

Conductimétrie avec électrodes au fond d'un « puits »

par F. DENIZOT,
Lycée du Mont-Blanc, Passy.

Au lycée, un conductimètre de T.P. est simplement un appareil permettant de comparer les conductivités électriques de plusieurs solutions ou de repérer le point d'équivalence d'une réaction acido-basique.

Un tel appareil permet également de suivre l'évolution d'une réaction lente produisant des ions, comme l'ionisation du chloro-2 méthyl-2 propane en présence d'eau :



Pour les T.P. de chimie de Terminales, chaque lycée confectionne *ses conductimètres*, dispositifs peu coûteux et satisfaisants si on les utilise à volume constant ou, pour le dosage conductimétrique, à volume pratiquement constant (cf. B.U.P. n° 606, p. 1309). Dans ces conditions, le présent article n'est-il pas inutile ?

I. APPROCHE DE LA LINEARITE.

L'idéal serait que la conductance G de l'appareil soit proportionnelle à la conductivité σ : $G = k \times \sigma$, le coefficient k restant constant pendant la manipulation, même s'il y a variation du volume de la solution.

On peut assez facilement s'en approcher.

Il faut que les électrodes soient bien fixées et que leur distance reste constante. D'autre part, pour que la conductance dépende le moins possible des variations du volume de la solution, plutôt que d'utiliser des électrodes arrivant par la surface libre, il est préférable que celles-ci soient complètement immergées. Si l'on veut que cette immersion ne nécessite pas un grand volume de liquide, il faut éviter que les électrodes sortent d'un fond plat étendu.

II. UN APPAREIL FACILE A REALISER (fig. 1).

Cuve : bouteille en PVC d'assez large goulot (\varnothing 24 mm) et de cône plutôt allongé. Découper, à l'aide d'un canif, à environ 10 cm du goulot. Les bouteilles Contrexéville et Volvic conviennent bien.

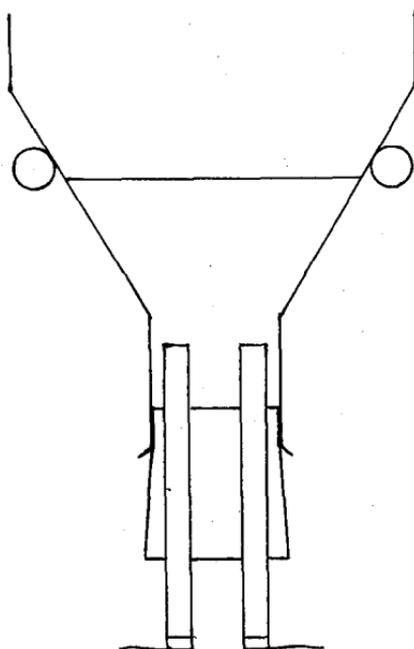


Fig. 1. — Le conductimètre.

Electrodes : charbons de piles sèches usées, de préférence avec lame de laiton ; une cosse plate femelle permet alors un excellent contact.

Bouchon de caoutchouc à 2 trous : petite base \varnothing 25 mm. Il est assez facile de faire coulisser chaque électrode. La longueur utile l peut être réglée de 0 à 25 mm.

Anneau-support de chimie sur lequel repose la cuve.

N.B. — D'autres lycées ont probablement confectionné des conductimètres de ce type qui ne coûtent que le prix... d'un bouchon.

III. COMPORTEMENT DE CET APPAREIL.

Expériences toutes réalisées en courant alternatif 50 Hz.

Tension efficace aux bornes de l'appareil maintenue à 6 V.

L'ampèremètre est utilisé sur le calibre 100 mA.

1° **Electrodes sortant du bouchon de $l = 14$ mm.**

Solution HCl 0,01 M ; v = volume de la solution ; I = intensité efficace.

v en ml	20	30	40	50	60	80	100	150
I en mA	88	94,5	96,5	97	97	97,5	97,5	97,5

Dès que $v > 50$ ml, I ne dépend pratiquement plus du volume de solution. Même si le volume augmente nettement, la conductance n'augmente pratiquement plus. Pour $v > 50$ ml, G ne peut varier qu'avec σ , proportionnellement.

Cela s'explique par le fait que les électrodes sont situées au fond d'un puits... Dans ces conditions, la partie supérieure du liquide n'intervient guère dans la conductance de l'ensemble.

Intérêt pratique.

Comme il n'est pas nécessaire de procéder à volume constant, on peut, en très peu de temps, comparer les conductivités de plusieurs solutions.

1^{er} exemple : solutions HCl, CH₃CO₂H, HCO₂H de même molarité 0,01 M (acide fort, acide faible, acide moins faible...).

2^e exemple : eau du lycée et eaux minérales du commerce.

Etalonnage possible.

Sachant que pour une solution HCl 0,01 M à 25 °C la conductivité σ vaut 0,412 S.m⁻¹ [1], il est possible de déterminer σ de chaque solution. En effet, pour $v > 50$ ml, I et σ sont proportionnels : $\sigma = k' \times I$.

Dans l'expérience du tableau précédent, I = 0,097 A pour $\sigma = 0,412$ S.m⁻¹, d'où :

$$\sigma = 4,25 I \quad (\text{unités S.I.}),$$

ceci pour U = 6 V et à condition de ne pas modifier la longueur utile l des électrodes.

2^e Influence de la longueur l des électrodes.

D'abord $l = 0$ (le sommet de chaque électrode est au ras du bouchon). Toujours 100 ml de solution HCl 0,01 M et U = 6 V.

l en mm	0	7	14	25
I en mA	25	52	97	130

On voit qu'en faisant coulisser les électrodes, on peut, par un réglage en début d'expérience, utiliser au mieux le calibre de

l'ampèremètre, en remarquant que de toutes les solutions ultérieurement utilisées, la solution HCl 0,01 M est la plus conductrice.

IV. REACTION ENTRE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LA SOUDE.

Verser d'abord dans la cuve 100 ml de solution HCl 0,01 M. Faire coulisser les électrodes jusqu'à obtenir I peu inférieure à 100 mA. (Exemple : $I = 97$ mA). A l'aide d'une burette graduée, verser progressivement une solution NaOH 0,1 M. Après chaque addition (ml par ml), bien agiter jusqu'au fond du puits... et lire I .

Pour 10 ml de soude, l'intensité est minimale (27 mA). Ensuite I augmente. Pour 20 ml de soude, $I = 71$ mA. Les deux branches rectilignes de la courbe $I = f(v)$ n'ont pas la même pente (fig. 2).

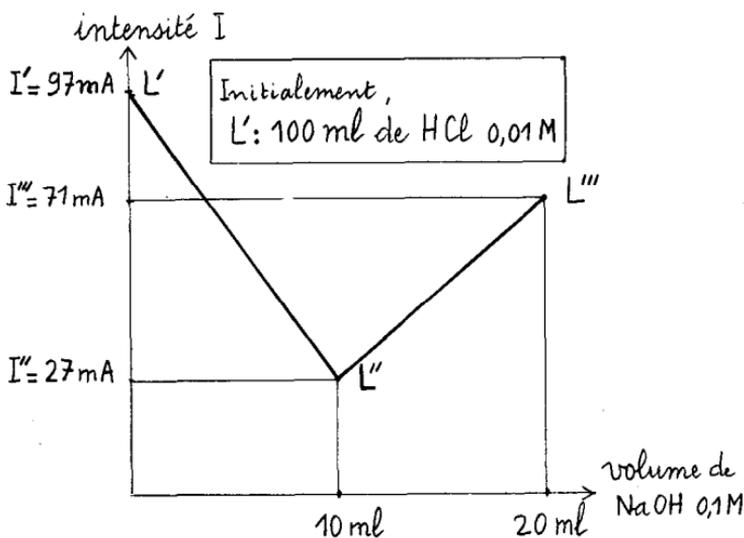


Fig. 2. — Courbe $I = f(v)$.

Les rapports $\frac{27}{97}$ et $\frac{71}{97}$ sont en bon accord avec les trois

valeurs de σ qu'on peut calculer en utilisant les mobilités et les concentrations molaires volumiques des ions (cf. Annexe 1).

Rappelons les mobilités limites, en milieu aqueux, à 25 °C, en les exprimant en $10^{-9} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$:



Nous présentons, en Annexe 2, des suggestions pour une étude quantitative envisageable en Terminales C. D. E.

V. QUEL MONTAGE ELECTRIQUE ADOPTER ?

Les ampèremètres usuels de T.P. ont, pour le calibre 100 mA, une résistance r assez élevée (de 4 à 12 Ω pour les ampèremètres de notre lycée). Lorsque I passe de 25 mA à 100 mA, la chute de tension rI due à l'ampèremètre vaut $10 \times 0,075 = 0,75$ V, ce qui est beaucoup par rapport à une tension de l'ordre de 6 V à la sortie du transformateur.

Il faut donc placer un rhéostat en série avec la cuve et l'ampèremètre (fig. 3) si l'on veut maintenir constante la tension efficace U aux bornes du conductimètre : par exemple, maintenir $U = 5$ V si l'on dispose d'une sortie 6 V. Rappelons que le montage courte dérivation ne donne une valeur correcte de I que si le voltmètre est caractérisé par un faible courant maximal admissible i_0 . Avec les voltmètres usuels de T.P. des lycées,

$\frac{1}{i_0} \geq 5\,000 \Omega \cdot V^{-1}$, d'où $i_0 \leq 0,2$ mA, valeur très inférieure à toute intensité comprise entre 25 mA et 100 mA.

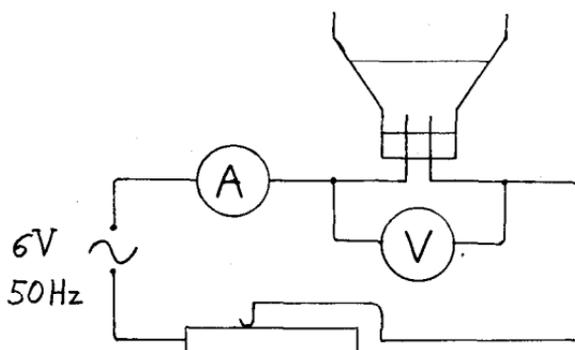


Fig. 3. — Montage courte dérivation avec rhéostat.

ANNEXE 1

**VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITE
LORS DE LA REACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
AVEC LA SOUDE**

Nous nous en tiendrons aux ions majoritaires et utiliserons les mobilités limites, ce qui n'entraînera pas d'erreur importante (1) puisque, finalement, c'est le rapport des mobilités qui interviendra lors de la comparaison des trois valeurs de la conductivité.

Appelons c_1, c_2, c_3, c_4 les concentrations molaires volumiques des ions H_3O^+, Cl^-, Na^+, OH^- , et u_1, u_2, u_3, u_4 leurs mobilités.

ions considérés	H_3O^+	Cl^-	Na^+	OH^-
u en $10^{-9} \cdot m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$	363	79	52	205

La conductivité électrique d'une solution d'ions monovalents s'exprime par la relation :

$$\sigma = F(c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots).$$

Une démonstration en est donnée en *Annexe 3*.

La constante F est *le faraday* ($F \approx 96\,500$ C).

Dans le système international, σ s'exprime en $S \cdot m^{-1}$, F en C, c en $mol \cdot m^{-3}$, u en $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$.

Appelons L' la solution initiale (100 ml de solution HCl 10^{-2} M) et σ' sa conductivité ; L'' la solution à l'équivalence acido-basique, L''' la solution finale (volume de soude double de celui de l'équivalence).

Etude de L' .

Volume $v' = 100$ ml. Ions majoritaires : H_3O^+ et Cl^- , en même nombre.

$$c_1 = c_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1} = 10 \text{ mol} \cdot m^{-3}.$$

$$\sigma' = F \cdot c_1 (u_1 + u_2) = F \cdot 10 (363 + 79) \cdot 10^{-9}$$

$$\sigma' = F \cdot 442 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot m^{-1}.$$

(1) En solution 10^{-2} M, la mobilité d'un ion donné est généralement inférieure d'environ 5 % à sa mobilité limite (dilution infinie).

Etude de L''.

On a ajouté, à L', 10 ml de solution NaOH 0,1 M.

Volume $v'' = 110$ ml. On est au point d'équivalence : solution NaCl.

Ions majoritaires : Na^+ et Cl^- , en même nombre ; $c_3 = c_2$.

$$c_2 = [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \cdot \frac{100}{110} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c_3 = c_2 = 9,1 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\sigma'' = F \cdot c_2 (u_2 + u_3) = F \cdot 9,1 \cdot (79 + 52) \cdot 10^{-9}$$

$$\sigma'' = F \cdot 119 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}.$$

Etude de L'''.

On a ajouté, à L'', 10 ml de solution NaOH 0,1 M.

Volume $v''' = 120$ ml.

Ions majoritaires : Na^+ , Cl^- , OH^- .

Ions OH^- et Cl^- en même nombre ; ions Na^+ deux fois plus nombreux.

$$c_4 = c_2 \quad \text{et} \quad c_3 = 2c_2$$

$$c_2 = [\text{Cl}^-] = 10^{-2} \cdot \frac{100}{120} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} = 8,33 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$\sigma''' = F \cdot c_2 (u_2 + 2u_3 + u_4)$$

$$= F \cdot 8,33 \cdot (79 + 104 + 205) \cdot 10^{-9}$$

$$\sigma''' = F \cdot 323 \cdot 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}.$$

Ainsi, les valeurs calculées σ' , σ'' et σ''' sont entre elles comme les nombres 442, 119 et 323.

Rappel des résultats expérimentaux.

$$I' = 97 \text{ mA} ; \quad I'' = 27 \text{ mA} ; \quad I''' = 71 \text{ mA}.$$

Or, I mesurée est proportionnelle à σ . D'après l'expérience, les valeurs de σ sont donc entre elles comme les nombres 97, 27 et 71.

Discussion.

Les rapports $\frac{442}{97} = 4,55$, $\frac{119}{27} = 4,41$, $\frac{323}{71} = 4,55$ sont pra-

tiquement égaux. Il y a donc un bon accord entre valeurs expérimentales et valeurs calculées.

ANNEXE 2

EXPLOITATION ENVISAGEABLE EN TERMINALES C.D.E.

Appelons encore L' , L'' , L''' , les trois solutions. Il s'agit d'interpréter la forme en V asymétrique de la courbe $I = f(v)$ et d'exploiter les valeurs expérimentales :

$$I' = 97 \text{ mA}; \quad I'' = 27 \text{ mA}; \quad I''' = 71 \text{ mA}.$$

Nous supposons que les élèves savent (suite à quelques rappels avec expériences) que la conductivité (σ) d'une solution ionique est proportionnelle à la concentration molaire volumique (c) des ions et à leur mobilité (u), grandeur présentée en visualisant la migration d'ions colorés puis incolores. On a pu se rendre compte que les ions H_3O^+ sont nettement plus mobiles que les autres (cf. B.U.P. n° 648, p. 182).

En Terminales, il suffit de donner *les mobilités relatives*. Appelant u_1 la mobilité de l'ion H_3O^+ , les mobilités sont :

$$u_2 = 0,218 u_1 \text{ pour } \text{Cl}^-, \quad u_3 = 0,143 u_1 \text{ pour } \text{Na}^+,$$

$$u_4 = 0,565 u_1 \text{ pour } \text{OH}^-$$

QUESTIONS POSEES AUX ELEVES.

Pourquoi a-t-on $I'' < I'$? Pourquoi $I''' > I''$? Pourquoi $I''' < I'$? Evidemment, cette dernière question est la plus intéressante.

Après discussion avec la classe, il apparaîtra nécessaire de calculer d'abord, pour L' , L'' , L''' , la concentration molaire volumique pour chaque espèce d'ions majoritaires, en tenant compte de la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ et de l'effet de dilution.

RESULTATS.

Pour L' : $[H_3O^+] = [Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Pour L'' : $[Na^+] = [Cl^-] = 0,91 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Pour L''' : $[OH^-] = [Cl^-] = 0,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$,

$[Na^+] = 2 [Cl^-]$.

SENS DES VARIATIONS DE L'INTENSITE.**1° Passage de L' à L''.**

Du point de vue de la conductibilité, le bilan est le remplacement d'ions H_3O^+ par des ions Na^+ beaucoup moins mobiles. Conséquence : I diminue ($I'' < I'$).

2° Passage de L'' à L'''.

Il y a apport d'ions Na^+ et OH^- qui sont conservés. $[Na^+]$ et $[OH^-]$ augmentent nettement ; $[Cl^-]$ diminue légèrement (dilution). Au total, la conductivité augmente ; I augmente ($I''' > I''$).

POURQUOI A-T-ON $I''' < I'$?

En Terminales, pour comparer les conductivités de L' et L'', il nous semble possible de recourir à la comparaison des sommes S' et S'' des produits $c \times u$.

$$S' = [H_3O^+] \cdot u_1 + [Cl^-] \cdot u_2 = 10^{-2} \cdot (u_1 + u_2) = \dots \\ \dots 10^{-2} \cdot (u_1 + 0,218 u_1)$$

$$S' = 1,218 \cdot 10^{-2} \cdot u_1.$$

$$S''' = [Cl^-] \cdot u_2 + [Na^+] \cdot u_3 + [OH^-] \cdot u_4 \\ = 0,83 \cdot 10^{-2} \cdot (u_2 + 2 u_3 + u_4) \\ = 0,83 \cdot 10^{-2} (0,218 + 2 \cdot 0,143 + 0,565) \cdot u_1.$$

$$S''' = 0,887 \cdot 10^{-2} \cdot u_1.$$

Discussion.

S' l'emporte nettement sur S''' en raison de la grande mobilité des ions H_3O^+ (2). La conductivité de L''' est nettement inférieure à celle de L', d'où $I''' < I'$.

(2) En remplaçant NaOH par KOH, on obtiendrait I''' plus proche de I' car l'ion K^+ est nettement plus mobile que l'ion Na^+ (76 contre 52).

Le rapport $\frac{S'''}{S'}$ vaut $\frac{0,887}{1,218} = 0,728$, alors que l'on a $\frac{I'''}{I'} = \frac{71}{97} = 0,732$. Ainsi, ces deux rapports sont pratiquement

égaux ; cela justifie l'utilisation des sommes des produits $c \times u$ pour comparer les conductivités de solutions ioniques.

ANNEXE 3

DEMONSTRATION DE LA RELATION $\sigma = F(c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots)$

Pour une solution contenant des ions uniformément répartis, on peut appliquer la loi d'Ohm : $I = GU$ ($G =$ conductance).

Considérons une colonne de liquide de section S et de longueur L , soumise à un champ électrique uniforme \vec{E} : $E = \frac{U}{L}$,

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad (\sigma = \text{conductivité électrique}).$$

A partir des trois relations précédentes, on tire :

$$\sigma = G \frac{L}{S} = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{S} = \frac{I}{ES}$$

$$\sigma = \frac{I}{ES}$$

Dans un champ électrique uniforme \vec{E} , les ions solvatés d'une espèce donnée migrent à la vitesse $v = uE$, u étant, par définition, la *mobilité* des ions de l'espèce considérée.

Pendant la durée t , une section S , normale aux lignes de champ, est traversée par les ions contenus dans le cylindre dont

le volume est $V = Svt = SuEt$. S'il s'agit d'ions *monovalents*, la quantité d'électricité transportée pendant t est :

q = nombre d'ions dans le volume $V \times$ charge élémentaire.

Dans le volume V , le nombre de moles d'ions est cV , c étant la concentration molaire volumique pour l'espèce d'ions considérée.

Le faraday (F) est la quantité d'électricité correspondant à une mole de charges élémentaires.

On peut donc exprimer q de la façon suivante :

$$q = \text{nombre de moles d'ions} \times 1 \text{ faraday} = cVF$$

$$q = cSuEtF.$$

L'intensité du courant correspondant aux ions de cette espèce

$$\text{est : } i = \frac{q}{t} = SEFcu.$$

Les différentes espèces d'ions apportent leur contribution à l'intensité globale I .

$$I = i_1 + i_2 + \dots = SEF(c_1u_1 + c_2u_2 + \dots).$$

D'où l'expression de la conductivité :

$$\sigma = \frac{I}{ES} = F(c_1u_1 + c_2u_2 + \dots).$$

REFERENCES POUR LES VALEURS NUMERIQUES

- [1] *Handbook of chemistry and Physics*. 56^e édition. 1975-76, page D 153.
 [2] M. BILLY. — *Introduction à la chimie analytique*. Dunod Université. 1968, chapitre VII, page 100.