

Chapitre 5**CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES****I. Conductivité d'une solution**

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

1) Définition

Plus un conducteur ohmique est long et plus sa résistance est grande (songez à des résistances en série, équivalentes à une résistance unique, somme des résistances). Plus il est épais et plus sa conductance est grande (songez à des conductances en parallèle, équivalentes à une conductance unique, somme des conductances). Ainsi on voit que la résistance d'un conducteur ohmique est proportionnelle à sa longueur ℓ et inversement proportionnelle à sa section S ; ce que l'on résume par l'expression :

$$R = \frac{\rho \ell}{S}$$

ρ est le coefficient de proportionnalité, appelé **résistivité** et qui est une caractéristique du milieu.
Unité : $\Omega \cdot m$

On peut aussi écrire :

$$G = \frac{\gamma S}{\ell}$$

où γ est l'inverse de la résistivité et est appelée **conductivité** : $\gamma = \frac{1}{\rho}$

Unité : $S \cdot m^{-1}$

2) Conductivité molaire ionique

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

Les solutions électrolytiques contiennent des ions, donc des porteurs de charge. Isolons un certain volume de la solution ; il se comporte comme un conducteur ohmique dont on peut calculer la résistance R , ou encore sa conductance G .

La conductance d'une solution dépend de critères géométriques (la longueur l et la section S délimitant la taille du volume de solution utilisée) et d'un paramètre intrinsèque, la conductivité γ .

Celle-ci dépend du nombre de porteurs de charge, autrement dit de leur concentration, de leur charge $q_k = Z_k e$ (Z_k est la charge relative de l'ion considéré : un ion Al^{3+} porte trois charges positives élémentaires, un ion H_3O^+ une seule) et de leur aptitude à se déplacer dans le solvant (interaction avec le solvant, taille de l'ion) ; ce qui est pris en compte dans l'expression :

$$\gamma = \sum_k |Z_k| \lambda_k C_k$$

où C_k est la concentration de l'ion k et λ_k , sa **conductivité molaire ionique** (unité : $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).

Les λ_i varient avec la concentration en l'espèce considérée. On considèrera cependant que pour des solutions diluées, cette influence est négligeable – modèle de la **conductivité ionique molaire équivalente limitée** (ou à dilution infinie), λ_i° .

λ_i et λ_i° s'expriment en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, les λ_i° sont tabulées à température donnée, souvent en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

Ordres de grandeur :

λ varie de 1 à 10 mS.m².mol⁻¹, sauf pour deux exceptions notables :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 36 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{OH}^-) = 20 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Principe des mesures conductimétriques :

Toute réaction qui, au sein d'un électrolyte, fait varier les concentrations des ions fait aussi varier la conductivité et peut donc être suivie par conductimétrie.

La conductimétrie est une méthode sensible, qui permet de déceler des concentrations de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

II. Exemples

1) Conductivité de l'eau pure

Donner la conductivité de l'eau pure.

Données : Produit ionique de l'eau à 25 °C $K_e = 10^{-14}$

Conductivité molaire ionique limite de l'ion hydronium $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 350. 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Conductivité molaire ionique limite de l'ion hydroxyde $\lambda(\text{OH}^-) = 200. 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

2) Conductivité d'une solution saline AB

On considère la solution saline AB de concentration C_0 . On suppose que AB est un *électrolyte fort*, c'est-à-dire qu'il est en solution totalement dissocié.

Exprimer la conductivité de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques.

A supposer que la concentration C_0 n'est pas trop faible, comment exprimer la conductivité ?

On appelle *conductivité molaire d'une solution* la conductivité de celle-ci si la dissociation est totale et si la concentration vaut 1 mol.m⁻³.

Exprimer la conductivité de la solution saline AB en fonction de sa concentration et de la conductivité molaire Λ_{AB} .

3) Relation entre conductivités molaires

Exprimer la conductivité molaire du Nitrate de Potassium KNO₃ en fonction des conductivités molaires du Chlorure de Potassium KCl, de l'acide nitrique HNO₃ et de l'acide chlorhydrique HCl.

4) Conductivité d'un électrolyte faible AB

On considère la solution saline AB de concentration C_0 . On suppose que AB est un *électrolyte faible*, c'est-à-dire qu'il n'est pas totalement dissocié en solution. On pourra introduire le coefficient de dissociation, noté α .

Exprimer la conductivité de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques.

A supposer que la concentration C_0 et le coefficient de dissociation ne sont pas trop faibles, comment exprimer la conductivité ?

Exprimer la conductivité de la solution saline AB en fonction de sa concentration, de la conductivité molaire Λ_{AB} et du coefficient de dissociation α .