

## 1. Conductimétrie :

### a. La conductimétrie :

La conductimétrie est une méthode d'électro-analyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'un électrolyte.

### b. L'électrolyte :

L'électrolyte est une solution conductrice de l'électricité. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution dont on peut distinguer :

- Électrolytes forts : des solutés qui se dissocient complètement dans le solvant donnant des solutions de forte conductivité électrique (comme les acides et les bases fortes) ;
- Électrolytes faibles : des solutés qui se dissocient partiellement dans le solvant donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les acides et les bases faibles) ;

### c. La résistance et la résistivité :

La résistance est l'aptitude d'un matériau conducteur à ralentir le passage du courant électrique.

Elle dépend de sa forme géométrique. La résistance d'un conducteur filiforme est définie par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I}$$

Avec :	R	: La résistance du matériau	Ohm ( $\Omega$ )
	U	: Différence de potentiel entre les bornes du matériau	Volt (V)
	I	: Intensité du courant électrique	Ampère (A)

Pour un conducteur électrolytique, la résistance est définie aussi par :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Avec :	R	: La résistance du matériau	Ohm ( $\Omega$ )
	$\rho$	: La résistivité de la solution	Ohm. mètre ( $\Omega \cdot m$ )
	l	: Distance entre les deux électrodes (longueur du fil)	Mètre (m)
	S	: Section commune des électrodes (section droite du fil)	Mètre. mètre ( $m^2$ )

La résistivité d'un électrolyte, d'un matériau, représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique.

#### d. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. Elle est l'inverse de la résistivité.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Avec :  $\sigma$  : La conductivité électrique      Siemens par mètre ( $S.m^{-1}$ )  
 $\rho$  : La résistivité de la solution      Ohm. mètre ( $\Omega.m$ )

#### e. La conductance électrique :

La conductance mesure la facilité qu'a une solution à laisser passer le courant. Elle est l'inverse de la résistance.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{S}{\rho.l} = \sigma \cdot \frac{S}{l}$$

Avec :  $G$  : La conductance      Siemens (S)  
 $R$  : La résistance du matériau      Ohm ( $\Omega$ )

#### f. La concentration ionique :

La concentration ionique est la quantité d'ions présents dans une solution.

$$C_i = C_i^+ + C_i^- = (n^+ \alpha C_m) + (n^- \alpha C_m)$$

Avec :  $C_i$  : La concentration ionique de la solution      Mole d'ion/ $m^3$   
 $C_i^+$  : La concentration ionique des cations      Mole d'ion/ $m^3$   
 $C_i^-$  : La concentration ionique des anions      Mole d'ion/ $m^3$   
 $n^+$  : Nombre de mole des cations  
 $n^-$  : Nombre de mole des anions  
 $\alpha$  : Degré de dissociation ionique du soluté qui varie entre 0 (pas de dissolution) et 1 (dissolution totale)  
 $C_m$  : La concentration molaire de la solution      Mole/ $m^3$

### g. La concentration équivalente :

La concentration équivalente représente le nombre de moles de charges (+ ou -) correspondant à 1 litre de solution d'électrolytes.

$$C_e = C_e^+ + C_e^- = (z^+ C_i^+) + (z^- C_i^-)$$

Avec :	$C_e$	: La concentration équivalente de la solution	équivalent/m <sup>3</sup>
	$C_i^+$	: La concentration équivalente des cations	équivalent/m <sup>3</sup>
	$C_i^-$	: La concentration équivalente des anions	équivalent/m <sup>3</sup>
	$z^+$	: nombre de valence des cations	
	$z^-$	: Nombre de valence des anions	
	$C_i^+$	: La concentration ionique des cations	Mole d'ion/m <sup>3</sup>
	$C_i^-$	: La concentration ionique des anions	Mole d'ion/m <sup>3</sup>

### h. La mobilité ionique :

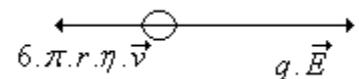
Sous l'action d'un champ électrique ( $\vec{E}$ ), les ions de charge (+ze ou -ze) se déplacent au milieu d'une foule de molécules de la solution qui gênent leur progression. En raison de ces frottements, la vitesse des ions est proportionnelle à la force motrice, c'est-à-dire au champ électrique ( $\vec{E}$ ).

Donc, l'ion est soumis à deux forces :

- Force motrice due au champ électrique :  $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$  avec  $q = ze$  charge de l'ion ;
- Force des frottements due à viscosité de l'électrolyte :  $\vec{f} = 6\pi r\eta\vec{v}$

Par application du principe fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \vec{F} + \vec{f} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$$



Après projection :

$$P - f = m \cdot \frac{dv}{dt}$$

En regime dynamique :

$$F - f = m \frac{dv}{dt} \Rightarrow qE - 6\pi r\eta v = m \frac{dv}{dt} \Rightarrow \frac{dv}{qE - 6\pi r\eta v} = \frac{dt}{m}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE - 6\pi r\eta v) = \frac{t}{m} + C$$

$$\text{A } t = 0 \text{ s} \Rightarrow v = 0 \text{ m/s} \text{ donc : } C \Rightarrow -\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE)$$

Finalement :

$$-\frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE - 6\pi r\eta v) = \frac{t}{m} - \frac{1}{6\pi r\eta} \ln(qE) \Rightarrow \frac{1}{6\pi r\eta} \ln\left(1 - \frac{6\pi r\eta v}{qE}\right) = -\frac{t}{m}$$

$$\Rightarrow v(t) = \frac{qE}{6\pi r\eta} \left[1 - e\left(-\frac{6\pi r\eta t}{m}\right)\right]$$

On pose :  $\tau = \frac{m}{6\pi r\eta}$  dite constante de temps qui caractérise la fugacité (instantanéité) du régime transitoire ( $\tau \sim 10^{-13}$  s)

$$v(t) = \frac{qE}{6\pi r\eta} \left[1 - e\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]$$

Le régime dynamique (transitoire) ne dure pratiquement que quelques ( $\tau$ ) pour atteindre le régime stationnaire (permanent) où la vitesse instantanée  $v(t)$  tend vers une vitesse limite constante  $v_L$ .

En régime stationnaire :

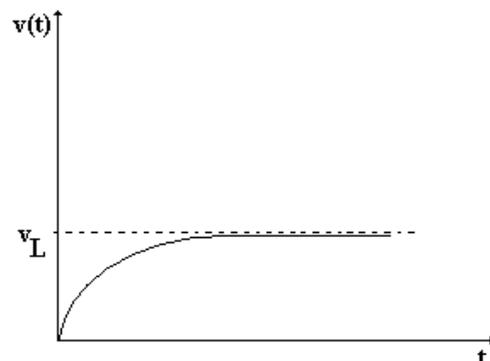
$$F - f = 0 \Rightarrow qE - 6\pi r\eta v_L = 0 \Rightarrow v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta}$$

Donc :

$$v(t) = v_L \left[1 - e\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]$$

$$v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{qE\tau}{m}$$

Graphiquement :



On définit la mobilité ionique qui caractérise l'aptitude de l'ion à se déplacer dans un certain milieu tel que :

$$v_L = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{qE\tau}{m} = \mu E \Rightarrow \mu = \frac{v_L}{E} = \frac{q\tau}{m} = \frac{q}{6\pi r\eta} = \frac{ze}{6\pi r\eta}$$

$$\left( \mu^+ = \frac{v_L^+}{|E|} = \frac{z^+e}{6\pi r\eta} \text{ et } \mu^- = \frac{v_L^-}{|E|} = \frac{z^-e}{6\pi r\eta} \right)$$

Dans le système international, la mobilité ionique est mesurée par :  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Autre expression de la mobilité ionique : puisque

$$D = \frac{KT}{f} = \frac{KT}{6\pi r\eta} \Rightarrow 6\pi r\eta = \frac{KT}{D}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{zeD}{KT} \Rightarrow \mu = \frac{zeD}{KT} \cdot \frac{N_A}{N_A} \Rightarrow \mu = \frac{z \cdot F_a \cdot D}{RT}$$

Avec :  $R = N_A K = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$  définit la constante des gaz parfaits  
 et  $F_a = e \cdot N_A = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mole}}$  est dit le faraday.

### i. Le flux ionique ou électrique :

Le flux ionique créé par une certaine concentration ionique désigne en général l'ensemble des ions évoluant dans le sens du champ électrique dont il est soumise l'électrolyte.

$$\Phi_i = C_i \cdot v_L = C_i \cdot (\mu \cdot E) = C_i \cdot \left( \frac{qE}{6\pi r\eta} \right) = C_i \cdot \left( \frac{zeE}{6\pi r\eta} \right)$$

Le flux ionique est mesuré par mole d'ion par  $\text{m}^2$  seconde ( $\text{mole d'ion} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ou encore :

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_i = C_i \cdot \left( \frac{zeE}{6\pi r\eta} \right) \\ E = -\frac{dU}{dx} \\ D = \frac{KT}{6\pi r\eta} \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi_i = -C_i \cdot \left( \frac{zF_a}{RT} \right) D \left( \frac{dU}{dx} \right)$$

**j. La densité de courant :**

Le flux ionique crée une densité de courant électrique qui est le nombre de coulombs qui traversent une section unité par unité de temps tel que :

$$J = \Phi_i \cdot zF_a = C_i \cdot v_L \cdot zF_a = C_i \cdot (\mu \cdot E) \cdot zF_a \\ = [C_i^+ (\mu^+ E) z^+ F_a] + [C_i^- (\mu^- E) z^- F_a] = J^+ + J^-$$

Le densité du courant électrique est mesurée par Ampère par m<sup>2</sup> (A/m<sup>2</sup>)

Ou encore :

$$J = \sigma E \Rightarrow \sigma = C_i \cdot \mu \cdot zF_a = (n\alpha C_m) \cdot \mu \cdot zF_a = C_e \mu F_a$$

$\sigma$  définit la conductivité ionique (électrique) , avec :

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^- = [C_i^+ \cdot \mu^+ \cdot z^+ F_a] + [C_i^- \cdot \mu^- \cdot z^- F_a]$$

**k. Le courant macroscopique :**

Un courant électrique est un déplacement d'ensemble de porteurs de charge électrique, des électrons, au sein d'un milieu (matériau conducteur ; électrolyte ;..).

$$I = J \cdot S = \sigma E S = C_i \cdot \mu \cdot zF_a E S = C_i \cdot \mu \cdot zF_a S \left( \frac{\Delta U}{l} \right) = \sigma S \left( \frac{\Delta U}{l} \right) = \frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{S}{l} \right) \cdot \Delta U \\ = G \cdot \Delta U = \frac{\Delta U}{R}$$

Le courant électrique est mesurée par Ampère (A)

**l. La force ionique :**

La force ionique est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle caractérise les interactions mutuelles des ions contenus dans la solution (interactions entre ions positifs et négatifs, mais aussi entre ions de même signe...) Elle est calculée de la manière suivante :

$$F_i = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

où  $C_i$  représente la concentration ionique de l'ion  $i$  et  $z_i$  sa valence.

Elle s'exprime en mole·L<sup>-1</sup>

**m. La conductivité équivalente :**

La conductivité équivalente caractérise le pouvoir conducteur intrinsèque d'un ion indépendamment de sa charge et de sa concentration.

$$\lambda = \frac{\sigma}{n \cdot z \cdot C_m} = \frac{(n\alpha C_m) \cdot \mu \cdot z F_a}{n \cdot z \cdot C_m} \Rightarrow \lambda = \alpha \cdot \mu \cdot F_a$$

La conductivité équivalente est mesurée par S.m<sup>2</sup>/eq

On constate que  $\lambda$  est fonction de la concentration molaire  $C_m$  :  $\lambda$  croît quand  $C_m$  diminue.

**Attention :** La conductivité électrique de la solution,  $\sigma$ , est une fonction croissante de  $C_m$  [ $\sigma = (n\alpha C_m) \cdot \mu \cdot z F_a$ ] (plus il y a d'ions et plus la conductivité de la solution est grande), mais la conductivité équivalente de l'électrolyte,  $\lambda$ , diminue quand  $C_m$  augmente (plus il y a d'ions et plus les interactions ioniques sont importantes et plus leurs mobilités sont faibles donc plus  $\lambda$  est faible).

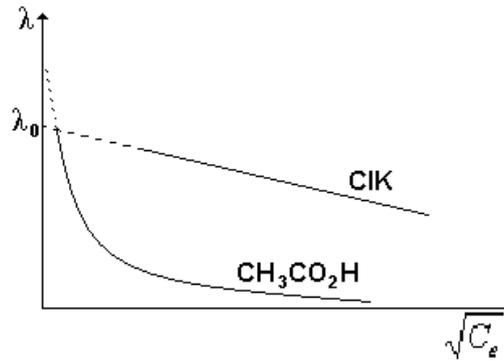
**n. La conductivité équivalente limite :**

Lorsqu'on dilue une solution d'électrolyte à faible concentration c'est-à-dire que l'on fait tendre sa concentration équivalente vers zéro ( $C_e \rightarrow 0$ ), le facteur de dissociation tend vers un ( $\alpha \rightarrow 1$ ), donc la conductance vers zéro ( $G \rightarrow 0$ ); la conductivité équivalente tend vers une limite ( $\lambda \rightarrow \lambda_0$ ) tel que :

$$\lambda_0 = \mu \cdot F_a \text{ avec } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

Cette conductivité équivalente peut être obtenue par extrapolation de la courbe  $\lambda = f(C_e)$  lorsque  $C_e \rightarrow 0$ .

Si on trace la courbe  $\lambda = f(C_e \text{ ou plutôt } \sqrt{C_e})$ , on obtient l'un des aspects qui permettent de distinguer deux (02) types d'électrolytes.



- Quand on prend  $(C_e)$  comme variable, la dépendance est linéaire, au moins dans sa partie initiale. Ce type caractérise les électrolytes forts. Il est très facile d'extrapoler la courbe quand  $(C \rightarrow 0)$  et d'obtenir la conductivité équivalente limite  $(\lambda_0)$  ;
- Quand on prend  $(C_e)^{1/2}$  comme variable, la dépendance n'est linéaire. Ce type caractérise les électrolytes faibles. Il est très difficile d'extrapoler la courbe quand  $(C \rightarrow 0)$  et d'obtenir la conductivité équivalente limite  $(\lambda_0)$ . Ce type correspond à des valeurs beaucoup plus faibles de  $(\lambda)$  et est fortement concave vers le haut, ce qui rend l'extrapolation à concentration nulle.

Ces deux (02) types de courbes mettent en évidence une propriété commune fondamentale : la conductivité équivalente  $(\lambda)$  dépend de la vitesse absolue des ions qui à leur tour dépendent de la concentration équivalente  $(C_e)$  de l'électrolyte.

#### o. Applications de la conductimétrie :

- *Contrôle de la pureté* : dans la déminéralisation et la désionisation de l'eau, la mesure de la conductivité permet de contrôler et d'analyser les eaux permutées, usées, minérales, .... Elle permet de déterminer la salinité des eaux de mer ;
- *Détermination des constantes d'équilibre* : la constante d'acidité des produits de solubilité ;
- *Analyse des gaz* : l'absorption des substances ionisables dans des solvants permet de mesurer la variation de la conductivité ;
- *Détermination du point isoélectrique des acides aminés* : la variation de la conductivité en fonction du pH passe par un minimum en ce point ;
- *Etude de la cinétique* : souvent en cours de réaction, il se forme des produits dont la conductivité équivalente est différente de celle des réactifs ;

- *Dosage de substances moléculaires* : il suffit que ces substances puissent être hydrolysées ;
- *Transport des ions médicamenteux dans l'organisme* : l'électrolyte, appliqué sur la peau, est relié au pôle négatif/positif pour faire pénétrer un anion/cation.
- .....

*Exemple : Soit une solution de phosphate trisodique  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  à  $20^\circ\text{C}$  ( $M=164\text{g/mol}$ ) à la concentration de  $3,28\text{g/L}$  et dont  $1/3$  des molécules sont dissociées dans une cuve munie de deux électrodes de  $7\text{cm}^2$  de surface et distantes l'une de l'autre de  $20\text{cm}$  sur lesquelles est appliqué une ddp de  $10\text{volts}$ .*

*Le coefficient de frottement des anions est  $22 \cdot 10^{-11}\text{Kg/s}$  et celui des cations est  $32 \cdot 10^{-11}\text{Kg/s}$ .*

*Calculer pour cette solution :*

- *La concentration ionique ;*
- *La concentration équivalente ;*
- *Les mobilités de chaque ion ;*
- *Les vitesses limites ;*
- *Les coefficients de diffusion ;*
- *Les flux ioniques ;*
- *Les densités de courant ;*
- *Les courants macroscopiques ;*
- *Les conductivités ;*
- *Les résistivités ;*
- *Les conductivités équivalentes limites.*