

# CONDUCTIMETRIE

## I. CONDUCTIVITE D'UN ELECTROLYTE

Les **électrolytes sont des solutions conductrices du courant électrique**. Les porteurs de charge mobiles sont les ions hydratés.

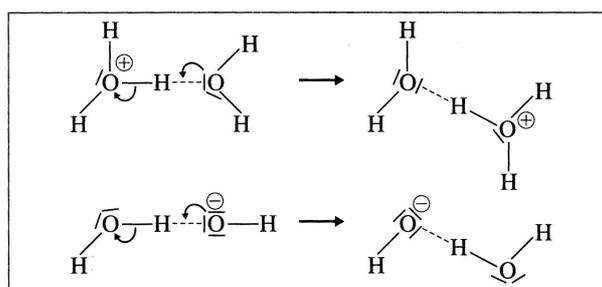
Un conducteur - ici l'électrolyte - est caractérisé par sa conductivité. Elle est égale à  $\sigma = \sum_i (c_i \cdot \lambda_i)$  ( $\sigma$  en  $S \cdot m^{-1}$ ) où  $c_i$  = concentration des ions  $B_i^{z_i+}$  ( $c_i$  en  $mol \cdot m^{-3}$ ) et  $\lambda_i$  = conductivité molaire des ions  $B_i^{z_i+}$  ( $\lambda_i$  en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ). Dans le cas général  $\lambda_i$  dépend de la nature de l'ion, de la nature de la solution et de la température. Si la solution est très diluée ( $c_i \rightarrow 0$ ), pour un ion donné,  $\lambda_i$  tend vers une valeur limite  $\lambda_i^0(T)$  qui ne dépend que de la température.

Les tables (voir Doc.1) donnent en général la conductivité molaire équivalente limite :  $\lambda_i^{*o} = \frac{\lambda_i^o}{|z_i|}$ .

Les conductivités molaires équivalentes limites des ions sont de l'ordre de quelques  $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ . Celle des ions  $H_3O^+$  ( $35 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  à  $25^\circ C$ ) et  $OH^-$  ( $19,8 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  à  $25^\circ C$ ) est particulièrement élevée. Ceci est dû à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière (voir Doc.2).

ion	$\lambda^0$ ( $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )	ion	$\lambda^0$ ( $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
$H_3O^+$	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
$1/2 Ca^{2+}$	5,95	$NO_3^-$	7,14
$1/2 Zn^{2+}$	5,28	$HCOO^-$	5,46
$1/2 Fe^{2+}$	5,35	$CH_3COO^-$	4,09
$1/3 Al^{3+}$	6,30	$1/2 SO_4^{2-}$	8,00
$1/3 Fe^{3+}$	6,80	$1/3 PO_4^{3-}$	9,28

**Doc. 1.** Conductivité molaire équivalente limite  $\lambda^0(1/z_i B_i^{z_i+})$  de quelques ions.



**Doc. 2.** La conductivité, particulièrement élevée des ions hydronium et hydroxyde, est due à la superposition au mouvement propre des ions, d'un phénomène de transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière. Les liaisons hydrogène (...) devenant des liaisons covalentes (—) et réciproquement.

La conductivité de la solution se met sous la forme  $\sigma = \sum_i (|z_i| \cdot c_i \cdot \lambda_i^{*o})$

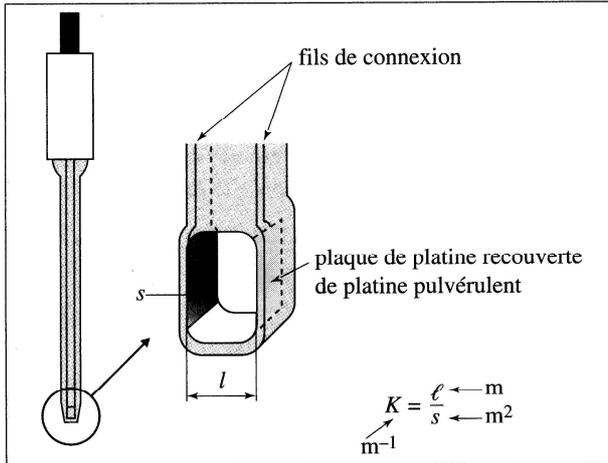
La conductivité de la solution est alors linéairement reliée aux concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans la solution. Sa mesure permet donc en principe d'atteindre ces concentrations. Lorsque la solution est le siège d'une réaction ionique, l'évolution de sa conductivité permet d'effectuer des dosages volumétriques, des études cinétiques.

## II. MESURES CONDUCTIMETRIQUES

Dans la pratique, on ne mesure pas directement la conductivité de la solution, mais la résistance d'un volume de la solution étudiée compris entre 2 électrodes parallèles constituant une cellule électrolytique (qui ne doit pas être confondue avec une électrode).

Cette mesure est effectuée au conductimètre qui est un **ohmmètre**. Il est alimenté en courant alternatif, afin que les mesures ne soient pas perturbées par des réactions d'électrolyse.

## 1. Cellule de mesure



Doc. 3. Schéma d'une cellule conductimétrique.

Les plaques servant d'électrodes sont en platine, recouvertes de noir de platine afin d'améliorer la conduction. Ces deux plaques, de surface  $S$  et distantes de  $l$ , délimitent un volume  $V$  de solution à étudier.

La **résistance** de la colonne d'électrolyte comprise entre les deux plaques est :  $R = \rho \cdot \frac{l}{S}$

Sa **conductance** :  $G = \frac{1}{R} = \sigma \cdot \frac{S}{l}$

\*  $\rho$  : **résistivité** de la solution (en  $\Omega \cdot m$  mais souvent exprimée en  $\Omega \cdot cm$ )

\*  $\sigma$  : **conductivité** de la solution (en  $S \cdot m^{-1}$  mais souvent exprimée en  $S \cdot cm^{-1}$ )

On désigne par constante de cellule  $K_{cell} = \frac{l}{S}$  (en  $m^{-1}$  mais en général exprimée en  $cm^{-1}$ ) :  $G = \frac{\sigma}{K_{cell}}$

## 2. Réalisation d'une mesure

Remarques importantes :

- la cellule ne doit jamais être à sec : elle est conservée dans un manchon contenant de l'eau distillée.
- avant toute mesure il est nécessaire de rincer la cellule à l'eau distillée.
- ne jamais toucher au noir de platine qui est très fragile.

Détermination de la constante de la cellule :

La constante  $K$  de la cellule, donnée par le constructeur, doit être déterminée avant toute utilisation car elle varie avec le vieillissement de la cellule.

Il suffit de mesurer la conductance d'une solution étalon. On choisit généralement une solution de chlorure de potassium de concentration connue dont la conductivité (ou la résistivité) est donnée dans des tables en fonction de la température.

$$K_{cell} = \sigma_{étalon} / G_{mesurée} = R_{mesurée} / \rho_{étalon}$$

**Remarque : cet étalonnage est nécessaire si l'on veut effectuer des mesures de conductivité mais inutile si l'on ne s'intéresse qu'aux variations de la conductivité de la solution.**

## 3. Application au suivi d'une réaction

Si au cours d'une réaction, la disparition des réactifs et la formation des produits s'accompagne d'une variation de la conductivité de la solution, on pourra suivre la réaction par conductimétrie. On pourra ainsi effectuer des dosages ou suivre la cinétique de réactions lentes.

*Domaine d'application de la méthode :* En principe tout type de réaction peut convenir : oxydo-réduction, réactions acido-basiques, réaction de complexation, réaction de précipitation.

*Limite d'utilisation de la méthode :* tous les ions présents en solution participent à sa conductivité. S'il y a une forte concentration en ions étrangers à la réaction suivie, la conductivité est élevée et ses variations relatives au cours du titrage seront faibles. Avec les appareils courants  $\sigma$  est mesurée avec une incertitude relative de l'ordre de 0,5%. Si les variations relatives dues au dosage sont du même ordre de grandeur, celui-ci devient impossible.