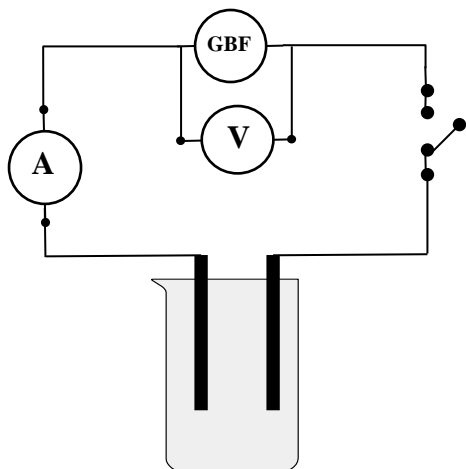


Chapitre 2 : Conductimétrie

1. Les solutions conductrices

Expérience : quelles sont les solutions qui conduisent le courant électrique ?



Le montage ci-contre est constitué de :

- un générateur basse fréquence en mode sinusoïdale ($F = 500 \text{ Hz}$, $U = 0,5 \text{ V}$)
- un ampèremètre (branché en série), calibre 20 mA ;
- un voltmètre (branché en dérivation aux bornes des électrodes) ;
- deux électrodes identiques constituées par des plaques métalliques ;
- un interrupteur.

☞ Le bécher contient la solution à tester : 10 mL d'une solution de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté apporté + 90 mL d'eau distillée.

	Solution 1 (eau du robinet)	Solution 2 (eau + éthanol)	Solution 4 (eau + chlorure d'aluminium)	Solution 3 (eau + NaCl)
I (mA)	0,7	0,0	0,0	3,7

Interprétation :

Les cations migrent vers l'électrode négative alors que les anions migrent vers l'électrode positive

A RETENIR :

- Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions : en l'absence d'ion, elle est isolante ;
- Dans une solution électrolytique, les anions et les cations dissous constituent des porteurs de charge mobiles et permettent ainsi à la solution de conduire le courant électrique.

2. Conductance d'une solution ionique

Définition

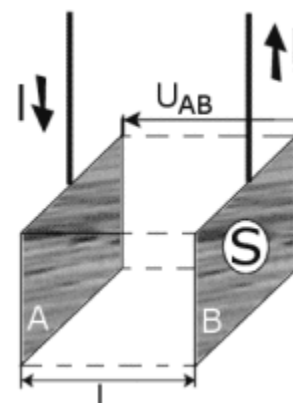
On appelle **conductance** de la portion de solution comprise entre les électrodes d'un conductimètre, l'inverse de la résistance. Elle se note G et s'exprime en siemens (S) :

$$G = \frac{1}{R} \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \text{résistance de la portion de solution (en } \Omega) \\ G = \text{conductance de la portion de solution (en S)} \end{array} \right.$$

Remarques :

- En chimie, on préfère étudier la conductance, plutôt que la résistance, car dans certaines conditions, elle est proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution étudiée (application : étalonnage du conductimètre) ;
- La conductance concerne uniquement la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule de mesure plongée dans la solution (ci-contre) ;
- D'après la loi d'Ohm, on en déduit :

$$G = \frac{I}{U} \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \text{intensité du courant dans le circuit de mesure (en A)} \\ U = \text{tension aux bornes des électrodes de la cellule (en V)} \end{array} \right.$$



- On constate expérimentalement, que la conductance est proportionnelle à la surface des électrodes et inversement proportionnelle à la longueur entre les électrodes. Le coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité de la solution** :

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma = \text{conductivité de la solution (en } S \cdot m^{-1} \text{)} \\ S = \text{surface des électrodes (en } m^2 \text{)} \\ L = \text{distance entre les deux électrodes (en m)} \end{array} \right.$$

- On constate expérimentalement que la conductance G augmente avec la température de la solution ainsi qu'avec la concentration en soluté apporté de la solution et dépend de l'état de la surface des électrodes (propre, lisse, ...).

Interprétation microscopique :

La circulation du courant électrique dans une solution est assurée par les ions qui sont les porteurs de charge : ils se déplacent toujours vers l'électrode reliée au pôle de signe opposé à leur charge ; si la tension est sinusoïdale alors durant une demi-période, un ion va dans un sens et durant la demi-période suivante, il va dans l'autre sens.

→ Géométrie de la cellule : chaque ion est mis en mouvement par la force induite par la tension entre les deux électrodes (champ électrique) et plus la surface des électrodes est grande est plus le nombre d'ions soumis à cette force est grand donc la conductivité augmente, ils « véhiculent donc plus de courant ».

→ Agitation thermique : la température est liée à l'agitation des atomes, des molécules ou des ions, elle augmente avec l'agitation. La conduction électrique dépend de la vitesse de déplacement des porteurs de charge et cette vitesse augmente avec la température. Donc la conduction électrique d'une solution est une fonction croissante de la température.

3. Conductivité d'une solution ionique

La conductivité d'une solution se mesure à l'aide d'un conductimètre :

Schéma d'une cellule conductimétrique.

Un **conductimètre** est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre ou en plastique supportant deux plaques de platine plaqué (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface S et distantes de l délimitent le volume V de solution à étudier.

La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par l'utilisation de tension efficace inférieure à environ 250 mV.

Schéma de principe d'un conductimètre.

La loi d'Ohm conduit à la relation (diviseur de tension) : $\frac{U_c}{R_c} = \frac{U}{(R_c + R_e)}$ et si $R_c \ll R_e$ on a $U_c \approx U \times \frac{R_c}{R_e}$.

☒ **Un conductimètre, tout comme un pH-mètre, doit être étalonné avant d'être utilisé pour effectuer des mesures.**

L'étalonnage n'est nécessaire que lorsque l'on cherche à réaliser des mesures absolues. Il consiste à ramener artificiellement la constante de cellule à 1 en réglant l'électronique de l'appareil. Il s'opère en un point grâce à une solution d'étalonnage adaptée au calibre sélectionné et à la conductivité des solutions dans lesquelles on travaille.

Définition

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note σ et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole : $S.m^{-1}$) :

$$\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G \quad \left\{ \begin{array}{l} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Remarques :

- La conductivité est une caractéristique de la solution ;
- La conductivité ne dépend pas des grandeurs géométriques de la cellule du conductimètre ;
- **Dans le cas de solutions électrolytiques diluées** ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ne contenant qu'un seul type⁽¹⁾ d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration :

$$G = cte \times c$$

Ainsi, σ est proportionnelle à c . On écrit alors : $\sigma = \Lambda \times c$ avec $\Lambda =$ **conductivité molaire** du soluté (en $S.m^2.mol^{-1}$).

- La conductivité d'une solution est une **grandeur additive** : la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions est la somme des conductivités de chacun des ions.

$$\sigma_{\text{solution}} = \sigma_{\text{ion 1}} + \sigma_{\text{ion 2}} + \sigma_{\text{ion 3}} + \dots + \sigma_{\text{ion n}}$$

4. Loi de Kohlrausch⁽²⁾

On vient de voir que chaque ion (porteur de charge) contribue à la conductivité d'une solution électrolytique. On admet que la contribution de chaque type d'ion est proportionnelle à sa concentration et ce coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire ionique**. On la note λ et elle s'exprime en $S.m^2.mol^{-1}$.

Définition (Loi de Kohlrausch)

La **conductivité** σ d'une solution dépend de la nature et des concentrations des ions X_i qu'elle contient :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(aq)}] \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en } S.m^2.mol^{-1}\text{)} \\ [X_{i(aq)}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en } mol.m^{-3}\text{)} \end{array} \right.$$

ATTENTION : cette relation n'est valable que pour des solutions ioniques diluées ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Exemple : quelle est la conductivité d'une solution aqueuse où l'on a dissous du chlorure de sodium et du chlorure de potassium ?

Ions présents en solution : $Na^+_{(aq)}$, $K^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$, $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$

Conductivité de la solution : $\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] + \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{HO^-} \times [HO^-]$

Remarques :

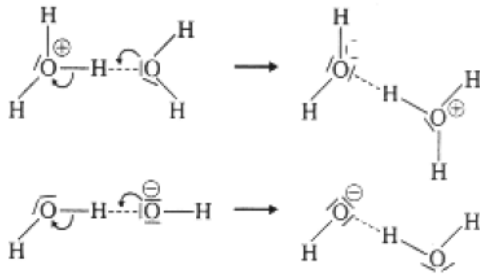
- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité de la solution, il faut donc tenir compte de tous les ions présents en solution (même les ions spectateurs) ;
- Les **unités de σ** (en $S.m^{-1}$) et de λ_i ($S.m^2.mol^{-1}$) imposent que les **concentrations** soient exprimées en **$mol.m^{-3}$** et non en $mol.L^{-1}$;
- λ_i est souvent donnée dans des tables : à concentration très faible (solution très diluée) elle est notée λ_i^0 et représente la **conductivité molaire ionique limite**. Elle dépend de la température et du solvant :

Ions	H^+	HO^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Cl^-	K^+	NO_3^-	Na^+
λ ($S.m^2/mol$) à 25 ° C	$35,0.10^{-3}$	$20,0.10^{-3}$	$16,0.10^{-3}$	$11,9.10^{-3}$	$7,63.10^{-3}$	$7,35.10^{-3}$	$7,14.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$

¹ Même formule chimique

² Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840 – 1910) est un physicien allemand qui étudia la conductivité des électrolytes et contribua à la compréhension de leur comportement (source : [Wikipedia.org](https://fr.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Wilhelm_Georg_Kohlrausch)).

- La conductivité des ions H_3O^+ (ion oxonium) et HO^- (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

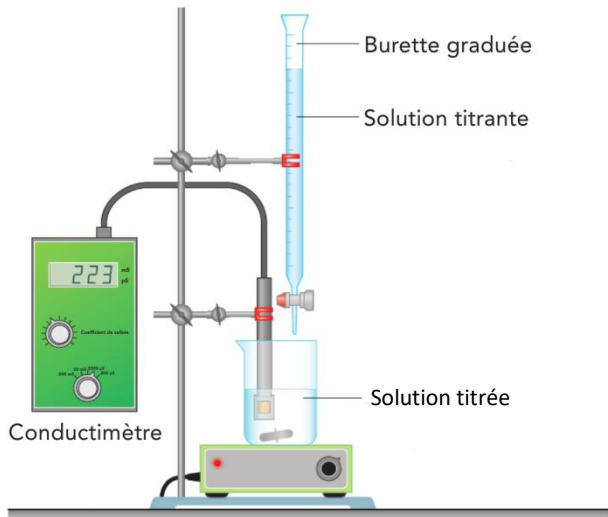
5. Titrage conductimétrique

5.1. Définitions

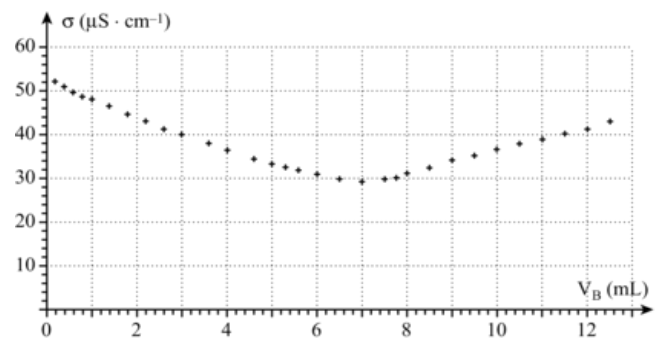
Définitions

- Un **titrage conductimétrique** consiste à suivre l'évolution de la **conductance G** ou de la **conductivité σ** de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante.
- La **courbe de titrage** est la courbe **$G = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$** [respectivement **$\sigma = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$**] donnant les variations de la conductance G [respectivement de la conductivité σ] en fonction du volume de solution titrante versée.

Montage expérimental :



Courbe de titrage :



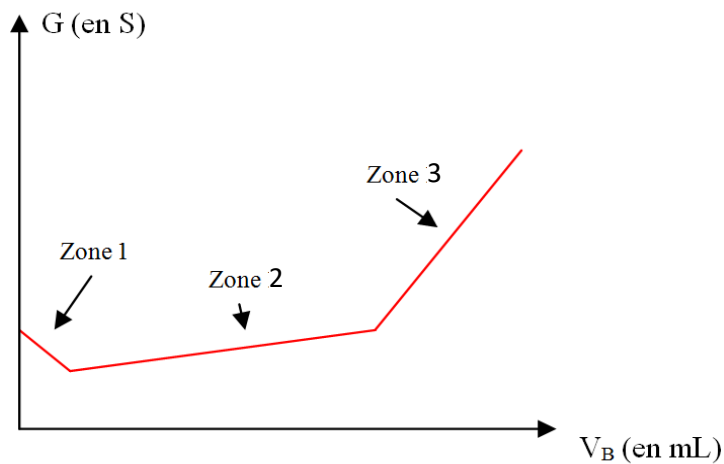
Principe :

On mesure la conductivité (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Comme pour un titrage pH-métrique, afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'est pas nécessaire de « resserrer » les versements **au voisinage de l'équivalence** (voir §5.2).

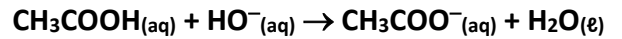
Remarques :

- En pratique, pour que l'évolution de la conductivité avec le volume de solution titrante versée soit linéaire, le volume versé de solution titrante au cours du titrage doit être petit (négligeable) devant le volume initialement introduit de la solution titrée ;
- Toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution, y compris les ions spectateurs qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction support du titrage.

Exemple : dosage d'un acide faible (acide éthanöique) par une base forte (hydroxyde de sodium) :



La réaction support du titrage est :

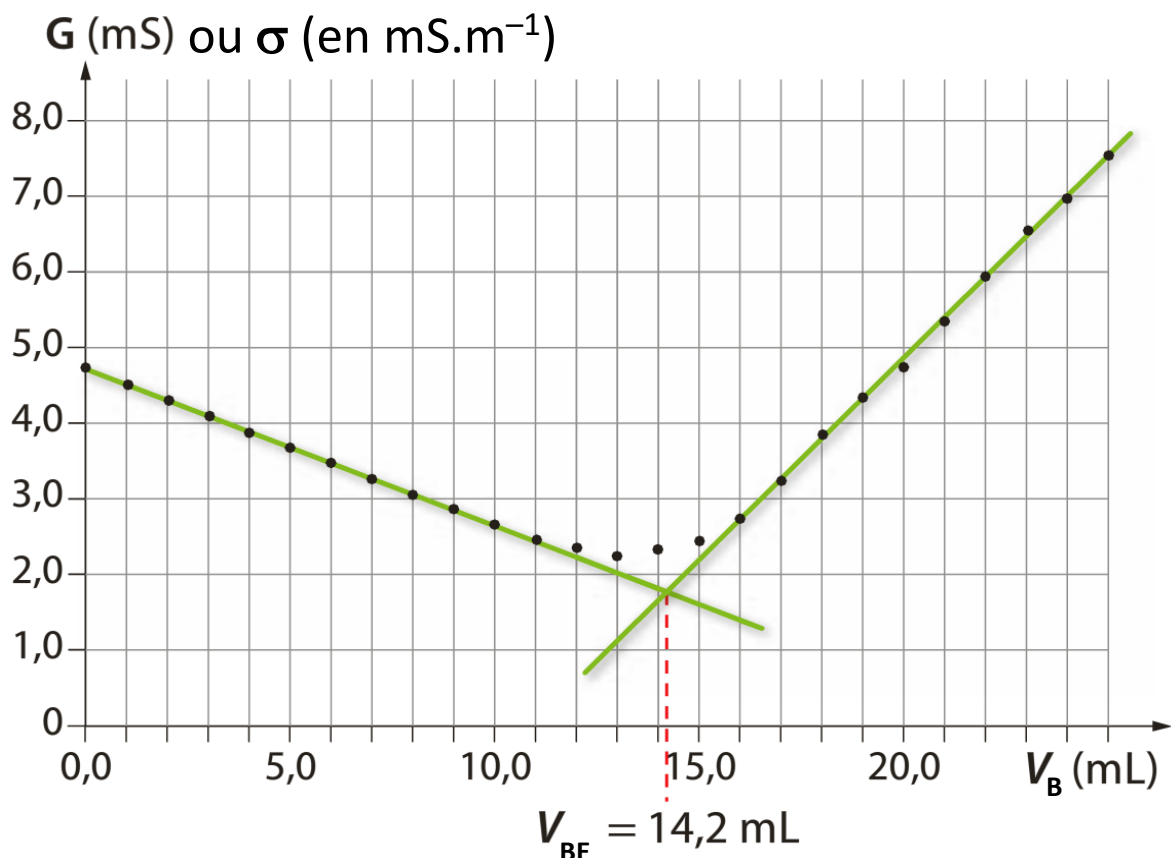


Interprétation de la courbe :

- **Zone 1** : une diminution de la conductance au début correspond au dosage de la petite quantité d'ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ provenant de la dissociation de l'acide faible ;
- **Zone 2** : avant l'équivalence, d'après la réaction de dosage, l'introduction de la soude transforme une espèce non chargée (CH_3COOH) en une espèce ionique (CH_3COO^-) ; si on ajoute l'accumulation des ions Na^+ spectateurs, la conductance augmente globalement. Comme ces deux espèces ioniques sont assez peu mobiles, l'augmentation de la conductance est relativement lente ;
- **Zone 3** : après l'équivalence, les ions HO^- , très mobiles, introduits par la soude et les ions Na^+ spectateurs qui continuent à s'accumuler, font croître fortement la conductance mesurée. Comme les ions HO^- sont 6 fois plus mobiles que les ions éthanöate, la pente de la droite est beaucoup plus grande et on a bien une rupture de pente permettant de repérer l'équivalence.

5.2. Équivalence d'un titrage conductimétrique [Hors programme]

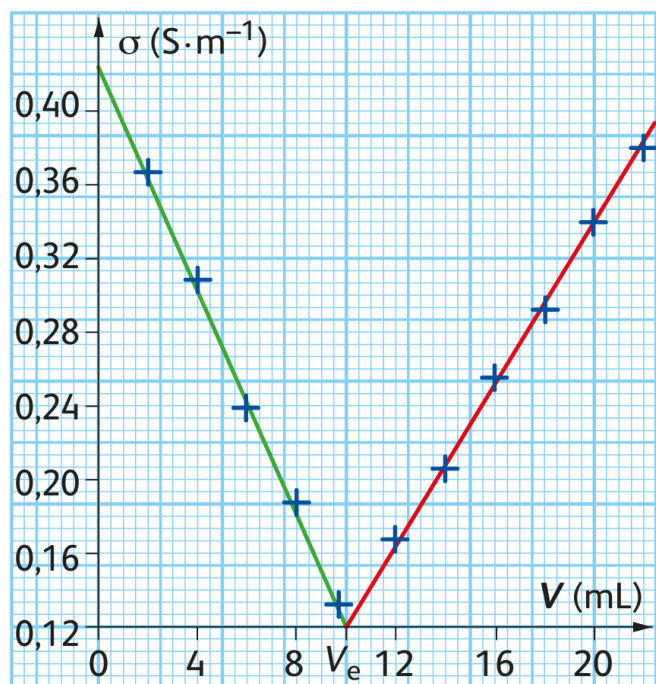
Pour déterminer l'équivalence d'un dosage conductimétrique, on trace, à partir du nuage de points (courbe) obtenu grâce aux mesures expérimentales, les deux (la plupart du temps) meilleures approximations linéaires (par modélisation) de chaque partie du nuage de points :



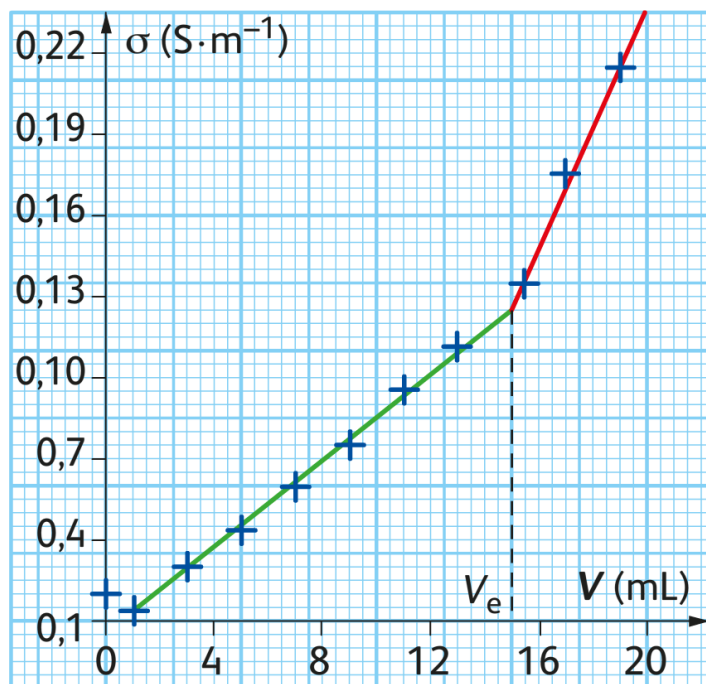
⇒ Dans tous les cas, ces deux droites se coupent en un point (correspondant au **changement de pente de la courbe**) : ce point représente **l'équivalence**. On lit alors son abscisse pour obtenir le volume équivalent V_{BE} .

Remarque : l'interprétation du changement de pente peut se faire par l'analyse des conductivités molaires des espèces chimiques présentes à chaque étape du titrage. (→ Voir ex. n°10 p479)

Exemples :



Titration conductimétrique d'un acide fort par une base forte



Titration conductimétrique d'un acide faible par une base forte

6. Dosage par étalonnage

Ce type de dosage s'appuie sur l'utilisation de solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues et suppose également que la concentration de l'espèce chimique à doser influe sur une grandeur physique (absorbance, conductivité, etc.) qu'il est possible de mesurer.

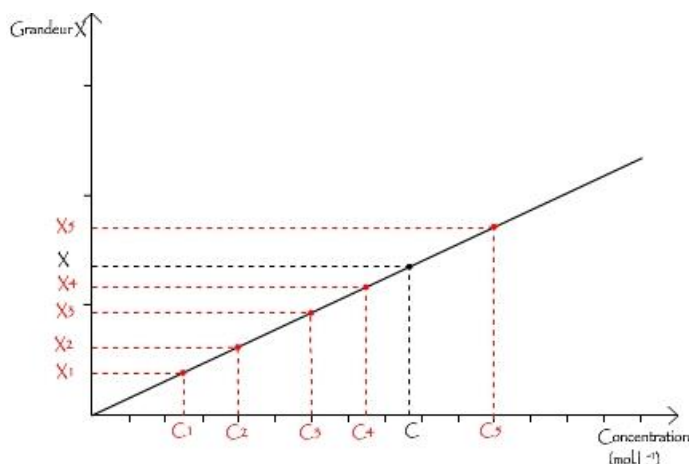
Principe :

- ➊ Pour chaque solution étalon, on mesure la grandeur physique étudiée (qui varie en fonction de la concentration).
- ➋ On reporte les mesures sur un graphique, dont l'abscisse correspond à la concentration (connue) des solutions étalons et l'ordonnée, à la grandeur physique mesurée.

→ Par modélisation, on obtient alors une courbe appelée **courbe d'étalonnage**.

- ➌ Il suffit alors de mesurer la grandeur physique de la solution à doser afin d'obtenir un point de la courbe dont l'abscisse indiquera la concentration recherchée.

Exemple :



Le graphique ci-contre représente une courbe d'étalonnage linéaire (ce qui est souvent le cas).

Elle a été tracée en utilisant des solutions étalons de concentration C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 associées respectivement à des grandeurs physique X_1 , X_2 , X_3 , X_4 et X_5 .

En reportant, sur la courbe, le point d'ordonnée X (valeur de la grandeur physique mesurée pour la solution dosée) on retrouve sa concentration grâce à son abscisse C .

Remarques :

- Le dosage par étalonnage est une technique non destructive puisqu'elle n'altère pas l'échantillon dosé contrairement aux dosages par titrage dans lesquels intervient une réaction chimique ;
- Le dosage par étalonnage n'exige, en règle générale, qu'un volume modéré de solution.

6.1. Dosage conductimétrique

On a vu dans le §4 que la conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces chimiques qu'elle contient : c'est la **loi de Kohlrausch**.

$$\boxed{\sigma_i = \lambda_i \times [X_{i(aq)}]} \quad \begin{cases} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en } \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(aq)}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en } \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

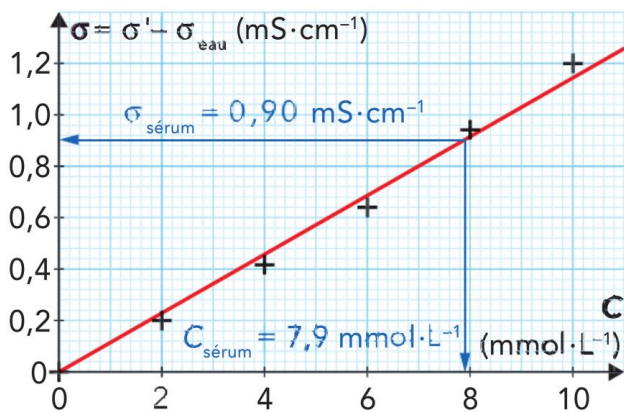
⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie.

Principe :

❶ **Construction de la courbe d'étalonnage** : on mesure la conductivité σ de plusieurs solutions de l'espèce chimique à doser (dont les concentrations molaires sont connues) puis on trace la courbe $\sigma = f(c)$, représentant la conductivité σ de l'espèce chimique dans ces différentes solutions en fonction de leur concentration molaire c . On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine).

❷ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : on mesure la conductivité σ de la solution contenant l'espèce chimique à doser puis, à partir de la droite d'étalonnage, on reporte la valeur de la conductivité de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.

Exemple : dosage par étalonnage d'un sérum physiologique (voir ECE n°1)

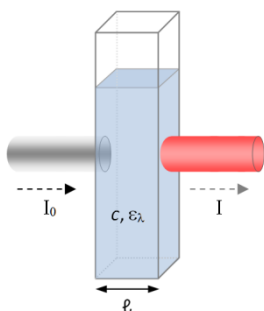


← Courbe d'étalonnage associée aux solutions étalons en chlorure de sodium (TP sérum physiologique)

6.2. Dosage spectrophotométrique

Rappel : l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique responsable de sa couleur : c'est la **loi de Beer-Lambert**.

L'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de la solution traversée :



$$\boxed{A = \epsilon \ell c} \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

Avec :

- A = absorbance de la solution (sans unité) ;
- ϵ = coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;
- ℓ = épaisseur de la solution traversée (en cm) ;
- c = concentration molaire de l'espèce chimique (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Par simplification, la **loi de Beer-Lambert** peut aussi s'écrire :

$$A = k \times c \quad \begin{cases} - A = \text{absorbance de l'espèce chimique (sans unité)} \\ - k = \text{coefficient de proportionnalité (en L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} ; \\ - c = \text{concentration molaire (en mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}. \end{cases}$$

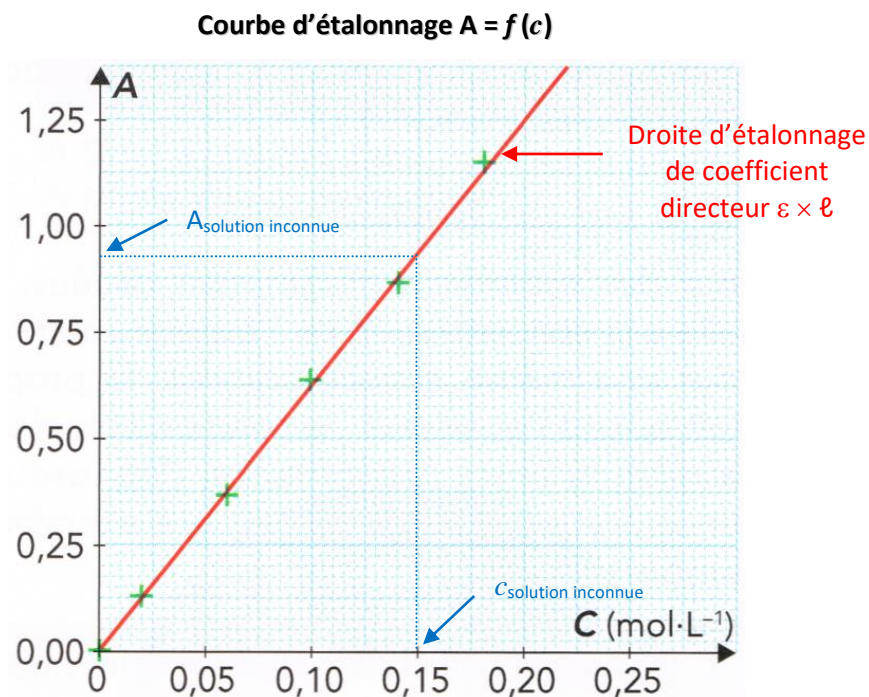
⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la spectrophotométrie.

Principe : (rappels de 1^{ère} S)

❶ **Choix de la longueur d'onde de travail :** pour avoir une meilleure précision sur la mesure d'absorbance, on règle le spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_{\max} , correspondant au maximum d'absorption de l'espèce chimique.

❷ **Construction de la courbe d'étalonnage :** on mesure l'absorbance A de la solution contenant l'espèce chimique à doser, à la longueur d'onde choisie, puis on trace la courbe $A = f(c)$, représentant l'absorbance A de plusieurs solutions de l'espèce chimique colorée à doser (dont les concentrations sont connues) en fonction de la concentration molaire c de l'espèce chimique dans ces différentes solutions. On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine) de coefficient directeur : $\varepsilon \times \ell$ (loi de Beer-Lambert).

❸ **Détermination de la concentration de la solution inconnue :** à partir de la droite d'étalonnage on reporte la valeur de l'absorbance de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.



En résumé :

Technique utilisée	conductimétrie	spectrophotométrie
Phénomène physique mis en jeu	conduction du courant électrique	absorption de la lumière
Relation	$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$	$A_\lambda = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{\lambda, i} \ell) [X_i]$
Grandeur physique mesurée	σ	A_λ
Grandeur molaire associée	λ_i	$\varepsilon_{\lambda, i} \ell$

ε en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 ℓ en cm
 $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 A_λ sans unité

Pour aller plus loin :

- [Wikiversity.org \(Conductance et conductivité\)](https://fr.wikiversity.org/wiki/Conductance_et_conductivite) ;
- [Jeulin.fr \(La conductimétrie : ce qu'il faut savoir\)](http://jeulin.fr).

Chapitre 2 : Conductimétrie

Les objectifs de connaissance :

- Utiliser la loi de Kohlrausch ;
- Utiliser la loi de Beer-Lambert ;
- Conductivité d'une solution ionique ;
- Définir l'équivalence d'un titrage conductimétrique.

Les objectifs de savoir-faire :

- Calculer la conductivité d'une solution ionique à partir des espèces chimiques quelle contient ;
- Établir la réaction support d'un titrage conductimétrique ;
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage conductimétrique [ECE n°1] ;
- Réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie ou la spectrophotométrie ;
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Je dois savoir

Oui

Non

- Définition des mots : **Conductimètre, conductivité, titrage conductimétrique, loi de Kohlrausch
Loi de Beer-Lambert.**

- Calculer la conductivité d'une solution à l'aide de la loi de Kohlrausch. (cf. §4)

- Réaliser un titrage conductimétrique. (cf. §5.1)

- Exploiter l'équivalence d'un dosage conductimétrique pour retrouver la concentration inconnue d'une espèce chimique en solution. (cf. §5.2)

- Choisir le dosage par étalonnage adapté à l'espèce chimique à doser. (cf. §6)

- Appliquer la loi de Kohlrausch ou la loi de Beer-Lambert pour réaliser un dosage par étalonnage. (cf. §6.1 & 6.2)

- Exploiter la courbe d'étalonnage d'un dosage par étalonnage pour retrouver la concentration inconnue d'une espèce chimique en solution. (cf. §6.1 & 6.2)