

MESURES PAR CONDUCTIMETRIE

Le but d'une mesure conductimétrique est de doser une substance en utilisant la variation brusque de la conductance pour déterminer le point d'équivalence.

Les dosages conductimétriques (on dit aussi conductométriques) utilisent :

- soit la mesure de la conductance qui permet, dans les cas simples seulement, (et souvent après étalonnage préalable, la conductance ne variant pas exactement linéairement avec la concentration) de connaître la concentration d'une substance dans une solution
- soit la variation brusque de conductance au cours d'une volumétrie

I CONDUCTIVITE D'UN ELECTROLYTE

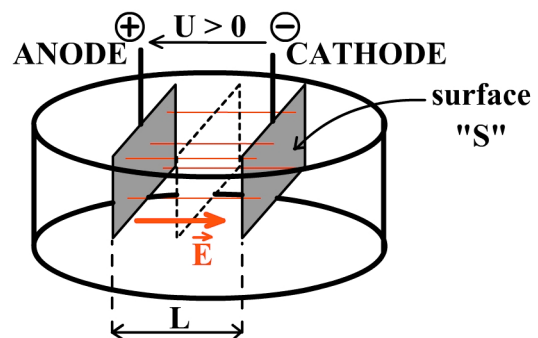
La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.

Rappelons qu'un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations.

Sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , un ion acquiert une vitesse limite \vec{v} proportionnelle à \vec{E} :

$$\vec{v} = +\mu_+ \cdot \vec{E} \quad (1) \quad \text{pour les cations}$$

$$\vec{v} = -\mu_- \cdot \vec{E} \quad (2) \quad \text{pour les anions}$$



1) Conductivité molaire d'un ion

(on rappelle qu'un cation est un ion attiré par la cathode, il est donc chargé positivement, alors qu'un anion, attiré par l'anode est chargé négativement)

Les termes μ_+ et μ_- représentent la mobilité ionique du cation ou de l'anion considéré.

μ_+ et μ_- dépendent de la viscosité du solvant, de la taille et de la concentration des ions.

Soit un ion $B_i^{z_i+}$ par définition (la notation doit se lire en ce qui concerne la charge « $z_i \cdot +$ » ou « z_i fois plus »), le produit de la constante de Faraday F (~ 96500 C) par la mobilité μ_i de l'ion et par la valeur absolue du nombre de charge z_i , est la **conductivité ionique molaire** λ_i de l'ion $B_i^{z_i+}$:

$$\lambda_i = |z_i| \cdot \mu_i \cdot F$$

Lorsque les solutions de concentration c_i sont diluées :

$$c_i \rightarrow 0 \quad \text{alors} \quad \mu_i \rightarrow \mu_i^0 \quad \text{et} \quad \lambda_i \rightarrow \lambda_i^0$$

λ_i^0 est appelée **conductivité ionique molaire limite** (ou à concentration nulle).

λ_i^0 et λ_i s'expriment en **S. m². mol⁻¹** (siemens.m² par mol)

2) Quelques valeurs de conductivité

Les tables donnent généralement la conductivité ionique molaire **équivalente** limite λ_i^0 .

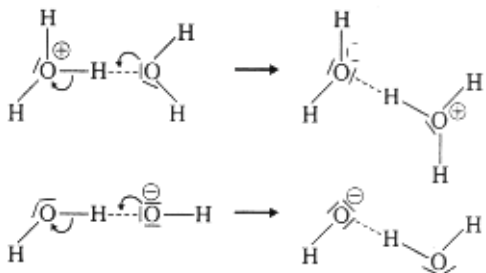
Elle est égale au quotient de la conductivité ionique molaire limite par la valeur absolue du nombre de charge. Ceci signifie que par exemple, pour les ions Li^+ , Zn^{2+} et PO_4^{3-} , les tables donnent $\lambda^\circ(\text{Li}^+)$, $\lambda^\circ(1/2 \text{Zn}^{2+})$ et $\lambda^\circ(1/3 \text{PO}_4^{3-})$.

Pour quelques ions courants

ion	λ^0 en mS.m ² .mol ⁻¹	ion	λ^0 en mS.m ² .mol ⁻¹
H_3O^+	35,0	OH^-	19,9
Li^+	3,86	F^-	5,54
Na^+	5,01	Cl^-	7,63
K^+	7,35	Br^-	7,81
NH_4^+	7,34	I^-	7,70
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	5,95	NO_3^-	7,14
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	5,28	HCOO^-	5,46
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	5,35	CH_3COO^-	4,09
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$	6,30	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	8,00
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	6,80	$\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}$	9,28

Sur ce tableau, on remarque deux ions qui ressortent du lot. Ce sont H_3O^+ et OH^- dont les conductivités sont bien supérieures à celles des autres ions.

Cette conductivité particulièrement importante des ions H_3O^+ et OH^- est à la base des dosages conductimétriques acido-basiques .



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

3) Conductivité d'une solution

Soit une solution ionique contenant des ions $B_i^{z_i+}$, de conductivité ionique molaire $\lambda(B_i^{z_i+})$ à la concentration $c(B_i^{z_i+})$.

La conductivité de la solution, notée σ , vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda(B_i^{z_i+}) \cdot c(B_i^{z_i+})$$

L'unité de σ est le siemens par m : $S \cdot m^{-1}$.

Lorsque la solution est diluée, on peut remplacer les conductivités par les conductivités ioniques molaires limites :

$$\sigma = \sum_i \lambda^0(B_i^{z_i+}) \cdot c(B_i^{z_i+})$$

soit, finalement avec les valeurs des tables :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda^0\left(\frac{1}{z_i} \cdot B_i^{z_i+}\right) \cdot c(B_i^{z_i+})$$

4) Conductivité équivalente

Une autre grandeur, la conductivité équivalente Λ , est souvent utilisée et voici sa définition :

considérons une solution issue de la dissolution de n moles d'un sel A_pB_n dans un volume V de solvant

Les ions se retrouvent en solution suivant : $A_pB_n \rightarrow p \cdot A^{n-} + n \cdot B^{p+}$

La conductivité équivalente de la solution est donnée par : $\Lambda = \frac{\sigma}{n \cdot p \cdot C}$

Exemples :

Pour KCl on aura : $\Lambda = \frac{\sigma}{C}$. Pour $MgCl_2$ on aura : $\Lambda = \frac{\sigma}{2 \cdot C}$

En supposant que les ions du solvant sont en concentration trop faible pour qu'ils interviennent sur la conductivité (milieu ni trop acide, ni trop basique) on aura :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^0 \left(\frac{1}{|z_i|} \cdot B_i^{z_i+} \right) \cdot C_i = n \cdot \lambda^0 \left(\frac{1}{n} \cdot A^{n-} \right) \cdot p \cdot C + p \cdot \lambda^0 \left(\frac{1}{p} \cdot B^{p+} \right) \cdot n \cdot C$$

et donc : $\Lambda = \frac{\sigma}{n \cdot p \cdot C} = \lambda^0 \left(\frac{1}{n} \cdot A^{n-} \right) + \lambda^0 \left(\frac{1}{p} \cdot B^{p+} \right)$

Sur les exemples précédents :

- pour KCl on aura : $\Lambda = \sigma/C = \lambda^\circ(\text{K}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$
- pour MgCl_2 on aura : $\Lambda = \sigma/(2C) = \lambda^\circ(1/2 \text{Mg}^{2+}) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$

5) Electrolytes forts et électrolytes faibles

Les qualifications de « forts et faibles » n'ont pas la même signification quand ils se rapportent à des électrolytes ou lorsqu'ils se rapportent à des acides et des bases.

Un **électrolyte** est dit **fort** quand les espèces prédominantes ne changent pas de nature lorsque l'on dilue la solution.

Sinon l'électrolyte est dit **faible**.

L'acide éthanoïque, par exemple est un électrolyte faible. En effet pour une concentration usuelle l'acide est peu dissocié, l'espèce prédominante est la molécule. Par contre, par dilution, on tend vers un pH de 7, l'acide se dissocie et les espèces prédominantes deviennent CH_3COO^- et H_3O^+ .

L'éthanoate de sodium, lui, est un électrolyte fort car les espèces prédominantes sont toujours CH_3COO^- et Na^+ .

6) Conductivité équivalente des électrolytes forts : Loi de Kohlrausch

La conductivité équivalente d'un électrolyte fort **devrait être constante**.

En fait ce n'est pas tout à fait le cas. Kohlrausch a montré expérimentalement que la conductivité équivalente est une fonction affine de \sqrt{C} .

L'extrapolation des mesures expérimentales à $C = 0 \text{ mol/l}$ permet de déterminer Λ° , conductivité équivalente limite.

Cette variation avec la concentration vient de l'interaction entre les ions. Si la solution est concentrée, un ion devient moins mobile car les ions de signe contraire qu'il croise dans sa migration sont une distance moyenne plus petite et « ralentissent » son mouvement.

7) Conductivité équivalente des électrolytes faibles

La conductivité équivalente des électrolytes faibles, très petite pour les concentrations usuelles puisque les molécules ne sont pas ionisées, croît très vite aux grandes dilutions.

II LE SUIVI DES REACTIONS

Il est fréquent qu'au cours d'une réaction chimique, la disparition de réactifs et la formation de produits s'accompagnent d'une variation de la conductance G (ou de la conductivité σ). C'est bien sûr ce qui est exploité dans les dosages conductimétriques.

1) Le problème de la dilution

Si la dilution est négligeable au cours du dosage (voir expression analytique) les courbes $G = f(V)$ avec V volume de réactif versé, se présentent en général comme une succession de segments de droite.

Le point d'équivalence est alors repéré en tant que point anguleux (voir courbes).

En pratique, on s'affranchit du problème de la dilution en ajoutant un grand volume d'eau (par exemple 100 à 200 ml) au volume de solution à doser. Le volume versé reste donc petit devant le volume initial V_0 de la solution.

Si toutefois la dilution n'est pas négligeable il faut, pour retrouver des portions de courbes linéaires étudier la conductance corrigée G_{corr} , valeur calculée à partir de la valeur mesurée G , et qui représente la valeur de la conductance qu'aurait la solution s'il n'y avait pas de dilution.

$$\text{Son expression est : } G_{corr} = G \cdot \frac{V + V_0}{V}$$

2) Expression analytique d'une courbe de dosage

Prenons le cas d'un dosage d'un acide fort par une base forte :

ce calcul est donné à titre d'exemple et sert à justifier ce qui précède concernant les dilutions.

Rappelons néanmoins que le but d'un dosage est de déterminer une concentration et que le moyen utilisé est ici la détermination d'un point équivalent.

Soit à doser une solution d'acide fort (acide chlorhydrique, C_a , V_0) par une solution aqueuse de base forte (hydroxyde de sodium, C , V). On note V_t le volume $V_0 + V$ et V_{eq} le volume à l'équivalence.

V	H_3O^+	Cl^-	Na^+	OH^-
0	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	0	ϵ
$V < V_{eq}$	$(C_a \cdot V_0 - C \cdot V) / V_t$	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C \cdot V / V_t$	ϵ
$V = V_{er}$	ϵ	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C_0 \cdot V_0 / V_t$	ϵ
$V > V_{eq}$	ϵ	$C_a \cdot V_0 / V_t$	$C \cdot V / V_t$	$(C \cdot V - C_a \cdot V_0) / V_t$

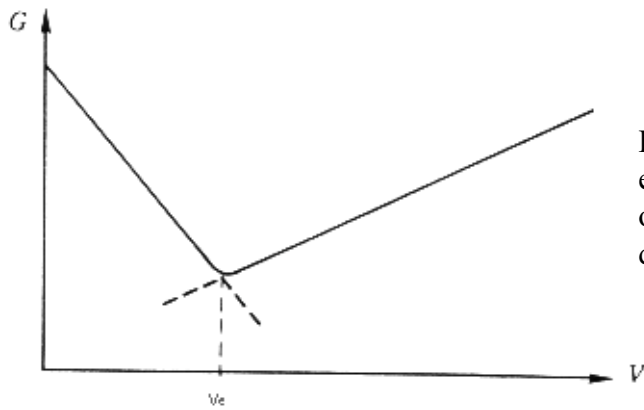
La conductivité va donc varier comme suit :

V	σ
0	$[\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V < V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)] \cdot C \cdot V / V_t + [\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V = V_{er}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$
$V > V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)] \cdot C \cdot V / V_t + [\lambda(Cl^-) - \lambda(OH^-)] \cdot C_a \cdot V_0 / V_t$

On voit bien que, dans les différents domaines, on aura des segments de droite pour $G = f(V)$ si le dénominateur V_t ne varie pas.

- $V < V_{eq}$ pente proportionnelle à $[\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)]$ avec $\lambda(H_3O^+) \gg \lambda(Na^+)$
- $V > V_{eq}$ pente proportionnelle à $[\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)]$.

On donne ci-dessous l'allure de la courbe obtenue.



Près du point équivalent la courbe réelle est arrondie. Le volume équivalent est obtenu par extrapolation à l'intersection des deux segments de droite.

Qualitativement, la réaction de dosage s'écrivant : $\text{H}_3\text{O}^+ + (\text{Cl}^-) + (\text{Na}^+) + \text{OH}^- \rightarrow 2.\text{H}_2\text{O} + (\text{Cl}^-) + (\text{Na}^+)$

Avant l'équivalence on consomme des H_3O^+ (λ° important) et on introduit des Na^+ (λ° faible) : σ diminue

Après l'équivalence on introduit (sans réaction) des Na^+ et des OH^- : σ augmente

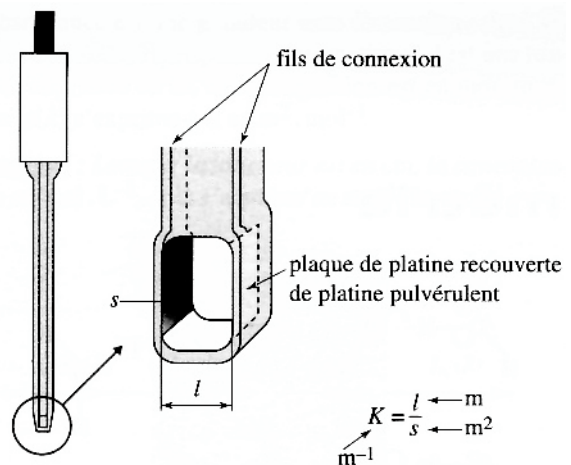
III MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

1) Cellule de mesure

La **cellule de mesure** (qui ne doit pas être confondue avec une électrode) est constituée par **deux plaques de platine platiné** (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles.

Ces plaques de surface « s » et distantes de « l » délimitent un volume « V » de solution à étudier.

L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la **conductance « G »** de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :



$$G = \frac{\sigma}{K_{cellule}} = \frac{1}{R}$$

$K_{cellule}$ est appelée constante de cellule. Elle ne dépend que de l'écartement « l » des deux plaques, et de la surface « s » en regard de ces plaques. :

$$K_{cellule} = \frac{l}{s} \quad \text{avec } K_{cellule} \text{ en } \text{m}^{-1}$$

Malheureusement, ces dimensions ne sauraient être connues avec précision, c'est pourquoi, un étalonnage est toujours nécessaire.

2) Le conductimètre

Le conductimètre devrait être en théorie, une sonde reliée à un ohmmètre.

Mais, le problème est que l'ohmmètre imposerait entre les plaques une tension toujours de même signe.

Cette tension ferait migrer les cations vers la plaque négative, les anions vers la plaque positive.

Il en résulterait un champ électrique croissant antagoniste à celui imposé, d'où comme résultat une résistance croissante tendant finalement vers l'infini.

Il faut donc imposer une tension alternative de valeur moyenne rigoureusement nulle entre les plaques le mieux étant évidemment que cette tension soit sinusoïdale.

La fréquence doit être assez grande pour que le phénomène de migration des ions n'ait pas le temps de se manifester pendant une demi-période où la tension est de même sens.

Elle ne doit pas être trop grande pour éviter la perturbation par les capacités parasites des solutions peu conductrices et aussi pour que les AOP utilisés dans le conductimètre opèrent avec précision.

Sur les conductimètres usuels, la fréquence choisie est d'autant plus élevée que la substance étudiée est conductrice. (exemple Schott :

- 81 Hz/ calibre 200 μ S/cm,
- 326 Hz/ calibre 2000 μ S/cm
- 1300 Hz/ calibre 20 mS/cm

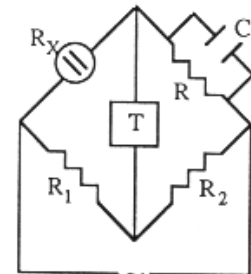
Mais d'autres conductimètres fonctionnent à fréquence fixe : WTW: 126 Hz et Heito: 660 Hz

Par l'utilisation du courant alternatif, un effet capacitif apparaît dans la cellule de mesure.

La cellule de mesure se comporte comme une capacité en parallèle sur une résistance, que l'on équilibre en insérant une capacité variable dans une autre branche du pont.

Pont de Kohlrausch : →

Les conductimètres actuels mesurent un courant de dérive du pont



SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CONDUCTIMETRE :

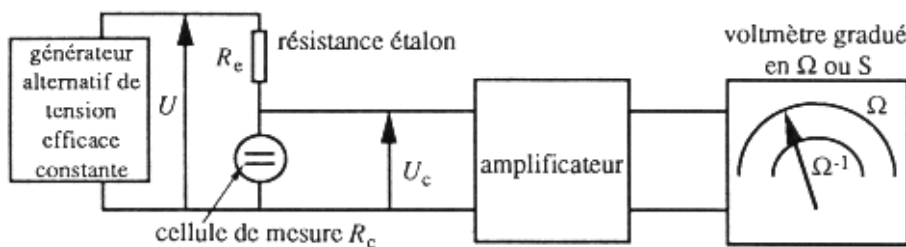


Schéma de principe d'un conductimètre.

La loi d'Ohm conduit à la relation :

$$U_c/R_c = U/(R_c + R_e) \text{ et si } R_c \ll R_e \text{ on a } U_c \approx U.R_c/R_e$$

U_c est proportionnelle à R_c et doit être amplifiée.

3) Influence des différents paramètres

Température

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température.

Il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique

Agitation

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture.

Bulles d'air

Prendre soin de ne pas piéger de bulle d'air lorsque l'on plonge la cellule dans la solution . (la valeur lue est alors trop faible et non reproductible).

Entretien de la cellule

Les électrodes doivent être conservées dans de l'eau distillée ou déminéralisée pour éviter leur dessèchement.

4) Détermination de la constante d'une cellule

La cellule vieillit au niveau de la surface des électrodes soit par déshydratation soit par absorption de produits contenus dans les solutions étudiées. Les surfaces des électrodes sont fragiles et ne doivent jamais être mises en contact avec des objets solides ; en particulier ne jamais les frotter avec du papier filtre ! En règle générale :

NE JAMAIS TOUCHER LES PLAQUES DE PLATINE

La valeur indiquée par le constructeur n'est en pratique utilisable que lorsque la cellule est neuve.

Pour les mesures absolues de conductance, il faut donc déterminer la constante de cellule.

Celle-ci est calculée à partir de la mesure de la conductance d'un électrolyte dont on connaît la conductivité. Il s'agit en général de solution de chlorure de potassium 0,1 mol/l. Les valeurs des conductivités d'une solution de chlorure de potassium 0,1 mol/l en fonction de la température sont données ci-dessous :

θ en °C	17	18	19	20	21
σ en mS/cm	10,95	11,19	11,43	11,67	11,9

θ en °C	22	23	24	25	26
σ en mS/cm	12,15	12,39	12,64	12,88	13,12

La conductance de la solution peut alors se calculer par :

$$\sigma_{solution} = K_{cell} \cdot G_{solution}$$

La détermination de la constante de la cellule n'est obligatoire que pour des mesures absolues de conductivité mais n'est pas nécessaire pour l'étude des courbes de dosage.

5) Exercice

On plonge la cellule d'un conductimètre ($S = 1 \text{ cm}^2$; $L = 1 \text{ cm}$) dans une solution contenant 0,01 mol de KCl et 0,01 mol de $PbCl_2$ totalement dissous dans 1 L d'eau.

Quelle est la valeur de la conductance et de la résistance lue sur le conductimètre ?