

Principe

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur ℓ . Ces deux plaques sont des électrodes de platine recouvertes de noir de platine (platine dit platiné), permettant d'optimiser le contact entre les plaques et la solution à analyser.

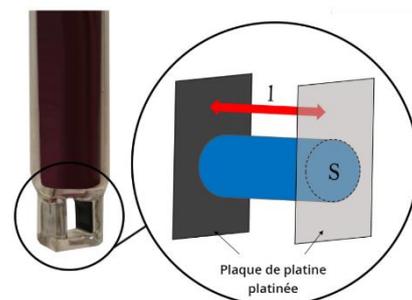


Schéma d'une cellule conductimétrique

La *conductance* de la solution $G = \frac{1}{R}$ (en S = siemens) de la portion de solution contenue dans le cylindre de section S et de longueur ℓ est proportionnelle à la *conductivité* de la solution :

$$G = \frac{\sigma}{K_{cell}} \text{ où } K_{cell} = \frac{\ell}{S} \text{ est la constante de cellule (en } m^{-1} \text{) et } \sigma \text{ la conductivité (en } S \cdot m^{-1} \text{)}$$

La constante de cellule peut être déterminée expérimentalement en utilisant des solutions étalon. L

Pour une solution contenant des ions i , la conductivité (en $S \cdot m^{-1}$) obéit à la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i C_i$$

où C_i est la concentration de l'ion i (en $mol \cdot m^{-3}$) et λ_i la conductivité ionique molaire de l'ion i (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).

Mesures conductimétriques

Réalisation d'une mesure :

- Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec l'eau distillée et de l'essuyer extérieurement (et délicatement).
- On prendra soin de ne pas emprisonner de bulle d'air lorsqu'on plonge la cellule dans la solution.
- Il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter la détérioration de la couche de noir de platine.

Étalonnage :

Le conductimètre fixe U et mesure I , il est donc capable de calculer et d'afficher $G = I/U$. Si nous voulons que le conductimètre affiche σ , il faut rentrer la valeur de K_{cell} . Or K_{cell} évolue avec le temps on utilise donc une solution étalon (généralement du **chlorure de potassium K^+Cl^- à 0,100 ou 0,0100 mol.L⁻¹**) dont la conductivité en fonction de la température est connue : $K_{cell} = \sigma(\text{étalon})/G(\text{étalon})$. Lors de l'étalonnage, les conductimètres actuels calculent et enregistrent la valeur de la constante de cellule et affichent directement la conductivité σ .

Dans quel cas un titrage conductimétrique peut être adapté ?

La conductimétrie peut être adaptée si l'espèce titrée est ionique

Décrire une cellule de conductimétrie et expliquer le principe de la conductimétrie.

La cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques de platine platiné, ces deux plaques de surface S sont distantes de ℓ et délimitent un volume V de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance ($G = I/U$) de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité : $G = \sigma / K_{\text{cell}}$ (avec G : conductance en S ; σ : conductivité en $S.m^{-1}$ et K_{cell} : constante de cellule en m^{-1}). K_{cell} est appelée constante de cellule et dépend des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques : $K_{\text{cell}} = \ell / S$ (ℓ en m , S en m^2 et K_{cell} en m^{-1}).

Pourquoi le conductimètre est alimenté en courant alternatif ?

Le conductimètre est alimenté en courant alternatif afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse.

Pourquoi étalonne-t-on un conductimètre ?

Le conductimètre fixe U et mesure I , il est donc capable de calculer et d'afficher $G=I/U$. Si nous voulons que le conductimètre affiche σ , il faut rentrer la valeur de K_{cell} . Or K_{cell} évolue avec le temps on utilise donc une solution étalon (généralement du chlorure de potassium KCl à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$) dont la conductivité en fonction de la température est connue : $K_{\text{cell}} = \sigma_{\text{étalon}}/G_{\text{étalon}}$. Lors de l'étalonnage, les conductimètres actuels calculent et enregistrent la valeur de la constante de cellule et affichent directement la conductivité σ

Donner la relation donnant la conductivité de la solution en fonction de la conductivité molaire de chaque ion. Préciser les unités

$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i C_i$ avec σ : conductivité de la solution ($S.m^{-1}$) ; λ_i : conductivité molaire de l'ion i ($S.m^2.mol^{-1}$) et C_i : concentration molaire de l'ion i ($mol.m^{-3}$)

Comment repère-t-on l'équivalence lors d'un dosage conductimétrique ? Est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre ? Comment faire pour obtenir des segments ?

L'équivalence est atteinte lorsqu'on observe une rupture de pente. Lors d'un dosage conductimétrique, il est inutile d'étalonner le conductimètre puisque seules les ruptures de pentes permettent la détermination des volumes équivalents. Pour que la courbe conductivité (ou conductance) en fonction du volume de titrant versé soit constituée de segments, il faut que la dilution soit négligeable ou alors remplacer la conductivité par la conductivité corrigée : $\sigma \times (V_A + V_B)$. On peut aussi rajouter un volume important d'eau ainsi on néglige l'augmentation du volume lors du dosage.

Quels avantages apporte la conductimétrie par rapport à la pH-métrie ?

Dans certains dosages, la conductimétrie permet une grande précision pour le repérage des deux équivalences (ruptures de pentes très visibles alors que les sauts de pH sont faibles). De plus, la conductimétrie, grâce à une modélisation par des segments de droite, nécessite un petit nombre de points de mesure, au contraire de la pH-métrie, qui nécessite un resserrage des points de mesure autour des équivalences pour avoir un joli tracé (et donc de connaître approximativement la valeur de V_{eq}).