

La conductivité

Introduction générale : La conduction électrique est un phénomène de transport d'espèces chargées (électrons, ions), sous l'action d'un champ électrique : phénomène de migration.

Plan du cours :

1. Conductivité et conductance, conductivité ionique molaire, 2^e loi de Kohlrausch, mobilité
2. Effets de freinages des ions, 1^{re} loi de Kohlrausch
3. Application aux dosages

1. Conductivité et conductance, conductivité ionique molaire, 2^e loi de Kohlrausch, mobilité

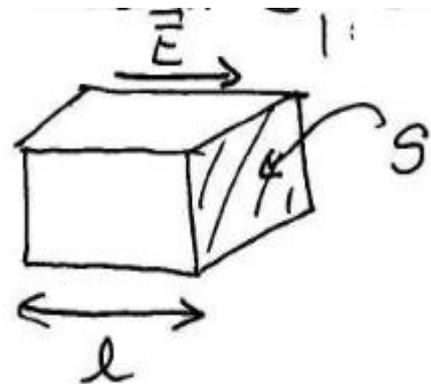
Cas des solutions : migrations d'ions

1.1 Observations générales

Soit une portion de solution, de longueur l et de section S , \vec{E} vecteur champ électrique :

- Intensité du courant électrique I

$I = \frac{\delta Q}{dt}$, δQ étant la charge électrique qui traverse la section S durant dt .



- Densité de courant électrique j

$j = \frac{I}{S}$, intensité du courant électrique par unité de section S .

- Relation densité de courant / champ : apparition de la grandeur « conductivité »

Les ions migrent sous l'action d'un champ électrique, et il y a une relation de proportionnalité entre la densité de courant et ce champ électrique E :

$$j = \sigma E \quad \text{Loi d'Ohm locale}$$

➔ Le facteur de proportionnalité σ s'appelle la conductivité de la solution

- Les solutions électrolytiques obéissent à cette loi d'Ohm locale ; c'est-à-dire que j est proportionnel à E , **la conductivité de la solution est constante, indépendante de la valeur de ce champ E .**
- Plus σ est grand, plus j est grand à E constant.

- Apparition de la grandeur « conductance », relation conductance / conductivité

Si U est la différence de potentiel appliquée de part et d'autre de la portion de solution de longueur l :

$$\begin{aligned} E &= \frac{U}{l} \\ j &= \sigma E \Rightarrow \frac{U}{l} = \frac{j}{\sigma} \end{aligned}$$

or $j = \frac{I}{S}$ et, par définition $R = \frac{U}{I}$, où R est la résistance de toute la solution électrolytique.

$$\text{Soit } \frac{U}{l} = \frac{j}{\sigma} \Rightarrow \frac{RI}{l} = \frac{I}{S\sigma} \Rightarrow \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{l}$$

Soit $G = \frac{1}{R}$, **conductance** de la portion de solution électrolytique contenue dans le parallélogramme.

$$\Rightarrow G = \sigma \frac{S}{l}$$

- Unités : S : m^2 , l : m , G : Ω^{-1} ou S (Siemens), σ : $S.m^{-1}$
- G dépend des dimensions de la portion de solution électrolytique, alors que σ en est indépendante.
- Si S augmente, G augmente et si l diminue, G augmente.

On a vu que σ est une constante, indépendante du champ E .

σ dépend de la composition de la solution.

1.2 Variation de σ avec la composition de la solution, 2^e loi de Kohlrausch, conductivité ionique molaire et mobilité

Soit une solution, contenant des ions i , de concentration C_i .

- 2^e loi de Kohlrausch (Physicien allemand 1840-1910)

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

- λ_i conductivité ionique molaire de l'ion i , unité $S.m^2.mol^{-1}$
 - caractéristique de l'ion i , tabulée (à dilution infinie, noté λ°)
 - Caractérise l'aptitude plus ou moins grande d'un ion i à transporter du courant
- Si λ_i augmente, σ et j augmente
- Si c_i augmente, σ et j augmente

→ σ dépend de la nature des ions (λ_i) et de leur concentration (c_i) :

ex : soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH(s))

$$[Na^+] = [HO^-] = c$$

$$\sigma = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{HO^-}[HO^-] = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})c$$

- Paramètres dont dépend λ_i : apparition de la grandeur « mobilité » de l'ion i

$$\lambda_i = |z_i| F u_i$$

- z_i : nombre de charge de l'ion i
 F : constante de Faraday $F = |e| * N_a \approx 96500 C.mol^{-1}$
 u_i : mobilité de l'ion i

- Lorsqu'on établit un champ électrique E sur une solution, les ions migrent. Ils atteignent en environ 10^{-13} s la vitesse correspondant à ce champ E et il y a une relation de proportionnalité entre v et E selon :

$$v_i = u_i E$$

le facteur de proportionnalité étant la mobilité u_i de l'ion.

- Dépendance de λ_i à la fois envers la charge de l'ion ($|z_i|$) et sa mobilité (u_i). C'est cette dernière qui caractérise définitivement la capacité d'un ion à migrer dans un champ électrique.

- Paramètres dont dépend u_i

ATTENTION : Modèle de la dilution infinie : les ions sont considérés indépendants les uns des autres.

Ils sont soumis à la force électrique, qui va s'opposer à une force de frottement. Ils vont atteindre une vitesse limite constante.

$$\text{Force électrique : } \|\vec{F}_{e_i}\| = |q_i| \cdot \|\vec{E}\| = |z_i| \cdot |e| \cdot E$$

Force de frottement, en considérant l'ion solvaté sphérique :

$$\|\vec{F}_f\| = 6\pi\eta r_{Hi} \|\vec{v}_i^\circ\| = 6\pi\eta r_{Hi} v_i^\circ$$

où η est la viscosité dynamique du solvant, r_{Hi} le rayon *hydrodynamique* (si solvant est H₂O) de l'ion, v_i° sa vitesse ($^\circ$ en exposant signifiant à dilution infinie).

D'où :

$$\begin{aligned} |z_i| |e| E &= 6\pi\eta r_{Hi} v_i^\circ \\ \Rightarrow v_i^\circ &= \frac{|z_i| |e|}{6\pi\eta r_{Hi}} E \end{aligned}$$

comme $v_i^\circ = u_i^\circ E$,

$$u_i^\circ = \frac{|z_i| |e|}{6\pi\eta r_{Hi}}$$

- ➔ Seconde contribution de la charge de l'ion
- ➔ u_i° inversement proportionnel à la viscosité dynamique η du solvant. Plus η augmente, plus u_i° diminue
- ➔ r_{Hi} n'est pas toujours le rayon ionique. C'est le rayon *de ce qui migre*, et il ne faut pas oublier les molécules de solvant qui peuvent migrer avec l'ion. Plus ce qui migre est petit (r_{Hi} faible), plus v_i° sera importante

-> influence du nombre de molécules de solvant qui migrent avec l'ion considéré

$$\lambda_i^\circ = |z_i| F u_i^\circ \text{ à dilution infinie,}$$

$$\lambda_i^\circ = |z_i| F u_i^\circ = \frac{|z_i|^2 |e| F}{6\pi\eta r_{Hi}}$$

-> λ_i° inversement proportionnel à r_{Hi}

Ions	r_i (pm)	λ_i° (mS.m ² .mol ⁻¹) à 25°C	Nombre de molécules d'eau comigrantes
Li ⁺	68	3,87	4,5
Na ⁺	97	5,01	4
K ⁺	133	7,35	3
F ⁻	136	5,54	4
Cl ⁻	181	7,63	2

- pour Li⁺, Na⁺, K⁺, même charge, r_i augmente de Li⁺ à K⁺, mais r_{Hi} diminue de Li⁺ à K⁺ => λ_i° varie en sens inverse de r_{Hi} et non de r_i .
- idem pour F⁻ et Cl⁻

⇒ λ_i° est inversement proportionnel au rayon de l'espèce chargée qui migre que ce soit l'ion avec des molécules de solvant ou non.

→ H_3O^+ et HO^- sont deux exceptions à ce modèle.

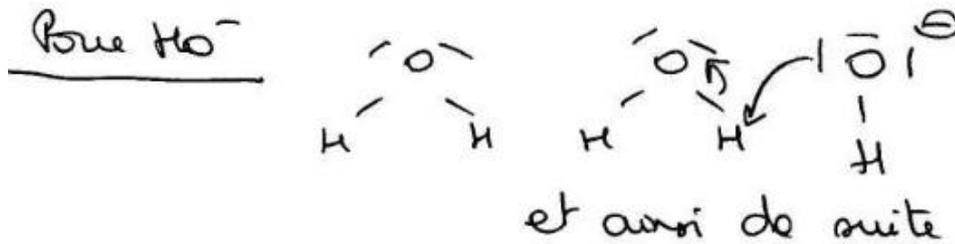
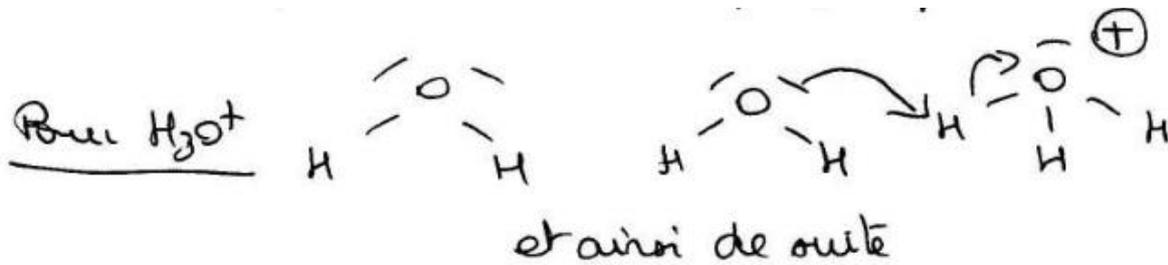
En solution aqueuse,

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = 65,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HO}^-}^\circ = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valeurs importantes par rapport à la majorité des λ° des autres ions en solution aqueuse

Pourquoi ? Modèle proposé par Theodor Grotthuss en 1806 (chimiste allemand 1785-1822)



Ce sont donc les valeurs des conductivités ioniques molaires à dilution infinie λ_i° qui sont tabulées. Comment varie λ_i par rapport à λ_i° , et pourquoi ?

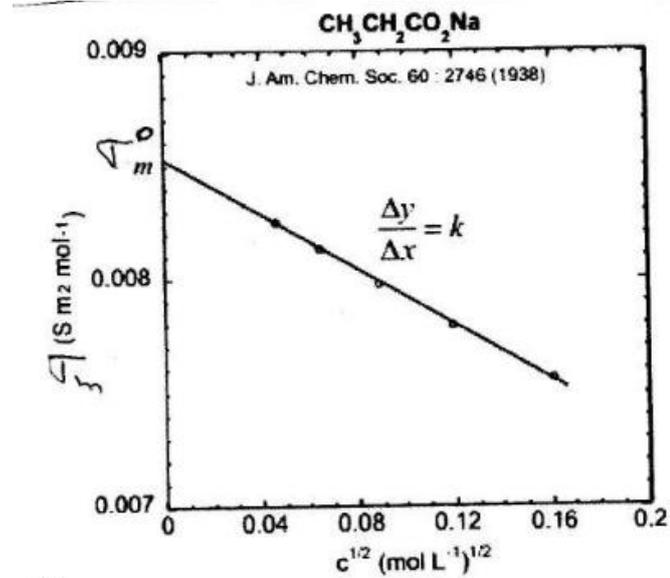
2. Effets de freinage des ions, 1^{re} loi de Kohlrausch

Lorsqu'on ne peut plus considérer qu'on est à dilution infinie et négliger les interactions entre les différents ions, soit, lorsque c_i augmente en solution, alors λ_i diminue par rapport à λ_i° .

On le voit de façon claire grâce aux études de Kohlrausch, plus précisément grâce à sa 1^{re} loi qui dit que :

Pour un électrolyte fort :

$$\sigma_m = \sigma_m^\circ - k\sqrt{c}$$



→ σ_m est la conductivité molaire de la solution. Elle ne se définit que pour une solution avec un seul électrolyte fort, à la concentration c , et vaut :

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{c}$$

Ex : solution aqueuse de K^+ , Cl^-

$$\begin{aligned} [K^+] &= [Cl^-] = c \\ \sigma_m &= \frac{\sigma}{c} = \frac{\lambda_{K^+}[K^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]}{c} = \frac{(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-})c}{c} \\ \Rightarrow \sigma_m &= \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} \end{aligned}$$

solution aqueuse de $2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$

$$\sigma_m = 2\lambda_{Na^+} + \lambda_{S_2O_3^{2-}}$$

→ La 1^{re} loi de Kohlrausch montre que $\sigma_m = f(\sqrt{c})$ est une droite affine décroissante.
 ⇨ $\sum \lambda_i$ n'est pas une constante si c augmente.

Ex : K^+ , Cl^-

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_m^\circ - k\sqrt{c} \\ \Leftrightarrow (\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) &= (\lambda_{K^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ) - k\sqrt{c} \end{aligned}$$

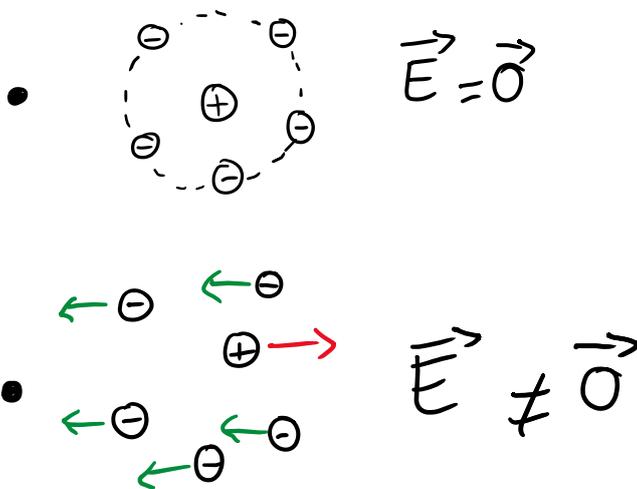
Les valeurs de λ_i diminuent par rapport aux λ_i° si c augmente.

- Ce qui est tabulé : λ_i° , à dilution infinie. En utilisant λ_i° hors dilution infinie, on fait une approximation. Mais variations des λ_i **faibles** par rapport aux λ_i° .
 - ⇒ Approximation souvent acceptable

→ Pourquoi $\lambda_i < \lambda_i^\circ$? **On ne peut plus négliger les interactions entre les ions**

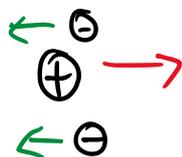
2 effets proposés :

Effet de relaxation



Les contre-ions ne se repositionnent pas de façon instantanée autour du cation central => freinage de celui-ci par forces électrostatiques.

Effet d'électrophorèse



Freinage par frottements

D'après la 2^e loi de Kohlrausch, $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$, on sait que σ dépend de la nature des ions et de leur concentration => application aux dosages.

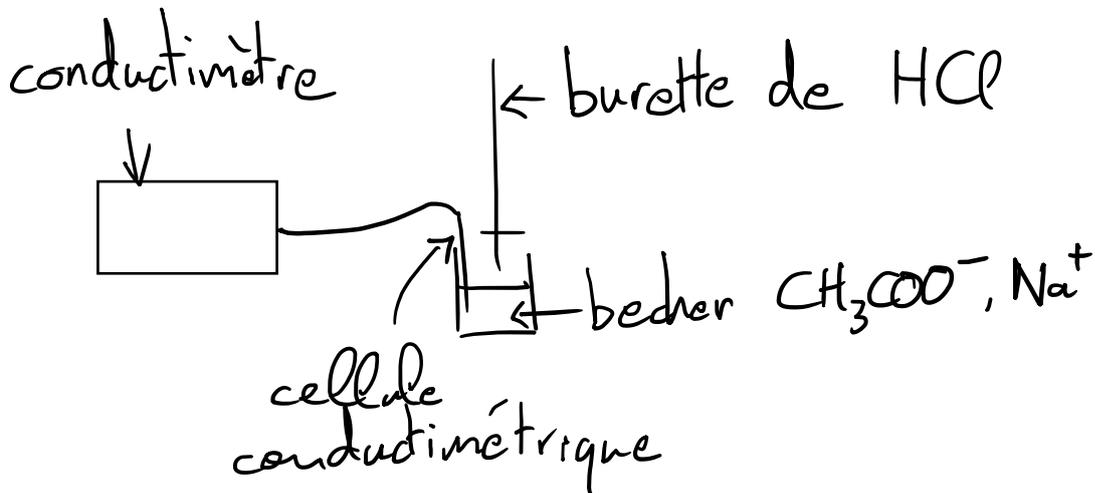
3. Application aux dosages

3.1 Les titrages

On représente σ (ou G) en fonction du volume V de réactif titrant ajouté.

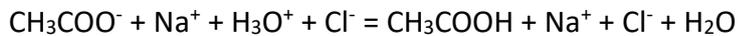
3.1.1 Prévision de l'allure du graphe

Exemple du titrage de l'éthanoate de sodium par l'acide chlorhydrique

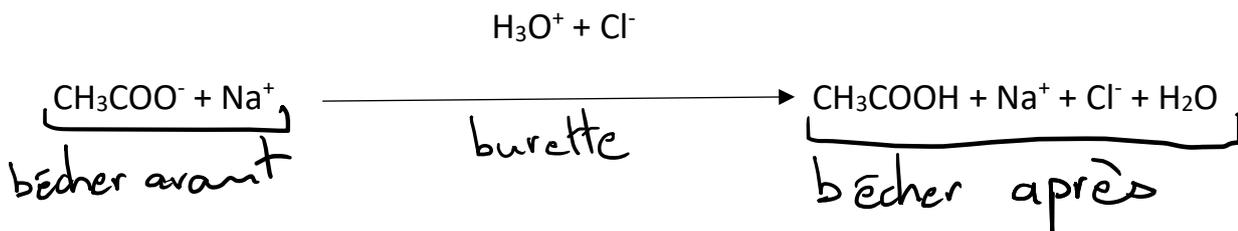


- Avant l'équivalence

Réaction support de titrage :



Schématisation de la réaction support de titrage par la variation de la conductivité au cours du titrage (on fait apparaître tous les ions).



Lorsqu'une mole de $H_3O^+ + Cl^-$ est versée dans le bécher de titrage, une mole de $CH_3COO^- + Na^+$ est transformée en une mole de $CH_3COOH + Na^+ + Cl^- + H_2O$

⇒ Avant l'équivalence, la variation de conductivité est due au remplacement de CH_3COO^- par Cl^-

Or,

$$\begin{aligned}\lambda^\circ_{CH_3COO^-} &= 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \\ \lambda^\circ_{Cl^-} &= 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

⇒ σ_{avant} va augmenter légèrement

- Après l'équivalence

La réaction de titrage est **terminée**.

On verse un excès de réactif titrant ($H_3O^+ + Cl^-$) dans le bécher.

⇒ $\sigma_{après}$ va augmenter de façon importante.

Ces prévisions peuvent être quantifiées.

3.1.2 Equation des courbes / droites, $\sigma = f(V)$

- Avant l'équivalence

Ions en solution : $CH_3COO^- + Na^+ + Cl^-$, et $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$

Sauf si on titre H_3O^+ ou HO^- , on peut en général négliger les termes dus à H_3O^+ et HO^- , car leur concentration est souvent très inférieure à celle des ions que l'on titre.

D'où, si

$$[CH_3COO^-]_0 = [Na^+]_0 = c_b$$

Volume initial d'éthanoate de sodium, V_b

$$[H_3O^+]_{burette} = [Cl^-]_{burette} = c_a$$

Volume de burette versé V

$$\sigma_{avant} = \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$$

$$= \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{c_b V_b - c_a V}{V_b + V} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{c_b V_b}{V_b + V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{c_a V}{V_b + V}$$

$$\Rightarrow \sigma_{\text{avant}} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_b V_b}{V_b + V} + (\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_a V}{V_b + V}$$

→ $\sigma_{\text{avant}} = f(V)$ est une hyperbole, difficile à modéliser et exploiter.

⇨ Linéarisation

2 façons possibles

- Expérimentalement : on s'arrange pour que $V_b \gg V$

⇨ Au cours du titrage, $V_b + V \approx V_b$

et $\sigma_{\text{avant}} = f(V)$ est une droite affine.

Comment ?

On titre un volume important V_0 , et/ou on rajoute un volume V_E d'eau important dans le bécher (=> aux dénominateurs des termes $\sum_i \lambda_i C_i$ on trouvera $V_b + V_E + V = V_b + V_E$), et/ou on concentre le réactif titrant pour que V versé soit négligeable devant le volume initial dans le becher.

- Mathématiquement : on représente $\sigma_{\text{avant,corrigée}} = f(V)$

avec $\sigma_{\text{avant,corrigée}} = \sigma_{\text{avant}} * \left(\frac{V_b + V}{V_b} \right)$

D'où $\sigma_{\text{avant,corrigée}} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_b V_b}{V_b} + (\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_a V}{V_b}$

et $\sigma_{\text{avant,corrigée}} = f(V)$ est une droite affine.

→ On retrouve la prévision « CH_3COO^- remplacé par Cl^- , σ_{avant} augmente » car le coefficient directeur de la droite affine corrigée est :

$$\underbrace{(\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})}_{\text{légèrement } > 0} \frac{c_a}{V_b}$$

- Après l'équivalence

Ions : en solution : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, H_3O^+ en excès et $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$

$$\sigma_{\text{après}} = \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

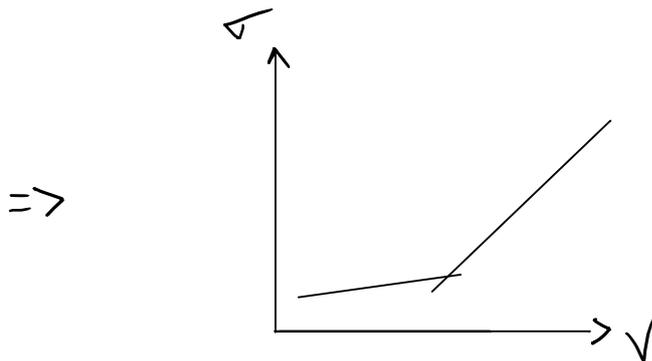
$$= \lambda_{\text{Na}^+} \frac{c_b V_b}{V_b + V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{c_a V}{V_b + V} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{c_a V - c_b V_b}{V_b + V}$$

$$\sigma_{\text{après}} = (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_b V_b}{V_b + V} + (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_a V}{V_b + V}$$

→ Mêmes remarques que pour σ_{avant} concernant la linéarisation

→ On retrouve la prévision « excès de $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, $\sigma_{\text{après}}$ augmente » car le coefficient directeur de la droite affine ($\sigma_{\text{après, corrigée}}$) est :

$$\underbrace{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}_{> 0 \text{ et } \gg} \frac{c_a}{V_b} \Rightarrow (\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$



- Intersection des 2 droites

Pour quel volume V a-t-on $\sigma_{\text{avant}} = \sigma_{\text{après}}$?

$$\begin{aligned} (\cancel{\lambda_{\text{Na}^+}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_b V_b}{V_b + V} + (\cancel{\lambda_{\text{Cl}^-}} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{c_a V}{V_b + V} \\ = (\cancel{\lambda_{\text{Na}^+}} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_b V_b}{V_b + V} + (\cancel{\lambda_{\text{Cl}^-}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_a V}{V_b + V} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (\cancel{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_b V_b}{V_b + V} = (\cancel{\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) \frac{c_a V}{V_b + V}$$

$$\Rightarrow c_b V_b = c_a V$$

Or, $c_b V_b = c_a V_{eq}$, d'après la relation à l'équivalence

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow c_a V_{eq} &= c_a V \\ \Leftrightarrow V &= V_{eq}\end{aligned}$$

Les 2 droites se coupent bien à $V = V_{eq}$

➔ Inutile de resserrer les points lors de l'acquisition, il suffit de prolonger les droites σ_{avant} et $\sigma_{après}$ car elles se coupent au point d'abscisse V_{eq}

➔ Le conductimètre mesure une conductance G. Il affiche une conductivité σ

$$\text{Or, } G = \sigma \frac{S}{l}$$

Lors de l'étalonnage du conductimètre, on détermine la grandeur $\frac{S}{l}$ de la cellule conductimétrique utilisée, et le conductimètre divise G mesurée par $\frac{S}{l}$ et affiche σ .

Si l'étalonnage n'est pas fait avant le titrage, le conductimètre divise les valeurs de conductance G mesurée durant le titrage par la valeur $\frac{S}{l}$ de l'étalonnage précédent et affiche des valeurs de σ ne correspondant pas à la situation expérimentale.

σ_{avant} et $\sigma_{après}$ seront toutes 2 multipliées par un facteur identique k, les coefficients directeurs des 2 droites vont changer, mais l'intersection des 2 droites ne changera pas :

$$\begin{aligned}k \cdot \sigma_{avant} &= k \cdot \sigma_{après} \\ \Leftrightarrow \sigma_{avant} &= \sigma_{après} \\ \Leftrightarrow V &= V_{eq}\end{aligned}$$

⇒ **Pas besoin d'effectuer l'étalonnage du conductimètre avant un titrage**

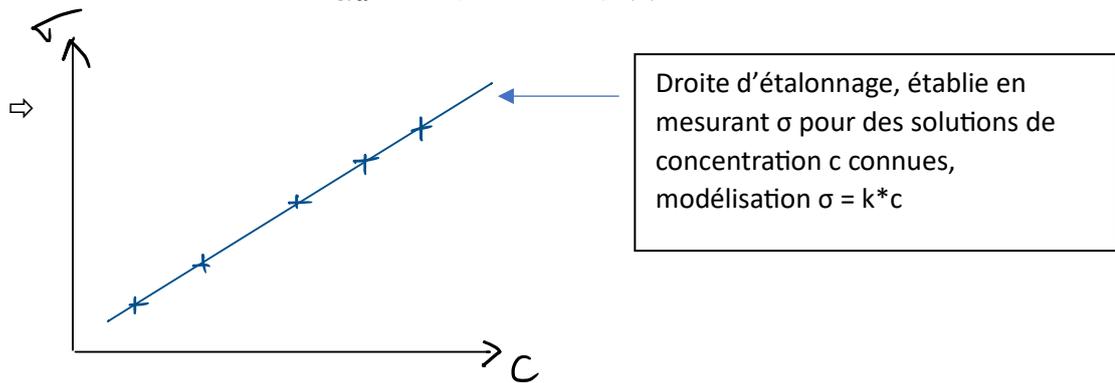
3.2 Les dosages par droite d'étalonnage

Principe : D'après la seconde loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$

Dans le cas d'un électrolyte fort, comme par exemple $\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, tel que $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$ en solution :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})c$$

Sur une plage de concentration peu importante, $\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}$ peut être considéré comme une constante environ égale à $\lambda^{\circ}_{Na^+} + \lambda^{\circ}_{Cl^-}$, et $\sigma = f(c)$ est une droite linéaire :



$$\Rightarrow C_{\text{solution inconnue à doser}} = \frac{\sigma_{\text{solution inconnue à doser}}}{k}$$

Limitation : Les effets de freinage des ions vus précédemment peuvent s'observer si c augmente, selon

