

Propriétés électriques des solutions

Introduction :

Une solution électrolytique ou tout simplement un électrolyte est une solution qui conduit le courant électrique. Les porteurs de charges mobiles sont des ions hydratés. La méthode d'analyse utilisée pour mesurer les propriétés conductrices d'une solution électrolytique se nomme conductimétrie. Cette technique est très utilisée en chimie, par exemple, lors des opérations de dosage ou pour suivre la cinétique de certaines réactions.

Dans ce cours, nous rappellerons le montage utilisé pour réaliser les mesures conductimétriques puis nous définirons deux grandeurs physiques : la conductance et la conductivité. Nous verrons ensuite comment tirer profit de la conductivité d'une solution pour réaliser un dosage par étalonnage. Enfin, nous étudierons la mise en œuvre d'un titrage avec suivi conductimétrique et nous verrons comment interpréter une courbe de titrage.

1 | Mesures par conductimétrie

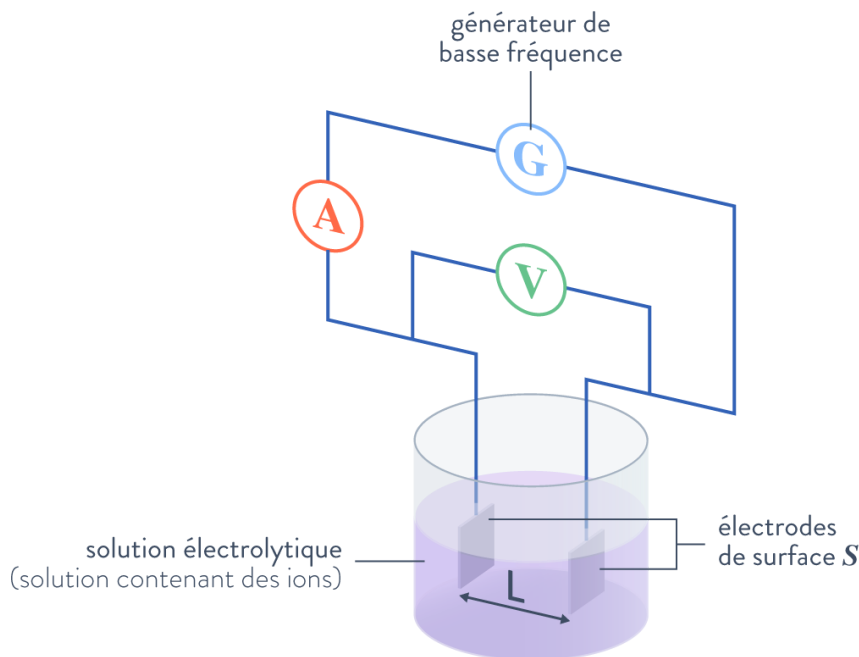
La **conductimétrie** est une méthode d'analyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'une **solution électrolytique**.

a. Montage utilisé

Le montage utilisé pour réaliser les mesures conductimétriques comprend :

- un **générateur électrique** qui délivre un courant alternatif pour éviter tout phénomène d'électrolyse qui apparaîtrait en courant continu ;

- un **ampèremètre** branché en série, qui permet de mesurer l'intensité efficace du courant ;
- un **voltmètre** branché en dérivation, qui mesure la tension efficace du courant ;
- **deux électrodes identiques** constituées par des plaques métalliques, plongeant dans la solution électrolytique et séparées d'une distance L .



© SCHOOLMOUV

 Rappel

De façon générale, le courant électrique est dû au déplacement de porteurs de charges électriques.

 À retenir

Dans une solution électrolytique, les **ions hydratés** sont les porteurs de charges électriques. Par conséquent, le passage du **courant électrique**

dans la solution est dû à la migration des anions et des cations qui se déplacent en sens inverse.



Rappel

Les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant électrique tandis que les anions se déplacent en sens inverse.

Le conductimètre permet de mesurer une grandeur physique : **la conductance**.



La conductance



Définition

La conductance :

La conductance représente la capacité de la portion de solution située entre les électrodes à conduire le courant électrique.

La conductance (G) de la portion de solution située entre les électrodes est égale à l'inverse de sa résistance (R).

La conductance est définie par la relation :

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

Avec :

- G la conductance en siemens (S) ;
- R la résistance en ohm (Ω) ;
- I l'intensité efficace du courant en ampère (A) ;
- U la tension efficace en volt (V).

Plus G est élevée, plus la portion de solution située entre les électrodes conduit le courant électrique.



La conductivité :

La conductivité d'une solution (σ) représente la capacité de la solution à conduire le courant électrique. C'est une propriété de l'ensemble de la solution et non plus de la portion de solution comprise entre les électrodes.

La conductivité est définie par la relation :

$$\sigma = G \cdot k$$

Avec :

- σ la conductivité en siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) ;
- G la conductance en siemens (S) ;
- k la constante de cellule (m^{-1}).

La **constante de cellule** dépend de la surface des électrodes et de la distance entre les électrodes. Elle est définie par la relation :

$$k = \frac{L}{S}$$

k : constante de cellule (m^{-1})

S : surface des électrodes (m^2)

L : distance entre les électrodes (m)

→ Contrairement à la conductance, la conductivité ne dépend pas de l'appareillage utilisé.

2 | Loi de Kohlrausch et application

a. Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions présents dans la solution, de leur concentration et de la température de la solution. Chaque ion présent dans la solution électrolytique contribue à la conductivité de la solution.



Définition

Loi de Kohlrausch :

À une température donnée, la conductivité d'une solution peut être exprimée en utilisant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

Avec :

- σ la conductivité de la solution ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) ;
 - λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion X_i ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
 - $[X_i]$ la concentration de l'ion X_i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).
- Cette relation n'est valable que pour des solutions diluées ($C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Attention

Dans la loi de Kohlrausch, les concentrations doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

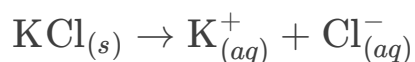


Exemple

Soit une solution aqueuse de chlorure de potassium KCl de concentration C ($C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

KCl est totalement dissocié dans l'eau.

L'équation de dissolution s'écrit :



À une température donnée, la conductivité de la solution peut être exprimée en utilisant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{K}^{+}} \times [\text{K}^{+}] + \lambda_{\text{Cl}^{-}} \times [\text{Cl}^{-}]$$

Soit,

$$\sigma = C \times (\lambda_{\text{K}^{+}} + \lambda_{\text{Cl}^{-}})$$

(avec $[\text{K}^{+}] = [\text{Cl}^{-}] = C$)

Ainsi, la conductivité σ de la solution est proportionnelle à sa concentration C .



À retenir

Pour une solution électrolytique diluée qui contient un seul soluté, la conductivité est proportionnelle à la concentration en soluté apporté.

b.

Dosage par étalonnage

La conductivité d'une solution électrolytique diluée, qui contient un seul soluté, étant proportionnelle à la concentration en soluté apporté, il est possible de réaliser un **dosage par étalonnage** en utilisant **la conductivité**.

Méthode

La méthode à employer, pour réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductivité, est la suivante :

- 1 On mesure la **conductivité** de plusieurs solutions, **les solutions étalons**, contenant l'espèce chimique X à différentes concentrations connues.
- 2 On trace la courbe $\sigma = f(C)$ qui représente la conductivité des solutions étalons en fonction de leur concentration : on obtient **une droite d'étalonnage**.

- 3 On mesure la **conductivité** de la solution de concentration inconnue contenant l'espèce chimique X (la mesure de conductivité est réalisée dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons).
- 4 On utilise la **droite d'étalonnage** pour déterminer la **concentration** de la solution étudiée. Pour cela, on reporte sur la droite d'étalonnage la valeur de la conductivité de la solution de concentration inconnue et on détermine la concentration de cette solution sur l'axe des abscisses.

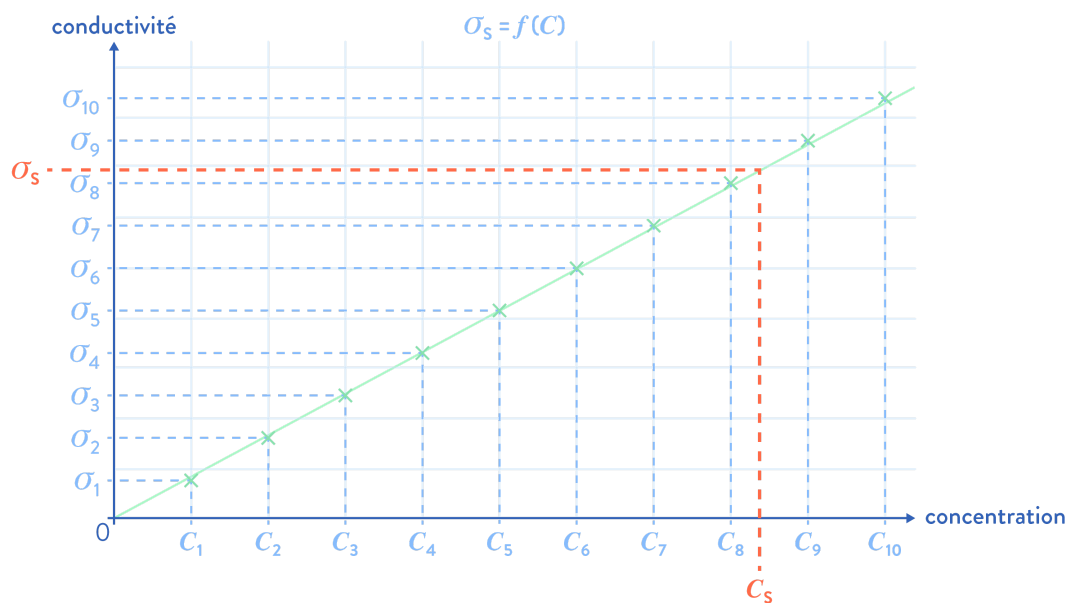


Exemple

On veut déterminer la concentration d'une solution de chlorure de sodium (notée solution S). Pour cela, on dispose de solutions étalons de chlorure de sodium de concentrations connues ($C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$ et C_{10}) et d'un conductimètre. Pour déterminer la concentration de la solution S , il faut réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductivité.

Pour cela, on utilise la méthode précédente :

- 1 On mesure la conductivité de chaque solution étalon ($\sigma_1, \sigma_2, \dots$).
- 2 On trace la droite d'étalonnage $\sigma = f(C)$ qui représente la conductivité des solutions étalons en fonction de leur concentration.
- 3 On mesure la conductivité σ_S de la solution S de concentration inconnue C_S .
- 4 On reporte sur la droite d'étalonnage le point d'ordonnée σ_S et on détermine l'abscisse C_S qui correspond à la concentration de la solution S .



3 | Titrage conductimétrique



Définition

Le titrage conductimétrique :

Le titrage conductimétrique est un dosage par titrage direct, c'est-à-dire qu'il est basé sur une réaction chimique (réaction support du titrage) entre le réactif titré (dont on veut déterminer la concentration) et le réactif titrant (réactif ajouté dans la solution).

Le titrage conductimétrique consiste à suivre l'évolution de la conductance (ou de la conductivité) du milieu réactionnel en fonction du volume de solution titrante versé.

→ Il est utilisable pour déterminer la concentration d'une espèce chimique ionique en solution.

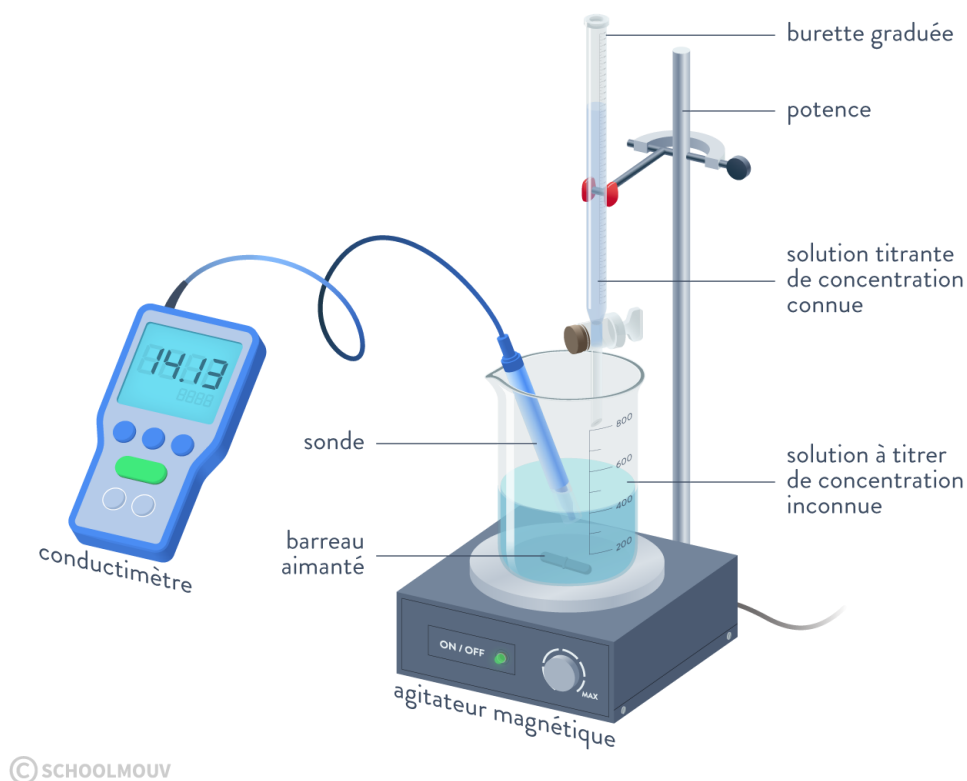


Rappel

La réaction support du titrage doit être rapide, totale et unique.

a. Montage utilisé

Le montage utilisé, pour réaliser un titrage conductimétrique, est le suivant :



Le réactif titrant est versé progressivement dans le bécher et, pour chaque nouveau volume versé, la conductance (ou la conductivité) du milieu réactionnel est mesurée.



La courbe représentant la conductance (ou la conductivité) en fonction du volume de solution titrante versé est appelée **courbe de titrage**.

b. Interprétation d'une courbe de titrage

1 Énoncé

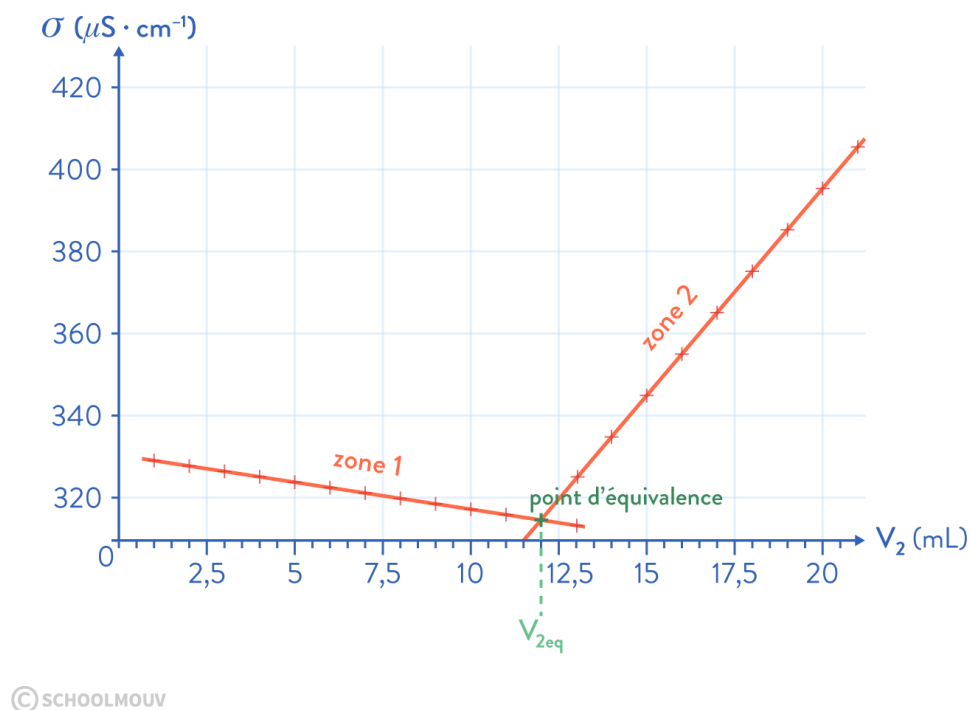
Prenons comme exemple le titrage des ions chlorure Cl^- présents dans une solution de lait, par les ions argent Ag^+ d'une solution de nitrate

d'argent.

Pour cela, on place dans le bécher un volume connu (V_1) de la solution de lait de concentration inconnue C_1 (solution à titrer qui contient les ions Cl^-) et on place dans la burette graduée une solution de nitrate d'argent de concentration connue C_2 (solution titrante). La solution titrante de nitrate d'argent est versée progressivement dans le bécher et pour chaque nouveau volume versé, la conductivité du milieu réactionnel est mesurée.

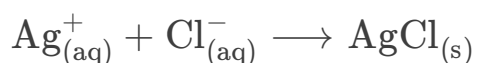
2 Courbe de titrage

En représentant la **conductivité** du milieu réactionnel en fonction du **volume de solution titrante versé** (V_2), on obtient **une courbe de titrage**.



L'**espèce titrée** (dont on veut déterminer la concentration) est Cl^- et l'**espèce titrante** versée est Ag^+ .

L'équation de la **réaction support du titrage** s'écrit :



La **conductivité** du milieu réactionnel peut être exprimée en utilisant la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_{\text{Ag}^+} \times [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \times [\text{NO}_3^-]$$

où σ_0 est la conductivité apportée par d'autres ions présents en solution comme Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .



Tous les ions présents dans le milieu réactionnel influent sur la valeur de la conductivité, même les ions spectateurs NO_3^- .

3 Interprétation

La courbe de titrage obtenue est formée de deux droites de pentes distinctes (l'une de pente négative, l'autre de pente positive) qui se coupent en un point correspondant au **point d'équivalence**.

Nous pouvons interpréter qualitativement le changement de pente.

- **Zone 1 :**

on ajoute des ions argent Ag^+ et nitrate NO_3^- dans le bécher. À chaque fois qu'un ion Ag^+ est ajouté dans le milieu, il réagit avec un ion chlorure Cl^- pour former du chlorure d'argent. La concentration en ions Ag^+ est donc quasi nulle dans le milieu et la concentration en ions Cl^- diminue (les ions Cl^- sont consommés).

Les ions NO_3^- étant des ions spectateurs, leur concentration dans le milieu augmente. Tout se passe comme si les ions Cl^- étaient remplacés par les ions NO_3^- .

La conductivité molaire ionique des ions NO_3^- étant inférieure à celle des ions Cl^- (à 25°C , $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) : **la conductivité du milieu diminue.**

→ On obtient une **droite de pente négative**.

- **Zone 2 :**

il n'y a plus d'ions Cl^- (ils ont tous été consommés). Les ions Ag^+ ne réagissent plus. Par conséquent, les ions Ag^+ et NO_3^- s'accumulent dans le milieu et leur concentration augmente : **la conductivité du milieu augmente.**

→ On obtient une **droite de pente positive**.



Lorsque la pente change de signe, on se trouve à **l'équivalence**.

À l'équivalence, tous les ions chlorure Cl^- initialement présents ont réagi avec les ions argent Ag^+ , les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

À l'équivalence :

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}}$$

Soit,

$$C_2 \times V_{2,eq} = C_1 \times V_1$$

Nous pouvons en déduire **la concentration** en ions chlorure Cl^- initialement présents dans la solution de lait :

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_{2,eq}}{V_1}$$

C_1 : concentration en ions chlorure Cl^- dans la solution de lait ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

V_1 : volume de la solution de lait introduit dans le bécher (L)

C_2 : concentration molaire de la solution titrante de nitrate d'argent ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$V_{2,eq}$: volume de la solution titrante versé à l'équivalence (L)

Le volume équivalent $V_{2,eq}$ est déterminé graphiquement : il correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

Conclusion :

La conductimétrie est une méthode d'analyse très utilisée en chimie, par exemple, lors des opérations de dosage. En effet, il est possible de réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductivité afin de déterminer la concentration de certaines solutions électrolytiques. Pour cela, il faut tracer une droite d'étalonnage en représentant la

conductivité de solutions étalons en fonction de leur concentration, puis il faut mesurer la conductivité de la solution de concentration inconnue et utiliser la droite d'étalonnage pour déterminer sa concentration.

Il est également possible de réaliser un titrage conductimétrique afin de déterminer la concentration d'une espèce chimique ionique en solution. Pour cela, il faut suivre l'évolution de la conductance (ou de la conductivité) du milieu réactionnel en fonction du volume de solution titrante versé, puis il faut tracer une courbe de titrage et repérer l'équivalence pour pouvoir déterminer la concentration de l'espèce titrée.