

Conductivité ionique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 13 juin 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : mobilité, conductivité molaire, loi de Kohlrausch, mécanisme de Grotthus, électrolyte support.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Electrostatique (force de Coulomb, loi d'Ohm locale, condensateur) [L2]
- Mécanique (Principe fondamental de la statique) [L1]
- Etat standard des solutions [L2]
- Loi de dilution d'Ostwald [L1]
- Réactions acido-basiques [L1]

Bibliographie :

- Définition IUPAC d'électrolyte support (*supporting electrolyte*) [Niveau : ★]
- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications*, chap. 2 [Niveau : ★★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 6 [Niveau : ★★]
- Table de conductivités ioniques molaires et mobilités, Sciences-en-ligne

Plan proposé

I - Présentation de la conductivité	1
A/ De la mobilité ionique à la conductivité d'une solution	1
B/ Conductivité molaire ionique	2
C/ Les électrolytes	2
II - Mesure d'une conductivité	4
A/ Dispositif expérimental	4
B/ Titrage conductimétrique	5

Introduction pédagogique

La conductimétrie est une technique expérimentale très utilisée en travaux pratiques, dès le secondaire. Cependant, les fondements théoriques de cette technique ne sont accessibles aux élèves qu'en L2, lorsqu'ils ont un bagage suffisant en électrostatique et en électrochimie.

Difficultés :

- confusion possible entre les différentes conductivités molaires (ionique, ionique limite, ionique équivalente, d'un électrolyte) ;
- un conductimètre mesure une conductance et non une conductivité ;
- pour déterminer la conductivité d'une solution, il faut sommer les contributions de **tous** les ions, y compris les spectateurs.

Exemples de TP :

- Suivi cinétique de l'hydrolyse de tBuBr par conductimétrie ;
- Titration conductimétrique d'un mélange d'acides ;
- Détermination de la mobilité d'un ion grâce à une cellule de Hittorf.

Introduction

En solution aqueuse, les ions peuvent jouer le rôle de porteurs de charges si l'on impose une différence de potentiel entre deux électrodes trempant dans la solution.

Objectifs – Connaître les expressions de la conductivité.
Mener un titrage conductimétrique et savoir expliquer les différents phénomènes ayant lieu.

I - Présentation de la conductivité

A/ De la mobilité ionique à la conductivité d'une solution

Considérons une solution aqueuse dans laquelle on trempe deux électrodes. On impose une différence de potentiel entre les deux électrodes.

Les ions en solution subissent donc deux forces : la force de Coulomb $\vec{F}_C = z_i e \vec{E}$ et une force de frottements fluides due aux collisions avec les autres molécules : $\vec{f} = -\zeta \vec{v}$. Si l'on applique le principe fondamental de la statique à ces ions, on trouve au régime permanent :

$$z_i e \vec{E} = \zeta \vec{v} \Leftrightarrow \vec{v} = \frac{z_i e}{\zeta} \vec{E} \quad (1)$$

Définition – Mobilité : $u_i = \frac{z_i e}{\zeta}$.

On peut également exprimer la densité de courant de l'ion i :

$$\vec{j}_i = z_i c_i \mathcal{F} \vec{v}_i = z_i c_i \mathcal{F} u_i \vec{E} \quad (2)$$

On somme la contribution de chaque ion pour déterminer la densité totale de courant :

$$\vec{j} = \sum_i z_i c_i u_i \mathcal{F} \vec{E} \quad (3)$$

On reconnaît la loi d'Ohm locale : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$.

Définition – Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i z_i c_i u_i \mathcal{F}$. La conductivité d'une solution s'exprime en S/m.

B/ Conductivité molaire ionique

Définition – Conductivité molaire ionique : $\lambda_i = z_i u_i \mathcal{F}$, avec \mathcal{F} la constante de Faraday. Elle s'exprime en $S \cdot m^2/mol$.

La conductivité molaire ionique dépend de la température et de la concentration de tous les ions présents en solution. Néanmoins, les conductivité molaires ioniques sont tabulées dans leur état standard (à dilution infinie), alors appelées **conductivité molaire ionique limite** λ_i° . On fait généralement l'approximation $\lambda_i \simeq \lambda_i^\circ$ pour avoir accès aux grandeurs tabulées.

Remarque – Les conductivités molaires ioniques peuvent également être données par unité de charge. On parle alors de **conductivité molaire équivalente ionique** λ'_i .

Exemple : pour l'ion calcium Ca^{2+} , $\lambda'(Ca^{2+}) = \frac{\lambda(Ca^{2+})}{2}$; pour l'ion sulfate SO_4^{2-} , $\lambda'(SO_4^{2-}) = \frac{\lambda(SO_4^{2-})}{2}$.

On peut alors réécrire la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (4)$$

Les conductivités ioniques ont des valeurs de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-3} S \cdot m^2/mol$. Cependant, les ions oxoniums et hydroxydes font figures d'exceptions : $\lambda^\circ(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3} S \cdot m^2/mol$; $\lambda^\circ(HO^-) = 20 \times 10^{-3} S \cdot m^2/mol$, à $25^\circ C$.

On suppose que cela est dû à la proticité de l'eau : par simple transfert de proton, on observe une migration beaucoup plus rapide de ces ions que s'ils avaient à se déplacer en solution (ils subiraient alors de nombreuses forces de frottements). Ce mécanisme est appelé **mécanisme de Grotthus**.

C/ Les électrolytes

Dans les expériences électrochimiques, on fait souvent intervenir des ions comme espèces électroactives. Cependant, leur concentration varie, ce qui peut modifier la conductivité de la solution au cours de l'expérience. C'est pourquoi on utilise souvent des électrolytes, pour **fixer la force ionique**.

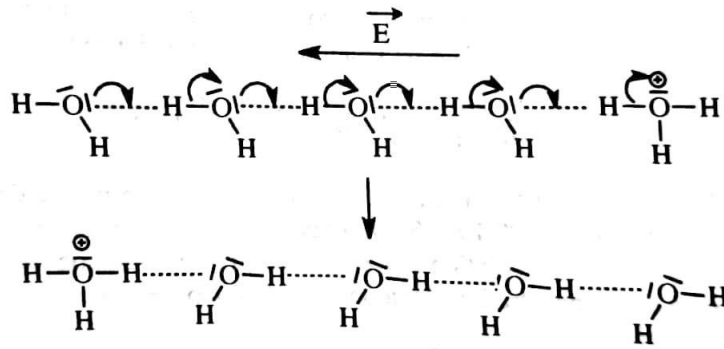


Figure 1 – Mécanisme de Grotthuss pour l'ion oxonium (Source : Fosset (p. 385)).

Définition – Electrolyte support : paire d'ions non électroactifs et dont la concentration est très grande devant celle des espèces électroactives.

On peut alors réécrire la conductivité de la solution contenant comme électrolyte support de concentration c la paire d'ion (Na^+, Cl^-) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \simeq \lambda(\text{Na}^+)c + \lambda(\text{Cl}^-)c = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))c \quad (5)$$

Définition – Conductivité molaire d'un électrolyte : $\Lambda = \frac{\sigma}{c} = \lambda^+ + \lambda^-$, où λ^+ est la conductivité molaire du cation de l'électrolyte et λ^- celle de l'anion.

On distingue en outre deux types d'électrolytes, en fonction de leur degré de dissociation. Cela induit des différences de comportement de leurs conductivités en fonction de leur concentration.

Définition – Electrolyte fort : électrolyte totalement dissocié en solution, sur une large gamme de concentrations. *Exemples* : NaCl, HCl...

Les électrolytes forts suivent la loi phénoménologique de Kohlrausch :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c} \quad (6)$$

où A est une constante ne dépendant que de la nature de l'électrolyte.

On voit ainsi que la conductivité molaire de l'électrolyte est égale à la conductivité molaire standard lorsque la solution est infiniment diluée. On peut aisément la déterminer par extrapolation de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$, puisqu'elle est une fonction affine.

Définition – Electrolyte faible : électrolyte partiellement dissocié en solution. *Exemple* : acides faibles...

Les électrolytes faibles suivent une loi dépendant de leur degré de dissociation :

$$\Lambda = \alpha\Lambda^\circ - A\alpha\sqrt{ac} \quad (7)$$

Comme le degré de dissociation de l'électrolyte dépend de la concentration, d'après la loi de dilution d'Ostwald, cette relation n'est pas linéaire en la racine de la concentration, contrairement aux électrolytes forts. On ne peut donc pas accéder à Λ° par extrapolation de la courbe lorsque la solution est infiniment diluée.

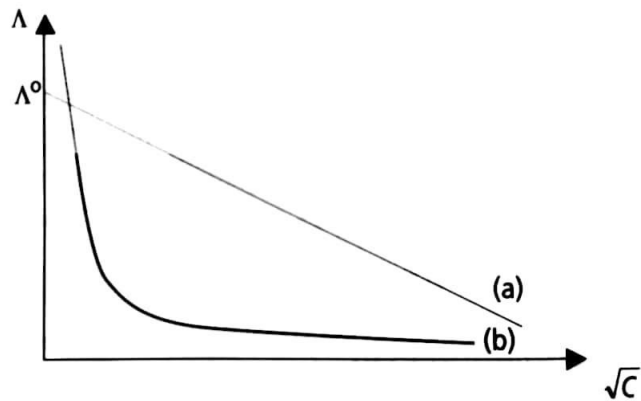


Figure 2 – Evolution de la conductivité molaire d'un électrolyte fort (a) et d'un électrolyte faible (b) en fonction de la racine de leur concentration (**Source** : Miomandre (p. 38)).

II - Mesure d'une conductivité

A/ Dispositif expérimental

La mesure de la conductivité d'une solution s'effectue à l'aide d'un **conductimètre**. Il s'agit d'un ohmmètre qui est relié à une **cellule conductimétrique**, composée de deux plaques parallèles de même aire S , séparées d'une distance l en platine platiné.

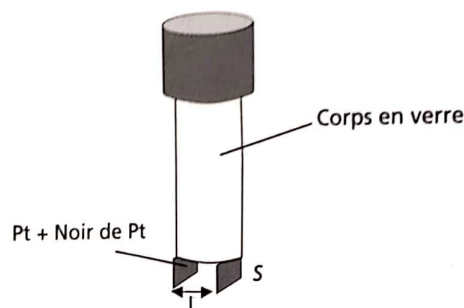


Figure 3 – Schéma d'une cellule conductimétrique (**Source** : Miomandre (p. 36)).

Le ohmmètre mesure en réalité une **conductance** G qui est liée à la conductivité par la relation :

$$G = \sigma \frac{S}{l} = \frac{\sigma}{K} \quad (8)$$

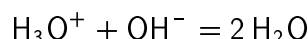
où K est la **constante de cellule**.

Pour ne pas que les plaques agissent comme un condensateur, l'ohmmètre applique une **tension alternative** entre les deux plaques, qui empêche leur polarisation. En outre, la tension alternative évite que le voisinage de la cellule soit électrolysé, ce qui pourrait fausser la mesure de conductivité.

Lorsque l'on souhaite déterminer la conductivité d'une solution, on **étalonne** le conductimètre à l'aide d'une solution de KCl de concentration connue. En effet, sa conductivité est tabulée en fonction de sa concentration et de sa température.

B/ Titrage conductimétrique

Considérons le titrage conductimétrique d'une solution d'acide nitrique de concentration $c \simeq 0,1$ mol/L par une solution de soude de concentration $c_1 = 0,100$ mol/L. Le volume initial de solution à titrer est noté $V_0 = 10$ mL. La réaction de titrage est une réaction acido-basique entre un acide fort et une base forte :



Cette méthode de titrage mesure la conductivité de la solution en fonction du volume ajouté. Il est donc indispensable de considérer les contre-ions ne participant pas au titrage.

On réalise le tableau d'avancement au cours du titrage :

	Na ⁺	OH ⁻	H ₃ O ⁺	NO ₃ ⁻	2H ₂ O	Na ⁺	NO ₃ ⁻
Etat initial	0	0	cV_0	cV_0	∞	0	cV_0
Avant l'équivalence	c_1V	0	$cV_0 - c_1V$	cV_0	∞	c_1V	cV_0
A l'équivalence	c_1V_{eq}	0	0	cV_0	∞	c_1V_{eq}	cV_0
Après l'équivalence	c_1V	$c_1(V - V_{eq})$	0	cV_0	∞	c_1V	cV_0

Le volume de soude versée est noté V , le volume équivalent V_{eq} .

On peut donc exprimer la conductivité de la solution au cours du titrage :

— Avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+) \frac{c_1V}{V + V_0} + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{cV_0 - c_1V}{V + V_0} + \lambda(\text{NO}_3^-) \frac{cV_0}{V + V_0} \quad (9)$$

— Après l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\text{Na}^+) \frac{c_1V}{V + V_0} + \lambda(\text{HO}^-) \frac{c_1(V - V_{eq})}{V + V_0} + \lambda(\text{NO}_3^-) \frac{cV_0}{V + V_0} \quad (10)$$

Classiquement, on trace la **conductivité corrigée** $\sigma' = \sigma \frac{V + V_0}{V_0}$. On remarque alors qu'avant et après l'équivalence, il s'agit de deux fonctions affines du volume versé :

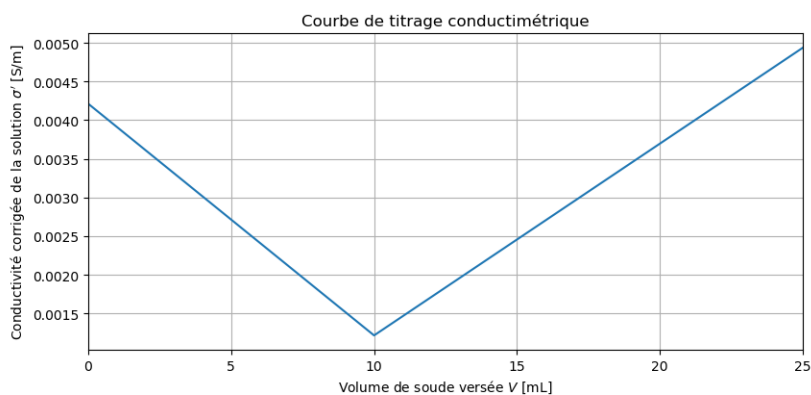
— Avant l'équivalence :

$$\sigma' = (\lambda(\text{Na}^+) - \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)) \frac{c_1}{V_0} V + \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)c + \lambda(\text{NO}_3^-)c \quad (11)$$

— Après l'équivalence :

$$\sigma' = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \frac{c_1}{V_0} V - \lambda(\text{HO}^-) \frac{c_1V_{eq}}{V_0} + \lambda(\text{NO}_3^-)c \quad (12)$$

Si on assimile les conductivités molaires ioniques aux conductivités molaires ioniques limites, on peut prédire l'allure de la courbe de titrage. En effet, la pente de la portion de courbe avant l'équivalence est égale à $-0,30$ S/m/L, après elle vaut $0,25$ S/m/L. On peut ainsi facilement repérer l'équivalence par une rupture de pente de la courbe de titrage. Ceci nous indique qu'il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre lorsque l'on effectue un titrage conductimétrique.

| Script Python – Courbe de titrage conductimétrique.

Remarque – Pour prévoir l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique, on peut utiliser le logiciel Dozzaqueux

Données Conductivités molaires ioniques

- $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,011 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$;
- $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,98 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$;
- $\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,8 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$;
- $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,144 \text{ mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$.

Conclusion

La conductivité d'une solution possède de nombreuses expressions. Elle peut être exprimée à partir des mobilités des ions, de la loi de Kohlrausch ou encore à partir de la conductance, mesurée lors d'une expérience de conductimétrie.

A partir de la loi de Kohlrausch et connaissant la réaction de titrage, on peut prévoir la courbe d'un titrage conductimétrique. Cela est d'une grande aide en travaux pratiques afin de choisir les points à prendre.