

Chapitre 4 : Détermination de la quantité de matière par mesure de la conductance

I. Rappels

1- Les ions :

Un ion est une espèce chimique chargée électriquement, un atome ou une molécule ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Les ions peuvent être monoatomiques, s'ils ne sont formés que d'un seul type d'atomes, ou polyatomiques s'ils contiennent des atomes différents



Ions monoatomiques	Na^+	K^+	Cl^-	O^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Ions polyatomiques	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	HO^-	NH_4^+	H_3O^+

2- Les composés ioniques :

http://dmentrard.free.fr/Chimie/site/Lesions/les_composes_et_solutions_ioniqu.htm

Qu'est-ce qu'un composé ionique?

Un composé ionique est un solide constitué par l'association d'anions $Y_{aq}^{\beta-}$ et de cations $X_{aq}^{\alpha+}$. L'ensemble doit être électriquement neutre. Sa formule générale s'écrit : $X_{\beta}Y_{\alpha}$

Remarque : Lorsqu'on écrit la formule chimique d'un composé ionique, on place la formule du cation avant celle de l'anion.

Exemples :

Sulfure de plomb II	Pb^{2+}	S^{2-}	PbS
Bromure de plomb II	Pb^{2+}	Br^-	PbBr_2
Chlorure de sodium	Na^+	Cl^-	NaCl
Chlorure d'aluminium	Al^{3+}	Cl^-	AlCl_3
Phosphate de calcium	Ca^{2+}	PO_4^{3-}	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

3- Nature du courant électrique dans une solution :

a- Activité : Migration des ions

<https://youtu.be/CWHZ2Ojsq6k?t=141>

On réalise l'expérience suivante:

Les ions cuivre Cu^{2+} , de couleur bleue, se sont déplacés dans le sens du courant, vers la borne – du générateur.

ions permanganate MnO_4^- , de couleur violette, se sont déplacés dans le sens opposé à celui du courant, vers la borne +.



Les

b- Conclusion :

Le passage du courant électrique dans une solution résulte d'une double migration des anions et des cations qui se déplacent en sens inverse. On appelle ces solutions des solutions électrolytiques.

Les corps purs solides qui se dissolvent dans des solvants en donnant des ions sont des "**Electrolytes**".

II- La conductance d'une solution :

1- Définition:

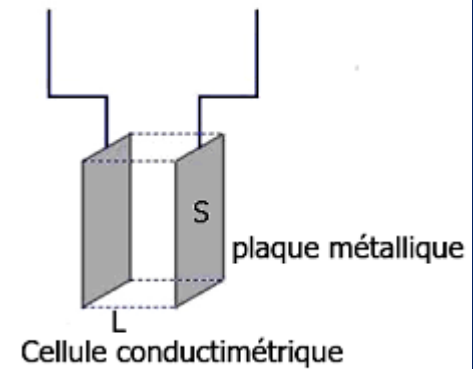
La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique (solutions électrolytiques).

Chapitre 4 : Détermination de la quantité de matière par mesure de la conductance

2- Résistance et conductance d'une solution :

a- Cellule de mesure de la conductance : Cellule conductimétrique

- Elle est composée de deux plaques métalliques planes, de même surface S , parallèles, disposées l'une en face de l'autre et séparées par une distance L .
- Une cellule de conductimétrie n'est rien d'autre qu'un ohmmètre, qui mesure la conductance G d'une portion de solution comprise entre deux plaques



b- Résistance et conductance d'une solution :

On applique une tension alternative sinusoïdale de valeur efficace U (en V) entre les électrodes de la cellule conductimétrique et on note I l'intensité efficace (en A) du courant qui traverse la solution.

La résistance R , en ohm (Ω), de la portion de solution entre les électrodes est : $R = \frac{U}{I}$

La conductance G , en siemens ($1S = 1\Omega^{-1}$), de la portion de solution entre les électrodes est : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$

3- Facteurs influençant la conductance

a- Influence des caractéristiques géométriques de la cellule :

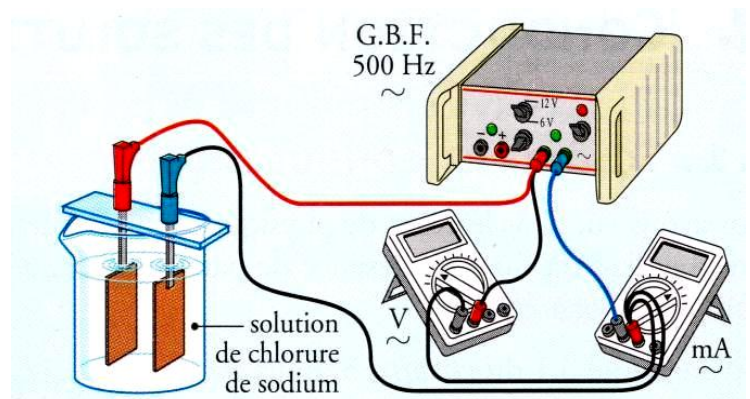
.Activité expérimentale :

On cherche à étudier qualitativement le rôle des grandeurs d'influence S et l .

On utilise les mêmes conditions (température, état de surface des électrodes, tension...).

Montage expérimental:

On réalise le montage ci-après : Le dispositif permet de faire varier la surface utile des électrodes (en réglant la hauteur h immergée : graduation sur l'électrode) et la distance L entre les deux électrodes.



Remarque :

les mesures sont réalisées avec un courant alternatif pour éviter l'accumulation d'ions sur les plaques de la cellule conductimétrique

→ Influence de la surface:

- GBF réglé pour délivrer une tension efficace maintenue à $U = 3$ V de fréquence $f = 500$ Hz.
- mesures faites avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ et bécher 100 mL forme basse.

Résultats :

I (mA)	26.6	40.5	56.1	68.5
h (cm)	1	2	3	4
S (cm 2)	2	4	6	8
G (mS)	8.7	13.5	18.7	22.8

→ Influence de la distance entre les électrodes:

- mesures faites avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ hauteur immergée des électrodes : $h = 2$ cm.

Résultats :

L (cm)	2	3	4	5
I (mA)	27.2	18.8	13.9	11.3
G (mS)	9.1	6.3	4.6	3.8

Questions :

- ✓ Quelle est l'influence de s sur la conductance de la solution ?

Chapitre 4 : Détermination de la quantité de matière par mesure de la conductance

☞ La conductance augmente avec la surface des électrodes

✓ Quelle est l'influence de l sur la conductance de la solution ?

☞ La conductance diminue quand la distance entre électrode augmente.

Conclusion :

Pour une solution électrolytique donnée, la conductance G de la colonne liquide située entre les plaques est :

- proportionnelle à la surface (la conductance G augmente quand la surface s augmente) ;
- inversement proportionnelle à la distance l entre les plaques (la conductance G augmente quand la distance l diminue).

Le rapport $K = \frac{s}{l}$ est appelé la constante de cellule (en m). Ce rapport dépend de la géométrie de cette cellule.

b- Influence des caractéristiques de la solution :

✚ On mesure la conductance d'une solution de chlorure de sodium de concentration La température :

$$C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

à différentes températures et en utilisant toujours la même cellule conductimétrique.

$\theta \text{ } ^\circ \text{C}$	19	21,5
Conductance G	1,08 mS	1,33 mS

Question : D'après les résultats obtenus du tableau donner une conclusion.

☞ La conductance d'une solution augmente avec sa température.

✚ Nature de l'électrolyte :

A l'aide d'un conductimètre on mesure la conductance des solutions de même concentrations molaires $C = 4 \text{ mmol/L}$

Solution	NaOH	NaCl	KCl	KOH	HCl
conductance (mS)	0.93	0.46	0.58	0.80	1.592

Question : D'après les résultats obtenus du tableau donner une conclusion.

☞ On constate comme précédemment que pour une concentration donnée on a :

$$G(\text{HCl}) > G(\text{KOH}) > G(\text{NaOH}) > G(\text{KCl}) > G(\text{NaCl})$$

Ou encore : $G(\text{H}^+ + \text{Cl}^-) > G(\text{K}^+ + \text{OH}^-) > G(\text{Na}^+ + \text{OH}^-) > G(\text{K}^+ + \text{Cl}^-) > G(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$

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

✚ La concentration : La conductance de la solution augmente avec sa concentration molaire.

Activité : Les mesures sont réalisées soit à l'aide d'un conductimètre, soit à l'aide du montage proposé précédemment (voir paragraphe II-3)

On effectue les mesures de la solution d'acide chlorhydrique la plus diluée à la solution la plus concentrée.

C (mmol/L)	1,96	3,85	4,76	5,66	6,54
G (mS)	1,00	1,90323	2,31760	2,73636	3,10952

Question : D'après les résultats obtenus du tableau donner une conclusion.

☞ La conductivité dépend de la concentration de la solution , plus la solution est concentrée et plus la conductivité est grande.

4- Courbe d'étalonnage $G = f(C)$

On réalise le montage expérimental suivant :

À partir d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration

Chapitre 4 : Détermination de la quantité de matière par mesure de la conductance

$C = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ on prépare des solutions de concentrations allant de 2,0.mmol/L à 10.mmol/L

Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales en commençant par la solution la plus diluée.

Résultats :



C (mmol/L)	1,96	3,85	4,76	5,66	6,54	7,0	7,5	8,0	8,5
G (mS)	1,0	1,90323	2,31760	2,73636	3,10952	3,3098	3,5402	3,7706	4,001

Exploitation des résultats:

- 1- Tracer la courbe de $G=f(C)$: courbe d'étalonnage de la solution de chlorure de sodium .
- 2- En déduire la relation entre la conductance G et la concentration molaire C de la solution.
- 3- A quoi sert une courbe d'étalonnage d'une solution donnée ?

Conclusion :

- la conductance G est proportionnelle à la concentration C de la solution :
Pour des solutions diluées, $C < 10^{-2} \text{ mol/L}$, son équation s'écrit : $G = \beta C$ avec $\beta = k.A$
 β dépend des caractéristiques de la cellule et de la nature du soluté.
- la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de même soluté, en mesurant sa conductance.

III. La conductivité d'une solution électrolytique

1- Relation entre la conductance et la conductivité

On définit la conductance G d'une solution électrolytique par :

$$G = \sigma \frac{S}{l} \quad \left\{ \begin{array}{l} G: \text{la conductance en siemens (S)} \\ \sigma: \text{la conductivité de la solution en (S/m)} \\ S: \text{surface des électrodes en (m}^2\text{)} \\ l: \text{distance séparant les deux électrodes en(m)} \end{array} \right.$$

Remarque :

- ✓ La conductivité σ d'une solution dépend de sa composition, de sa concentration et de la température :

$$G = K \times \sigma \quad \text{où } K = \frac{S}{l} \text{ constante de cellule (en m).}$$

- ✓ on peut aussi définir la résistivité ρ d'une solution (en $\Omega \cdot \text{m}$) $\rho = \frac{1}{\sigma}$

La conductance G de cette solution dépend en plus de la géométrie de la cellule (S et l).

2- Conductivité d'une solution diluée :

La conductivité σ est proportionnelle à la concentration C en soluté apporté. Elle dépend également de la conductivité molaire du soluté notée Λ (lambda majuscule).

$$\sigma = \Lambda \cdot C \quad \text{et} \quad G = k \cdot \Lambda \cdot C$$

IV. Conductivité molaire ionique :

- ➔ A température donnée, pour un ion monoatomique donné, la conductivité de cet ion dépend de la concentration de cet ion en solution. D'où la relation : $\sigma_i = \lambda_i \times C_i$

Chapitre 4 : Détermination de la quantité de matière par mesure de la conductance

→ Pour une solution diluée contenant des ions monoatomiques X_{aq}^+ et Y_{aq}^- dont les concentrations effectives respectivement sont notées $[X_{aq}^+]$ et $[Y_{aq}^-]$, la conductivité de la solution peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = \sigma_i(X_{aq}^+) + \sigma_i(Y_{aq}^-) \quad \text{donc} \quad \sigma = \lambda_{X_{aq}^+} [X_{aq}^+] + \lambda_{Y_{aq}^-} [Y_{aq}^-]$$

Les grandeurs $\lambda_{X_{aq}^+}$ et $\lambda_{Y_{aq}^-}$ sont les **conductivités molaires des ions** X_{aq}^+ et Y_{aq}^- , elles se mesurent comme

Λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

→ λ_i la conductivité molaire ionique traduit l'aptitude **d'une mole d'un ion** à conduire le courant électrique. Plus généralement la conductivité σ d'une solution ionique contenant plusieurs ions est :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times [X_i]$$

Pour une solution électrolytique $X_{aq}^+ + Y_{aq}^-$ on a :

$$C_i = [X_i] \Rightarrow \sigma = \lambda_{X_{aq}^+} [X_{aq}^+] + \lambda_{Y_{aq}^-} [Y_{aq}^-] = C(\lambda_{X_{aq}^+} + \lambda_{Y_{aq}^-}) \quad \text{attention, ce n'est pas toujours le cas !!!}$$

→ **Conductivités molaires de quelques ions :**

CATIONS							
Ions	Na^+	K^+	NH_4^+	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H_3O^+
$\lambda_i (S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	$50 \cdot 10^{-4}$	$74 \cdot 10^{-4}$	$74 \cdot 10^{-4}$	$62 \cdot 10^{-4}$	$106 \cdot 10^{-4}$	$120 \cdot 10^{-4}$	$350 \cdot 10^{-4}$
ANIONS							
Ions	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	HO^-
$\lambda_i (S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	$76 \cdot 10^{-4}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$41 \cdot 10^{-4}$	$45 \cdot 10^{-4}$	$140 \cdot 10^{-4}$	$160 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$

Exercice d'application :

Déterminons, à 25°C, la conductivité σ d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) de concentration :

$$C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{On donne : } \lambda_{Na^+} = 5,0 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \text{ et } \lambda_{Cl^-} = 7,6 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

Exprimons la concentration avec les unités internationales :

$$1 \text{ mol/L} = 10^3 \text{ mol} \cdot m^{-3} \quad , \quad [Na^+] = [Cl^-] = C \quad \text{attention, ce n'est pas toujours le cas !!!}$$

$$\text{AN :} \quad C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = 20 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

La conductivité de la solution de chlorure de sodium est :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C \Rightarrow \sigma = (5 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-3}) \times 20 = 0,25 \text{ S} \cdot m^{-1}$$