

## Activité S1.8 : Conductimétrie

### Conductivité d'une solution

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité noté  $\sigma$  des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conduisant le courant électrique par libération d'espèces ioniques.

La conductivité  $\sigma$  s'exprime en  $S.m^{-1}$  dans le système international, mais le  $mS.cm^{-1}$  est souvent utilisé en travaux pratiques ( $1 mS.cm^{-1} = 10^2 mS.m^{-1} = 10^{-1} S.m^{-1}$ ). La résistivité  $\rho$  est l'inverse de la conductivité, son unité est  $\Omega.m$ .

On est aussi amené à définir la conductivité molaire d'un électrolyte par le rapport :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \quad \text{en } S.m^2.mol^{-1}$$

Dans cette relation  $C$  est en  $mol.m^{-3}$ , sachant que  $1 mol.L^{-1} = 10^3 mol.m^{-3}$

Pour un électrolyte très dilué, la dissolution et la libération d'espèces ioniques sont supposées totales ; la conductivité molaire de cet électrolyte tend vers une valeur constante quand la concentration diminue, c'est la conductivité molaire limite  $\Lambda^\circ$  (à dilution infinie).

La conductivité molaire limite  $\Lambda^\circ$  d'un unique électrolyte dépend des conductivités molaires ioniques limites  $\lambda^\circ$  des ions libérés lors de la dissolution. Pour un électrolyte tel qu'un composé ionique simple de formule brute  $C_xA_y$  ou  $(x C^{p+}, y A^{q-})$  on a :

$$\Lambda^\circ(C_xA_y) = x \times \lambda^\circ(C^{p+}) + y \times \lambda^\circ(A^{q-})$$

Pour une solution ionique contenant des ions  $B_i$  à la concentration  $[B_i]$  (en  $mol.m^{-3}$ ) de conductivité molaire ionique  $\lambda(B_i)$  (en  $S.m^2.mol^{-1}$ ), la conductivité  $\sigma$  (en  $S.m^{-1}$ ) de la solution, on peut calculer la conductivité par les relations ci-dessous :

$$\sigma = \sum \lambda(B_i) \times [B_i] \quad \text{ou} \quad \sigma = \sum \lambda^\circ(B_i) \times [B_i] \quad (\text{en solution diluée})$$

Pour un unique électrolyte fort (totalement dissocié en ions)  $C_xA_y$ , on peut calculer la conductivité par les relations ci-dessous :

$$\sigma = \Lambda(C_xA_y) \times C(C_xA_y) \quad \text{ou} \quad \sigma = \Lambda^\circ(C_xA_y) \times C(C_xA_y) \quad (\text{en solution diluée})$$

### Mesures conductimétriques

#### Cellule de mesure

La cellule de mesure (qui ne doit pas être confondue avec une électrode) est constituée par deux plaques parallèles de platine platiné, c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé. Ces plaques de surface  $S$  (en  $m^2$ ) et distantes de  $l$  (en  $m$ ), délimitent un volume  $V$  de solution à étudier.

L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que sa conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à la conductance  $G$  (en  $S$ ) de cette portion de solution délimitée par le volume  $V$  :

$$\sigma = K_{\text{cell}} \times G$$

$K_{\text{cell}}$  (en  $m^{-1}$ ) est appelée constante de cellule ; elle ne dépend que des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{\text{cell}} = l / S$$

Si  $l$  et  $S$  ne sont pas parfaitement connus, un étalonnage est nécessaire pour déterminer  $K_{\text{cell}}$ .

## Le conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif, afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse. Il mesure la conductance  $G$  (en S) de la solution étudiée à la température  $\theta$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### Réalisation d'une mesure

Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée et de bien l'égoutter. Il suffit alors de la plonger dans la solution à étudier et de choisir le calibre adapté. Lorsque les mesures conductimétriques sont faites pour déterminer la conductivité de la solution, il est nécessaire de connaître la valeur de la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$ .

- Détermination de la constante de cellule

On mesure la conductance d'une solution étalon, généralement une solution de chlorure de potassium de concentration  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dont la conductivité et la température sont connues :

$$K_{\text{cell}} = \sigma(\text{étalon})/G(\text{étalon})$$

- Détermination de la conductivité d'une solution

La mesure de la conductance  $G(\text{sol})$  de la solution permet de déterminer sa conductivité  $\sigma(\text{sol})$  si on connaît la valeur de la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$ . On a alors une relation linéaire :

$$\sigma(\text{sol}) = K_{\text{cell}} \times G(\text{sol})$$

### activité 8.1 Solution d'acide éthanóique

Après avoir écrit les équations de dissociation en ions dans l'eau des différents électrolytes du tableau, exprimer leur conductivité molaire limite et déterminer à l'aide des données du tableau deux valeurs numériques de la conductivité molaire limite  $\Lambda^{\circ}$  de l'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  :

Électrolyte	Nom usuel	$\Lambda^{\circ}$ ( $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à $25^{\circ}\text{C}$
HBr	Acide bromhydrique	427,9
NaBr	Bromure de sodium	128,2
$\text{NaCH}_3\text{CO}_2$	Éthanoate de sodium	91,0
$\text{KCH}_3\text{CO}_2$	Éthanoate de potassium	114,4
KBr	Bromure de potassium	151,6

### activité 8.2 Conductivité équivalente limite de l'ion $\text{Li}^+$

Une solution contient les ions issus de la dissolution de  $0,100 \text{ mol}$  de  $\text{KCl}$  et de  $0,200 \text{ mol}$  de  $\text{LiCl}$  dans  $1,000 \text{ L}$  d'eau. On mesure une conductivité égale à  $38,0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Calculer la conductivité molaire ionique limite de l'ion  $\text{Li}^+_{(\text{aq})}$ .

**Données :**  $\lambda^{\circ}(\text{K}^+_{(\text{aq})}) = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda^{\circ}(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

### activité 8.3 Ionisation de l'eau pure

Une eau distillée est supposée neutre (autant de  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  que de  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) et on mesure une résistivité égale à  $1,75 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{m}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ . Déterminer la concentration commune des deux ions et en déduire la constante d'équilibre  $K^{\circ}$  de l'autoprotolyse de l'eau notée  $K_e$  :  $2 \text{ H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

**Données :**  $\lambda^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda^{\circ}(\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = 198,9 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

**N.B. : conversions :**  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 10^3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$