

CHAPITRE 2

Conductivité

I- Principe

I-1 Circulation d'un courant électrique.

Lorsque l'on relie par un galvanomètre (de bonne précision) deux électrodes de nature différente plongées dans une solution aqueuse, on constate une déviation du galvanomètre. Cela constitue la preuve du passage d'un courant dans le circuit.

Dans le circuit extérieur, le courant électrique est dû à un déplacement d'électrons. Au niveau de la solution, le courant se traduit par un déplacement d'ions. Ainsi, la conductivité d'une solution représentera la capacité avec laquelle se déplaceront les ions.

I-2 Mesures de conductivités.

Elles sont réalisées grâce à un conductimètre. C'est un appareillage muni de deux plaques en platine platiné conductrices parallèles de section s , séparées par une distance l dont le principe est basé sur celui du pont de Wheatstone (voir cours d'électricité). Le rapport $k = l/s$ dépend de la cellule. Un courant alternatif entre les deux électrodes est appliqué afin d'éviter leur polarisation. La tension appliquée (faible) aux électrodes et le courant circulant dans la solution sont proportionnels. Les solutions ioniques se comportent comme des conducteurs ohmiques.

$$\mathbf{E (V) = R_e I (A)}$$

$$\mathbf{I (A) = G E (V)}$$

R_e résistance de la solution (en ohms, Ω) G conductance de la solution (en Ω^{-1})

$$\mathbf{R_e = \rho l/s} \quad \text{et} \quad \mathbf{G = 1/R_e = \chi s/l} \quad \text{avec} \quad \chi = 1 / \rho$$

ρ : résistivité de l'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}$)

S : section des électrodes (cm^2)

l : distance entre les deux électrodes (cm) χ : Conductivité spécifique de la solution ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

II- Conductivité équivalente

La conductivité spécifique n'est pas une grandeur pratique pour évaluer correctement les phénomènes de conduction dans les solutions. En effet, la même solution à diverses concentrations aura des conductivités différentes uniquement parce qu'un volume donné de ces solutions ne contiendra pas les mêmes quantités d'ions.

Ainsi, on a défini la conductivité équivalente (pour des solutions faiblement concentrées ($c < 10^{-2}$ mol.l⁻¹). Elle traduit l'aptitude d'un ion à transporter des charges électriques parmi les molécules d'eau de la solution.

$$\Lambda_{eq} = \chi / c_{eq}$$

C_{eq} : concentration de la solution en mole d'eq.

Si C_{eq} est exprimée en mole d'eq. l⁻¹ $\Lambda_{eq} = 1000 \chi / c_{eq}$ où Λ_{eq} : ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 (\text{mole.d'eq})^{-1}$)

III- Loi empirique de Kohlrausch

Lorsque la concentration c_{eq} tend vers zéro, la conductivité équivalente devient indéterminée. Kohlrausch et ses collaborateurs, après avoir essayé de la déterminer expérimentalement, ont constaté deux comportements distincts des électrolytes à température donnée. En effet, la conductivité équivalente variait linéairement ou non en fonction de la racine carrée de la concentration suivant les solutions.

Les électrolytes dit forts conduisent à des droites de pente négative pour

$\Lambda_{eq} = f(\sqrt{c})$ et ceux qui tendent tangentiellement vers la limite linéaire sont appelés faibles.

Donc, pour les électrolytes forts (HCl, KCl, KNO₃ ..) : $\Lambda_{eq} = A - K(\sqrt{c})$

Quand c tend vers zéro, l'extrapolation de la droite donne $A = \Lambda^0$, conductivité équivalente limite, K est une constante empirique dépendant de l'électrolyte.

$$\Lambda_{eq} = \Lambda^0 - K(\sqrt{c})$$

Pour les électrolytes faibles : $\Lambda_{eq} = \alpha \Lambda^0 - K \alpha^{1.5}(\sqrt{c})$

α : coefficient de dissociation.

IV- Propriétés

- 1- Lorsque la solution contient plusieurs ions, la conductivité spécifique de la solution est la somme des conductivités spécifiques de tous les ions. On considère,

pour des solutions suffisamment diluées, que les mouvements des ions sont indépendants.

$$\chi = \sum \chi_i$$

2- A grande dilution, il faut tenir compte de la contribution du solvant χ_s .

$$\chi = \chi_s + \sum \chi_i$$

3- Lorsque la solution contient plusieurs ions, la conductivité équivalente limite de la solution est égale à la somme des conductivités équivalentes limites de tous les ions.

$$\Lambda^0 = \sum \Lambda_i^0$$

V- Paramètres influençant la conductivité

V-1 Température

L'élévation de la température entraîne une augmentation de la mobilité de l'ion par conséquent une meilleure conductivité de la solution. En effet, la viscosité de l'électrolyte, dans ce cas, diminue entraînant des forces de frottements plus faibles.

Exemple : Pour H_2SO_4 0.02N

T°C	18	25	50	75
$\Lambda^0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 (\text{mole.d}^{-1} \text{eq})^{-1})$	353	405	501	560

VI-2 Solvant

La conductivité de la solution varie avec le milieu utilisé, Exemple : Pour KI

Solvant	Eau	Méthanol	Phénol	Benzonitrile
$\Lambda^0 (\Omega^{-1} \text{cm}^2 (\text{mole.d}^{-1} \text{eq})^{-1})$	150	63	54	65