

2 – SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

LES ÉLECTROLYTES, ou milieux électrolytiques, au sens le plus général sont les milieux qui conduisent le courant électrique du fait de la présence d'ions mobiles. Certains cristaux sont des électrolytes, comme l'iodure d'argent, assemblage d'ions iodure I^- et d'ions argent Ag^+ , ces derniers pouvant se déplacer au sein du réseau des ions iodure. Cependant, la plupart des milieux électrolytiques courants sont des solutions qui contiennent des ions dissous.

L'élucidation de la nature des solutions électrolytiques a été difficile. En effet, s'il est facile de comprendre qu'un solide composé d'ions puissent se dissoudre et donner des ions en solution, il est moins évident d'expliquer comment des molécules neutres peuvent donner, une fois dissoutes, des solutions électrolytiques. La première théorie de ces solutions, vers 1887, est due au chimiste suédois Svante ARRHENIUS, qu'on retrouvera à plusieurs reprises dans le cours de chimie. Une théorie plus élaborée a été formulée en 1923 par les chimistes Peter DEBYE et Erich HÜCKEL ; malgré des insuffisances évidentes, elle reste encore aujourd'hui la plus pertinente.

La méthode de choix pour l'étude des électrolytes liquides est la conductimétrie, dont un des fondateurs est Friedrich KOHLRAUSCH, qui a donné son nom à la loi reliant la conductivité d'une solution à sa composition.

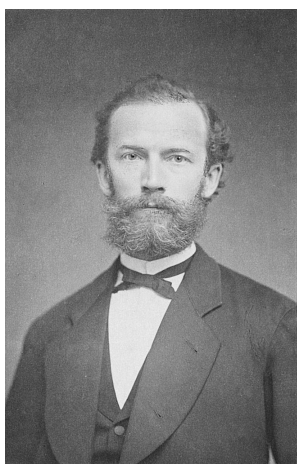


photo : Otto PATZIG

Friedrich KOHLRAUSCH (1840 - 1910)
physicien allemand



Erich HÜCKEL (1896 - 1980)
chimiste allemand

Plan du chapitre

1 Solutions aqueuses électrolytiques	3
1.1 Définition	3
1.2 Origine des électrolytes; électrolytes forts et faibles	3
1.3 Électroneutralité	5
2 Conductivité d'une solution et conductimétrie	6
2.1 Conduction électrique dans une solution aqueuse	6
2.2 Conductivité d'une solution	6
2.3 Mesure pratique de la conductivité : conductimétrie	8

Programme officiel – Préambule – **B. Méthodes expérimentales**

NATURE ET MÉTHODES	CAPACITÉS EXIGIBLES
2.3 Dosages par titrage Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : conductimétrie.	

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Solutions aqueuses électrolytiques

1.1 Définition

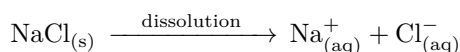
On appelle **solution électrolytique** une solution qui contient des solutés sous forme d'ions séparés les uns des autres¹. Les solutions électrolytiques n'existent que dans certains solvants pouvant dissoudre les ions, en particulier l'eau. Les solutions électrolytiques revêtent une importance particulière du fait de leur ubiquité : toutes les eaux présentes à la surface de la Terre contiennent des quantités plus ou moins grandes d'ions à l'état dissous.

On appelle **électrolyte** l'ensemble des ions dissous dans une solution électrolytique.

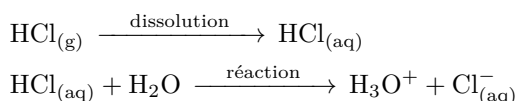
1.2 Origine des électrolytes ; électrolytes forts et faibles

1.2.1 Origine des ions d'une solution électrolytique

Les ions dissous peuvent provenir d'un solide dans lequel les ions préexistent. La mise en solution est un processus physique appelé la **dissolution**, au cours duquel le solide est dissocié en ses ions constitutifs qui se dissolvent dans le solvant :



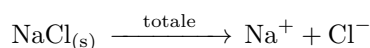
Un électrolyte peut aussi provenir de la dissolution d'une molécule neutre, dans laquelle aucun ion ne préexiste. La dissolution s'accompagne alors d'une réaction chimique. C'est le cas de la dissolution du chlorure d'hydrogène $\text{H} - \text{Cl}$, qui est gazeux dans les conditions ambiantes, et qui se dissout selon un processus qu'on peut modéliser par deux transformations successives, dont la première est une dissolution purement physique, et la seconde une réaction chimique :



1.2.2 Électrolytes forts

Certaines substances se dissolvent intégralement dans l'eau, et sont donc intégralement converties en électrolytes ; on parle d'**électrolytes forts**. C'est le cas de la plupart des solides ioniques, mais aussi de certaines molécules, en particulier des acides forts² comme le chlorure d'hydrogène HCl , l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide nitrique HNO_3 . Notons cependant que, dans la plupart des cas, il existe une limite à la solubilité : lorsque la concentration des ions dans la solution devient trop élevée, la dissolution cesse³. La valeur de cette limite dépend de la nature de l'électrolyte et de la température ; on peut cependant garder en mémoire que les électrolytes contenant les cations Na^+ et K^+ , ou les anions nitrate NO_3^- et hydroxyde HO^- ont des solubilités généralement élevées.

Par exemple, la solubilité maximale du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ est de $357 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La masse molaire de NaCl étant $M = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cela correspond à une solubilité maximale de $6,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le chlorure de sodium étant un électrolyte fort, en-dessous de la solubilité maximale, la dissolution est totale selon l'équation :



En conséquence, à la solubilité maximale, les concentrations des ions dissous sont : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 6,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. On reviendra ultérieurement sur la nature des interactions entre les solutés et le solvant, et les propriétés que doit avoir celui-ci pour dissoudre des ions.

2. On reviendra sur le concept d'acidité forte dans le cours sur l'acido-basicité.

3. Ce problème sera abordé en deuxième année dans le cours sur la précipitation.

1.2.3 Électrolytes faibles

Les **électrolytes faibles** ne se dissolvent que partiellement dans l'eau, même à faible concentration (il ne s'agit donc pas d'une question de limite de solubilité); pour de telles substances, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution n'est pas très grande devant 1 et la réaction n'est pas totale.

Par exemple, le sulfure d'hydrogène réagit avec l'eau selon une réaction de constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-7}$ et d'équation-bilan : $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. On peut calculer le taux de H_2S dissocié à l'équilibre pour une concentration de H_2S introduite $C_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en écrivant un tableau d'avancement en concentration.

	H_2S	+	H_2O	\rightleftharpoons	HS^-	+	H_3O^+
introduit	C_0						
à l'équilibre	$C_0 - y$				y		y

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre :

$$Q = \frac{[\text{HS}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{eq}}} = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} = K^\circ$$

La constante d'équilibre est très petite devant 10^{-3} , et on peut faire l'approximation que la réaction est très limitée, soit $y_{\text{eq}} \ll C_0$. D'autre part, l'avancement maximal est $y_{\text{max}} = C_0$. Alors l'équation précédente s'écrit :

$$K^\circ = \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0 - y_{\text{eq}}} \approx \frac{y_{\text{eq}}^2}{C_0} \Rightarrow \tau = \frac{y_{\text{eq}}}{C_0} = \frac{\sqrt{C_0 K^\circ}}{C_0} = \sqrt{\frac{K^\circ}{C_0}}$$

L'application numérique donne $\tau = 1 \cdot 10^{-2} = 1\%$. Cette valeur valide l'hypothèse d'une réaction peu avancée.

1.2.4 Électrolytes à connaître

Il est indispensable de connaître les électrolytes issus de solides ioniques les plus courants.

$\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^-$	hydroxyde de sodium (soude)
$\text{KOH}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{HO}^-$	hydroxyde de potassium (potasse)
$\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure de sodium
$\text{KCl}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure de potassium
$\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	chlorure d'argent
$\text{KI}_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$	iodure de potassium
$\text{KNO}_3_{(s)} \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	nitrate de potassium
$\text{AgNO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	nitrate d'argent
$\text{NaCN}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$	cyanure de sodium
$\text{NaHCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	hydrogénocarbonate de sodium
$\text{Na}_2\text{CO}_3_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	carbonate de sodium
$\text{CaCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	carbonate de calcium

TABLE 1 – Quelques électrolytes dans l'eau issus de solides ioniques.

De même, certains électrolytes issus de la dissolution de composés moléculaires sont à connaître.

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	acide chlorhydrique
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	acide nitrique
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	acide sulfurique

TABLE 2 – Quelques électrolytes dans l'eau issus de composés moléculaires.

1.3 Électroneutralité

D'une façon générale, un milieu chimique quelconque à l'équilibre est électriquement neutre. Les solides à l'équilibre sont électriquement neutres. Une solution électrolytique étant formée soit à partir d'un solide ionique, soit à partir de molécules neutres, est électriquement neutre.

Dans un solide ou dans une solution, la **relation d'électroneutralité** est vérifiée : la quantité totale de charges positives est égale à la quantité totale de charges négatives, soit

$$n_{\oplus} = n_{\ominus}$$

Dans le cas d'un solide ionique, l'électroneutralité impose une proportion particulière des anions et des cations constitutifs. Par exemple, l'oxyde d'aluminium (alumine) a pour formule générale Al_xO_y . Comme il est constitué d'ions aluminium Al^{3+} et d'ions oxyde O^{2-} , l'électroneutralité impose que :

$$n_{\oplus} = n_{\ominus} \Rightarrow 3x = 2y \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{2}{3}$$

Les plus petits entiers x et y qui vérifient cette relations sont : $x = 2$ et $y = 3$, soit une formule Al_2O_3 pour l'alumine.

Lors de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau selon le processus : $\text{NaCl}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, il apparait en solution un cation Na^+ pour un anion Cl^- , soit $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-}$, ce qui correspond bien à une quantité égale de charges positives et de charges négatives. Après division par le volume, on obtient une relation entre les concentrations : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$.

Il faut faire attention lorsque les ions ont des charges supérieures à 1. Ainsi le cation calcium Ca^{2+} porte-t-il deux charges positives, autrement dit, l'apparition d'un cation Ca^{2+} en solution correspond à l'apparition de deux charges \oplus . Considérons une solution électrolytique contenant uniquement des anions Cl^- et des cations Ca^{2+} ; elle doit nécessairement vérifier : $n_{\ominus} = n_{\oplus}$. Les charges négatives sont portées par les anions Cl^- , soit $n_{\ominus} = n_{\text{Cl}^-}$; les charges positives sont portées par les cations Ca^{2+} , soit $n_{\oplus} = 2n_{\text{Ca}^{2+}}$. En définitive, la relation d'électroneutralité s'écrit : $n_{\text{Cl}^-} = 2n_{\text{Ca}^{2+}}$, soit $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$.

Notons que ceci est facilement vérifié en considérant que cette solution est obtenue par dissolution du chlorure de calcium, selon le processus : $\text{CaCl}_{2(s)} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, qui produit bien deux fois plus d'ions chlorure que d'ions calcium.

Considérons maintenant une solution contenant des anions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} , ainsi que des cations Ag^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} . La relation d'électroneutralité s'écrit :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{NO}_3^-} + 2n_{\text{SO}_4^{2-}} &= n_{\text{Ag}^+} + 2n_{\text{Ca}^{2+}} + 3n_{\text{Fe}^{3+}} \\ \Rightarrow [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] &= [\text{Ag}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] \end{aligned}$$

2 Conductivité d'une solution et conductimétrie

2.1 Conduction électrique dans une solution aqueuse

La conduction de l'électricité correspond à un déplacement de charges électriques. Selon la nature des porteurs de charges mobiles, on distingue :

- la **conduction électronique** si les porteurs de charges sont des électrons (cas des métaux solides ou liquides, de certains solvant comme l'ammoniac liquide),
- la **conduction ionique** lorsque les porteurs de charges sont des ions (cas de certains solides ioniques, solutions électrolytiques).

Dans l'eau liquide, la durée de vie d'un électron libre est extrêmement courte, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-12}$ s. La conduction électrique ne peut donc pas être assurée par des électrons. Dans l'eau, les seuls porteurs de charges possibles sont les ions et, sous certaines conditions, on peut observer un **courant ionique** dû au déplacement des ions dissous.

Dans l'eau pure, il y a toujours des ions⁴. L'eau pure est donc conductrice de l'électricité. On peut s'attendre à ce que la conduction électrique soit d'autant plus grande que la quantité d'ions dissous est grande; c'est effectivement le cas, l'eau de mer étant par exemple nettement plus conductrice que l'eau douce.

Soumettons une solution aqueuse à une tension U , et mesurons le courant I qui circule, à l'aide d'un ampèremètre. Ceci peut être réalisé en plongeant dans la solution deux électrodes (par exemple les deux électrodes d'une cellule conductimétrique, qu'on décrira plus loin), aux bornes de laquelle on branche un générateur de tension.

Le rapport entre la tension appliquée et le courant qui circule est, d'après la loi d'Ohm, la résistance du dipôle, qui est ici la solution. Il est plus utile de raisonner sur la **conductance** G , inverse de la résistance :

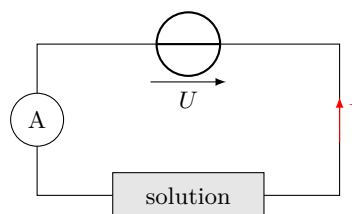


FIGURE 1 – Conductance d'une solution

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

L'unité de la conductance est le **siemens** : $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. La conductance dépend de deux paramètres. Le premier, noté k , dépend de la géométrie du dispositif de mesure, et n'est pas intéressant pour le chimiste. D'autre part, la conductance dépend de la nature de la solution; ceci est modélisé par un paramètre appelé la **conductivité** σ de la solution⁵. On admet que :

$$G = \sigma \times k \quad \text{avec } \sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

2.2 Conductivité d'une solution

2.2.1 Loi de Kohlrausch

Considérons une solution contenant N types d'ions différents. Notons C_j la concentration en quantité de matière de l'ion A_j . On peut montrer que la conductivité électrique d'une solution est de la forme :

$$\sigma = \sum_{j=1}^N \lambda_j \times C_j = \lambda_1 \times C_1 + \lambda_2 \times C_2 + \dots + \lambda_N \times C_N$$

avec λ_j la **conductivité molaire** de l'ion A_j , exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette grandeur caractérise l'aptitude de l'ion à transporter des charges dans la solution; elle est d'autant plus grande que la charge de l'ion et grande et que la mobilité de l'ion est grande. La mobilité caractérise l'aptitude de l'ion à se déplacer dans la solution

4. Il y a toujours des ions H_3O^+ et HO^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau. On verra cette réaction dans le chapitre sur l'acidobasicité.

5. Cette lettre se prononce « sigma ». On rencontre aussi les notations γ (« gamma »), un peu vieillie, ou χ (« ki »).

sous l'effet d'un champ électrique, et dépend de la viscosité du solvant, de la température et des autres espèces présentes dans la solution.

Si on dissout du chlorure de calcium CaCl_2 dans l'eau, en quantité telle que la concentration de l'ion Ca^{2+} soit C à l'équilibre. Il est évident que $[\text{Cl}^-] = 2C$, et la conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ca}^{2+}} \times C + \lambda_{\text{Cl}^-} \times 2C$$

En toute rigueur, la présence des autres ions influe également sur la conductivité molaire de l'ion A_j à cause des interactions électrostatiques. Cependant, pour des solutions assez diluées, cette contribution devient négligeable et la conductivité molaire d'une espèce est quasiment indépendante de la nature et de la concentration des autres ions présents. On appelle **conductivité molaire limite** λ_j^0 de l'ion la limite de sa conductivité molaire lorsque la solution devient infiniment diluée, c'est-à-dire lorsque les concentrations de tous les ions présents tendent vers 0 : $\lambda_j^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \lambda_j$.

En définitive, dans le cas d'une **solution diluée**, la conductivité de la solution suit la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{j=1}^N \lambda_j^0 C_j \quad \text{avec} \quad C_j \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (1)$$

Attention ! l'unité de concentration utilisée en conductimétrie est la $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$), pour des raisons d'homogénéité avec la conductivité molaire limite.

2.2.2 Conductivité molaire limite

On donne les valeurs (à 25°C) de la conductivité molaire limite de quelques ions. Les valeurs se lisent de la façon suivante. Puisque c'est $10^4 \lambda^0$ qui est indiqué, pour l'ion Li^+ par exemple, on a : $10^4 \lambda_{\text{Li}^+}^0 = 38,7$, soit $\lambda_{\text{Li}^+}^0 = 38,7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

H_3O^+	350	HO^-	198	Mg^{2+}	106,1	SO_4^{2-}	160
Li^+	38,7	Cl^-	76,3	Ca^{2+}	119,0		
Na^+	50,1	Br^-	78,4	Sr^{2+}	118,9		
K^+	73,5	I^-	76,8	Ba^{2+}	127,3		
Ag^+	61,9	NO_3^-	71,4				
NH_4^+	73,3	CH_3CO_2^-	40,9				

TABLE 3 – Valeurs de $10^4 \lambda^0$, à 25°C , en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour quelques ions.

Si on dissout $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans 5 L d'eau, les concentrations à l'équilibre sont :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

La conductivité de la solution, qu'on suppose assez diluée, vaut :

$$\sigma = \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 [\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 [\text{NH}_4^+] = 160 \cdot 10^{-4} \times 10 + 73,3 \cdot 10^{-4} \times 20 = 0,31 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Une première chose évidente est que les ions divalents (nombre de charge ± 2) ont une conductivité molaire de l'ordre de deux fois celle des ions monovalents (nombre de charge ± 1). C'est tout à fait normal : toutes

choses égales par ailleurs, une mole d'un ion divalent transporte deux fois plus de charges qu'une mole d'un ion monovalent ; sa contribution à la conduction est donc double.

D'autre part, on peut noter une influence de la taille. Ainsi, l'ion carboxylate CH_3CO_2^- a une conductivité molaire nettement moindre que les ions halogénures par exemple. C'est attendu : plus un ion est gros, moins sa mobilité est grande, car l'ion doit, pour se déplacer, « pousser » les molécules de solvant devant lui.

La différence de taille recèle cependant des surprises. Ainsi, les éléments Li, Na et K sont les uns en-dessous des autres dans la colonne 1 de la classification périodique. Les rayons ioniques sont donc dans l'ordre : $R_{\text{Li}^+} < R_{\text{Na}^+} < R_{\text{K}^+}$. On s'attendrait à avoir une variation de λ° dans le sens inverse. Or, on constate que $\lambda_{\text{K}^+}^\circ > \lambda_{\text{Na}^+}^\circ$. La raison tient à la solvatation des ions. Dans l'eau, les cations alcalins (cations de la colonne 1) sont fortement solvatés. La taille de l'ion en solution est donc nettement supérieure à la taille de l'ion libre, car lorsqu'il se déplace, l'ion emporte avec lui sa couche de solvatation. L'ordre des conductivité molaire limite suggère que l'ion Na^+ est plus solvaté que l'ion K^+ ; c'est bien ce qui a été observé par d'autres techniques.

Les conductivités molaires limite des ions halogénures, *a contrario*, montrent que la solvatation de ces anions est plutôt limitée. Leurs rayons ioniques dans l'eau sont proches de leurs rayons ioniques à l'état libre ; de Cl^- à I^- , il ne varie que de 20% environ.

Les ions de l'eau, H_3O^+ et HO^- , ont une conductivité molaire limite tout à fait exceptionnelle dans l'eau : entre 5 et 10 fois plus qu'un autre ion de même charge. Comme celui-ci est petit, ceci ne peut s'interpréter que par une mobilité particulièrement élevée de ces ions dans l'eau.

On a pu mettre en évidence que le déplacement de ces deux ions dans l'eau obéit à un mécanisme totalement différent de celui des autres ions. En fait, un ion H_3O^+ ou un ion HO^- ne se déplace pas réellement dans la solution. En effet, un atome d'hydrogène impliqué dans une liaison hydrogène entre, par exemple, un ion oxonium et une molécule d'eau voisine, peut, par simple réarrangement électronique, être transféré de l'ion oxonium à la molécule d'eau. Tout se passe comme si un ion H_3O^+ s'était déplacé ; cependant, seul un atome d'hydrogène a effectué un très court saut (figure 2). De ce fait, le processus est beaucoup plus facile que si l'ion oxonium avait dû se frayer un chemin à travers les molécules d'eau.

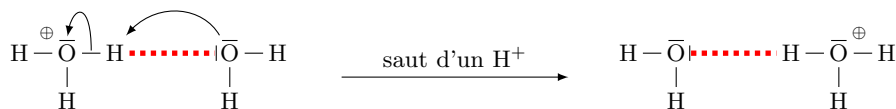


FIGURE 2 – Saut d'un proton dans l'eau

Le processus global de conduction s'explique alors par une cascade de sauts de protons d'une molécule à une molécule voisine, comme indiqué sur la figure 3. Le processus étant très facile, la mobilité apparente est très grande.

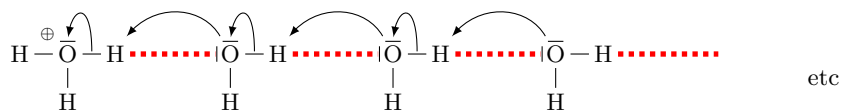


FIGURE 3 – Déplacement de l'ion oxonium dans l'eau

Un processus analogue est à l'origine de la mobilité importante de l'ion hydroxyde.

2.3 Mesure pratique de la conductivité : conductimétrie

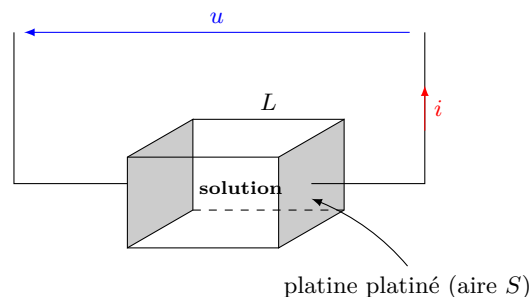
La conductimétrie est une branche d'une discipline beaucoup plus vaste, l'électrochimie, qui étudie tous les phénomènes liés aux charges en solution et aux échanges de charges. En conductimétrie, on se contente d'étudier le mouvement des ions, sans qu'il y ait d'oxydoréduction, ce qui revient à mesurer la conductance électrique de la solution. Ses bases théoriques sont relativement simples, et constituent un cas particulier de transport, les espèces transportées étant des ions.

Même si cette technique a d'autres applications, celle qui est utile à notre niveau est le suivi d'une concentration en solution. C'est, entre autre, une technique de choix pour suivre un titrage au cours duquel il y a apparition ou disparition de solutés chargés.

La mesure de la conductivité d'une solution s'appelle la **conductimétrie**. Elle s'effectue à l'aide d'une **cellule conductimétrique**, constituée de deux plaques de **platine platiné**. Il s'agit de platine massif sur lequel on a déposé du platine par électrolyse⁶ ; ce dépôt étant irrégulier, la surface des plaques est une succession de creux et de bosses ce qui permet d'augmenter l'aire de contact entre le platine et la solution ; il est d'une couleur noire nettement visible sur la photo de la figure 4a.



(a) photo (EDT direction)



(b) schéma de principe

FIGURE 4 – Cellule conductimétrique

La cellule est branchée à un conductimètre qui délivre une tension entre les électrodes de la cellule et mesure le courant qui circule, puis calcule la conductance G de la solution comprise entre les plaques. Il peut ensuite en déduire la conductivité σ :

$$\sigma = k_{\text{cell}} \times G \quad (2)$$

où $k_{\text{cell}} = L/S$ est appelée la **constante de cellule** et dépend uniquement de la forme géométrique de celle-ci ; elle s'exprime en m^{-1} .

La connaissance de k_{cell} pose problème. En effet, il est malaisé de connaître précisément la valeur de la surface des électrodes, d'autant que celle-ci change à chaque replatinage. En outre, au cours de l'utilisation d'une cellule, il peut se former des dépôts sur l'électrode, ce qui en modifie la surface.

En pratique, la valeur de k_{cell} est déterminée par un **étalonnage** préalable à la mesure, réalisé à l'aide d'une solution de conductivité connue, généralement une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$). Cette solution joue un rôle analogue aux solutions tampon utilisées pour l'étalonnage d'un pH-mètre.

Il n'est pas toujours nécessaire de connaître explicitement cette valeur ; par exemple, si on veut seulement étudier les variations de la conductivité, il suffit de savoir que k_{cell} reste constant, sa valeur exacte important peu (cas de dosages conductimétriques).

Les mesures sont menées non pas en imposant une tension continue, mais une tension alternative de fréquence de l'ordre du kHz, c'est-à-dire qu'on impose alternativement une tension $+U$ puis une tension $-U$. En effet, sous l'effet de la tension, les ions se déplacent entre les électrodes, les anions dans un sens et les cations dans l'autre. Si la tension est toujours dans le même sens, on finit par obtenir une solution inhomogène, dans laquelle les anions sont tous à proximité de l'électrode positive et les cations à proximité de l'électrode négative. Les propriétés d'une telle solution ne sont pas identiques aux propriétés d'une solution homogène. Le problème est résolu en inversant périodiquement le sens de la tension⁷.

6. C'est le platinage, opération qui doit être renouvelée régulièrement afin de garantir un bon fonctionnement de la cellule. En effet, cette couche de platine est assez fragile et est endommagée au cours du fonctionnement de la cellule

7. Des phénomènes complexes ont lieu à l'interface entre la solution et les électrodes. En effet, dans le circuit extérieur, on a un déplacement d'électrons, alors que dans la solution il y a un courant ionique. Il se produit donc à la surface des électrodes des réactions d'oxydoréduction permettant des échanges d'électrons entre l'électrode et des composés en solution. Ces réactions modifient la composition de la solution ; afin de pouvoir négliger ces modifications, il faut impérativement travailler avec des courants très faibles.