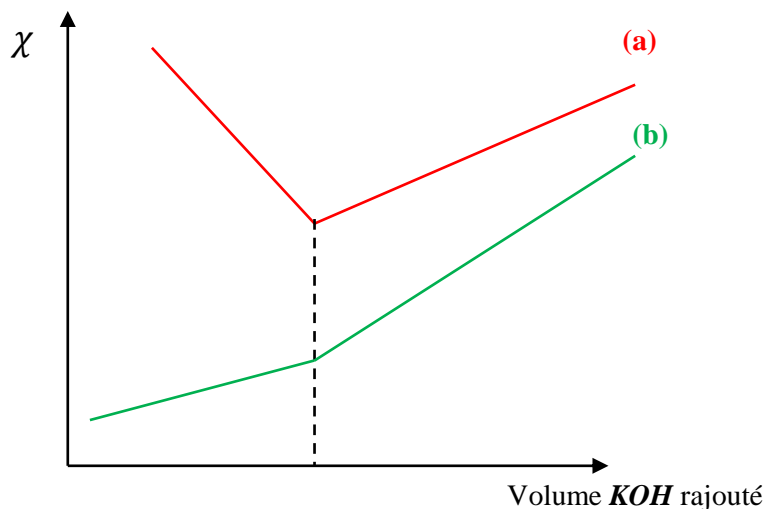
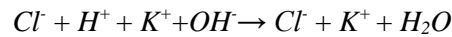


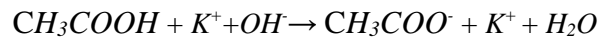
Fig 4.4 Les variations de la conductivité.

❖ **Neutralisation du HCl 'acide fort' par KOH 'base forte'**



- La neutralisation aboutit à remplacer des ions H^+ par des ions K^+ moins mobiles.
- La conductivité χ doit diminuer.
- Dès que la neutralisation est terminée la conductivité χ se remet à augmenter au fur et à mesure de l'addition de KOH .

❖ **Neutralisation du CH_3COOH 'acide faible' par KOH 'base forte'**



- Durant la neutralisation χ augmente, car le nombre d'ions présents augmente 'apparitions des ions CH_3COO^- et K^+ '
- Une fois la neutralisation terminée χ augmente plus vite car les ions apportés sont maintenant K^+ et OH^- , ce dernier beaucoup plus mobile que CH_3COO^- .

Remarque

- ✓ Dans les deux cas (a) et (b), la courbe montre un point anguleux au moment de la neutralisation. Ce qui nous offre la possibilité de faire des dosages 'Voir TP'.

Exercice

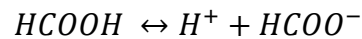
La conductivité équivalente λ de l'acide formique $HCOOH$ à 10^{-2} eqg/l , est de $60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$.

Si $\lambda^+ = 350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$ et $\lambda^- = 55 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}$, calculer :

1. Le coefficient de dissociation α .
2. La conductivité χ .

Solution

1. Le coefficient de dissociation α



$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda}{\lambda^+ + \lambda^-}$$

A.N:

$$\alpha = \frac{60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}}{(350 + 55) \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}}$$

$$\alpha = 0,15$$

2. La conductivité χ

$$\chi = \lambda C_{eq}$$

A.N:

$$\chi = (60,75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eqg}^{-1}) 10^{-5} \text{ eqg} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\chi = 60,75 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$