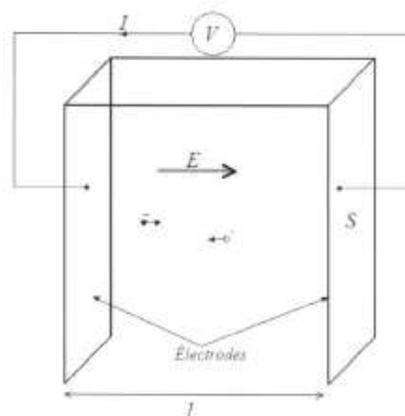


Conductimétrie

1 Mesure de la conductance G d'une solution

Comme vous le savez probablement déjà, une solution aqueuse conduit le courant. Cette conduction est due à la présence d'ions dans la solution, qui, étant chargés, peuvent se mouvoir lorsqu'un champ électrique est présent dans le milieu. Lorsque ces ions (anions ou cations) arrivent sur les électrodes, ils se débarrassent de leur charge pour libérer des électrons qui vont circuler dans le circuit, permettant la mesure de la tension.



On utilise une cellule de conductimétrie dont le schéma est donné ci-dessus. La cellule plane est constituée de deux plaques de platine en regard, recouvertes d'une platine très finement divisé (noir de platine). La cellule est introduite dans une branche d'un pont de Wheastone alimenté en alternatif, avec des fréquences audibles comprises entre 10^3 et 10^5 Hz, afin d'éviter la polarisation des électrodes.

On détermine alors la résistance R (en ohm, Ω) ou la conductance G (en siemens, S) du volume de solution limitée par les deux électrodes.

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

avec :

- ρ : la résistivité de la solution en $\Omega.m$.
- l : la distance entre les plaques en m
- S : la surface commune en regard des deux plaques en m^2 .

Les conductimètres de laboratoire fournissent aussi la conductance G de la solution avec

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \sigma \frac{S}{l}$$

Chaque cellule est caractérisée par une constante de cellule $K_{cell} = \frac{\sigma}{G} = \frac{l}{S}$ exprimée en m^{-1} . En principe, chaque valeur est fournie par le constructeur. En règle générale, compte tenu de leurs dimensions, les cellules ont des constantes voisines de $10^2 m^{-1}$ (c'est-à-dire $K_{cell} = 1 cm^{-1}$).

2 Conductivités des solutions aqueuses

La conductivité σ (en $S.m^{-1}$) d'une solution électrolytique est liée à la conductivité molaire à dilution infinie λ_i^0 (en $S.m^2.mol^{-1}$) de chaque ion et à sa concentration C_i (en $mol.m^{-3}$) par la relation :

$$\sigma = \sum_i C_i \lambda_i^0$$

Nous précisons les conductivités molaires ($10^4 \lambda_i^0$ en $S.m^2.mol^{-1}$) à dilution infinie de quelques ions à $25^\circ C$. Exemple de valeur $\lambda^0(Zn^{2+}) = 105,6.10^{-4} S.m^2.mol^{-1}$.

H_3O^+	Li^+	Na^+	K^+	Cu^+	Ag^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
349,8	38,7	50,1	73,5	44	61,9	73,6	106,1	119
OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}
198,3	55,4	76,4	78,1	71,5	54,6	40,9	50	160

3 Exemples d'utilisation

3.1 Tracer de courbe d'étalonnage

Tracer de courbe d'étalonnage en mesurant la conductivité d'une solution en fonction de la concentration d'un soluté ionique. On obtient une droite d'étalonnage $\sigma = f(C)$. Il est nécessaire afin que les mesures soient probantes que la solution ne contiennent pas un mélange de solutés de concentrations variables.

On utilise ensuite cette courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration inconnue C . Cette méthode est utilisée pour déterminer les constantes de dissociation K_a des couples acide/base.

Exemple avec l'acide éthanóique : La première étape consiste à calibrer le conductimètre à l'aide d'une solution de KCl .

Des solutions de concentrations initiales connues C_0 en acide éthanóique sont préparées par dilution successives d'une solution mère à $1,000 mol.L^{-1}$.

$$\sigma = C_{H_3O^+} \cdot \lambda_{H_3O^+}^0 + C_{CH_3COO^-} \cdot \lambda_{CH_3COO^-}^0 = C[\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{CH_3COO^-}^0]$$

$$C = \frac{\sigma}{3,907.10^{-2}}; \quad \tau = \frac{C}{C_0}; \quad \text{et } K_a = C_0 \frac{\tau^2}{1 - \tau}$$

avec C en $mol.m^{-3}$ et σ en $S.m^{-1}$.

$C_0 (mol.L^{-1})$	1.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-3}	1.10^{-2}	1.10^{-1}
$C_0 (mol.m^{-3})$	1.10^{-2}	1.10^{-1}	1	10	100
$\sigma (S.m^{-1})$	$1,8.10^{-4}$	$1,32.10^{-3}$	$4,8.10^{-3}$	$1,62.10^{-2}$	$5,14.10^{-2}$
$C (mol.m^{-3})$	$4,61.10^{-3}$	$3,34.10^{-2}$	$1,23.10^{-1}$	0,4146	1,3156
$C (mol.L^{-1})$	$4,61.10^{-6}$	$3,34.10^{-5}$	$1,23.10^{-4}$	$4,146.10^{-4}$	$1,316.10^{-3}$
τ	0,461	0,334	0,1228	0,04146	0,01315
K_a	$3,9.10^{-6}$	$1,67.10^{-5}$	$1,72.10^{-5}$	$1,79.10^{-5}$	$1,75.10^{-5}$
pK_a	5,4	4,78	4,76	4,75	4,76

3.2 Lire la conductivité d'une solution

Lire la conductivité d'une solution lors d'un dosage, $\sigma = f(V)$. Dans ce cas, ce n'est pas la valeur absolue de la conductivité qui est importante, mais seulement sa variation au cours du dosage qui permet de déterminer la position du (des) point(s) équivalent(s).

Exemple du dosage de OH^- par H_3O^+ :

Considérons une solution de volume v_0 contenant une concentration C_0 d'ions hydroxyde OH^- et d'ions sodium Na^+ (base forte). On souhaite effectuer le dosage de ces ions par des ions H_3O^+ et Cl^- (acide fort). L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit :

en $mol.L^{-1}$	OH^-	+	H_3O^+	=	$2H_2O$
EI	C_0		0		excès
$v < v_{eq}$	$\frac{C_0v_0 - Cv}{v_0 + v}$		0		excès
$v > v_{eq}$	0		$\frac{Cv - C_0v_0}{v_0 + v}$		excès

On a donc comme conductivité avant l'équivalence :

$$\sigma = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0) \cdot \frac{C_0v_0}{v_0 + v} + (\lambda_{Cl^-}^0 - \lambda_{OH^-}^0) \cdot \frac{Cv}{v_0 + v}$$

$$(v_0 + v)\sigma = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0) \cdot C_0v_0 + (\lambda_{Cl^-}^0 - \lambda_{OH^-}^0) \cdot Cv$$

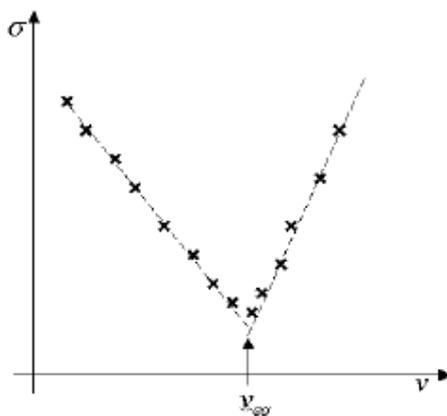
puis après l'équivalence :

$$\sigma = (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{H_3O^+}^0) \cdot \frac{C_0v_0}{v_0 + v} + (\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{H_3O^+}^0) \cdot \left(\frac{Cv}{v_0 + v}\right)$$

$$(v_0 + v)\sigma = (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{H_3O^+}^0) \cdot C_0v_0 + (\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{H_3O^+}^0) \cdot Cv$$

Le graphique de $\sigma \cdot v_{tot}$ (conductivité multipliée par le volume total) est alors constitué de deux droites, l'une croissante, l'autre décroissante, de pentes distinctes dont l'intersection se fait au volume équivalent. La conductivité permet donc de suivre l'évolution du dosage.

Si $v_0 \gg v$, il n'y a pas d'effet dilution et l'on peut se contenter de suivre directement σ la conductivité.



On retiendra que la conductimétrie permet de suivre l'évolution des concentrations des espèces en solution. Cette méthode n'est applicable que pour des réactions où il y a un changement notable dans la conductivité au cours de la transformation des réactifs en produits (disparition ou apparition de la charge, forte variation de conductivité molaire...).