

Conductivité d'une solution

La **conductivité** (sous-entendu électrique) d'une solution rend compte de sa capacité à conduire un courant électrique. En chimie on la note souvent σ (sigma), et en électromagnétisme γ (gamma).

Elle est reliée à la résistance électrique d'une portion de solution : la résistance R d'une portion de longueur L et de section S est donnée par $R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S}$ (unité : le ohm, Ω).

On définit également la **conductance**, qui est l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma S}{L} \quad (\text{unité : } \Omega^{-1}, \text{ aussi appelé Siemens, noté S}).$$

Cette dernière relation permet d'obtenir l'unité de la conductivité :

$$\Omega^{-1} = [\sigma] \times \text{m}^2/\text{m}, \quad \text{d'où } [\sigma] = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Ce sont évidemment les ions qui assurent cette conduction électrique en se déplaçant dans la solution. La conductivité est donc proportionnelle à leurs concentrations. La constante de proportionnalité est notée λ° et rend compte du fait que chaque espèce d'ion se déplace plus ou moins facilement dans la solution (cf loi de Kohlraush ci-dessous).

Loi donnant la conductivité

La conductivité d'une solution ionique est donnée par la loi de Kohlraush :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i, \quad (1)$$

- La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution, C_i étant leur concentration.

Attention : pour les A.N., la concentration C_i doit s'exprimer dans le système international, donc en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

- Le coefficient λ_i° est mesuré expérimentalement et est disponible dans des tables. Il est appelé conductivité molaire.

Attention : Il est toujours positif, quel que soit le signe de la charge portée par l'ion.

Remarque :

- On trouve aussi parfois les conductivités molaires *équivalentes*, notées de la même façon (ce qui n'aide pas), et qui sont les conductivités pour une mole de charge élémentaire (par exemple 1/3 de mole de Al^{3+}). La formule devient alors $\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ C_i$, avec z_i la charge de l'ion. Mais tout ceci doit être précisé dans un énoncé.
- L'exposant $^\circ$ signifie que les ions sont considérés comme étant dans leur état standard (cf cours de spé), donc comme s'ils étaient très dilués (sans interaction entre eux).
- Ces coefficients dépendent de la température et sont souvent tabulés à 25°C. Ils sont valables en solution aqueuse.
- Cette loi est valide pour des concentrations ioniques suffisamment faibles, inférieures à 0,1 mol/L.

Exemple :

Une solution aqueuse contient des ions H_3O^+ , Cl^- , Ca^{2+} et CH_3COO^- . Sa conductivité est donnée par

$$\sigma = \lambda_{i,\text{H}_3\text{O}^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \lambda_{i,\text{Ca}^{2+}}^\circ [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{i,\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ [\text{CH}_3\text{COO}^-]. \quad (2)$$

Ci-contre exemples de conductivités molaires à 25°C de certains ions en solution aqueuse, utilisables avec la formule (1).

Anion	λ_i^o (mS · m ² · mol ⁻¹)	Cation	λ_i^o (mS · m ² · mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺ ou H ⁺	35.0	HO ⁻	19.91
Na ⁺	5.01	Cl ⁻	7.64
K ⁺	7.35	I ⁻	7.68
NH ₄ ⁺	7.34	NO ₃ ⁻	7.15
Ca ²⁺	11.90	CH ₃ COO ⁻	4.09
Mg ²⁺	10.60	SO ₄ ²⁻	16.00

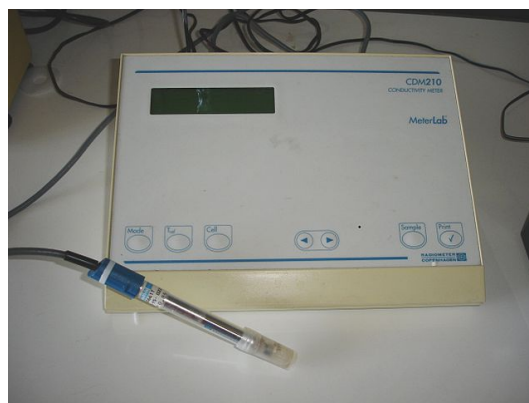
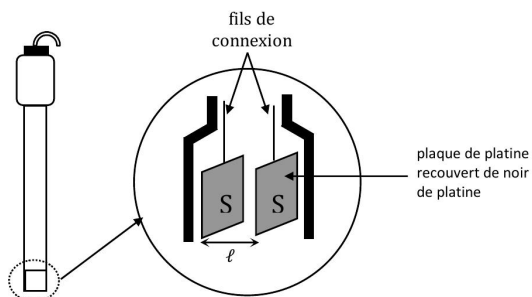
→ On retiendra que les conductivités molaires de H₃O⁺ et HO⁻ sont plus importantes que les autres.

Comment mesurer la conductivité ?

On utilise un **conductimètre**, qui impose une tension alternative u entre deux plaques qui trempent dans la solution.

L'appareil mesure ensuite le courant i qui en résulte. Il en déduit la **conductance** G de la solution entre les deux plaques, qui est l'inverse de sa résistance : $G = \frac{i}{u}$.

La conductance est proportionnelle à la conductivité : $\sigma = kG$, avec k une constante de proportionnalité qui vaut $k = L/S$ (longueur des plaques divisée par leur surface) en première approximation, mais qui dépend aussi de l'état de surface des plaques. C'est pourquoi si on souhaite mesurer la conductivité σ de la solution, il faut d'abord **étalonner** le conductimètre en le trempant dans une solution dont on connaît déjà la conductivité.



Quelques précautions expérimentales

- Ajouter suffisamment d'eau pour que la cellule du conductimètre soit bien immergée. De plus, dans le cas d'un titrage ceci permet souvent au volume totale de la solution V_{total} d'être assez grand pour pouvoir être considéré constant dans les calculs. Prendre garde à ne pas piéger de bulle d'air dans la cellule.
- La conductivité est une mesure de la capacité qu'ont les ions à se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Il faut donc, pour ne pas perturber cette mesure, que la solution ne soit pas agitée. Ainsi, lors d'un titrage après chaque versement depuis la burette on agite un peu (agitateur magnétique) pour homogénéiser la solution, puis on coupe l'agitation et on prend la mesure de la conductance.
- S'il est nécessaire d'étalonner le conductimètre, on le fait grâce à une solution étalon, en contrôlant bien la température. Cet étalonnage est nécessaire à chaque nouvelle utilisation car la cellule vieillit et son état de surface change. Cependant il n'est pas toujours utile d'étalonner le conductimètre, par exemple lors d'un titrage on est uniquement intéressé par les variations de la conductance, pas par sa valeur absolue.
- Enfin, dans le cas d'appareil où le calibre n'est pas automatique, prendre garde à en choisir un approprié et valable tout au long du titrage : il faut donc un calibre assez grand pour ne pas passer hors limites, mais assez petit pour être précis.