

Chapitre 3

Conductimétrie

1. Conductance

1.1. Solution électrolytique

Une **solution électrolytique** est une solution qui **conduit** le **courant** électrique. Les porteurs de charges sont des **ions** présents dans la solution : les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse.

1.2. Conductance

Les transports de charges des cations et des anions sont mesurés à l'aide d'un conductimètre constitué d'un capteur appelé **cellule conductimétrique** alimenté par un courant alternatif. Le volume V de la cellule conductimétrique est compris entre les parties immergées des plaques : $V = S \cdot L$

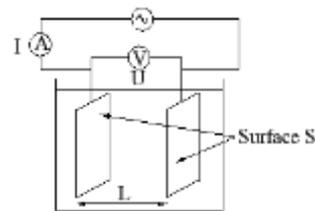


Schéma d'un conductimètre

- La **conductance** de la cellule conductimétrique est définie par la relation :

G : conductance en Siemens (S)

U : tension efficace en Volt (V)

I : intensité efficace du courant en Ampère (A)

$$G = \frac{I}{U}$$

- La conductance **G** est l'inverse de la **résistance R** de la cellule de conductimétrie. Plus G est élevée, plus la solution électrolytique conduit le courant électrique.

G : conductance en Siemens (S)

R : résistance en Ohm (Ω)

$$G = \frac{1}{R}$$

2. Conductivité

2.1. Définition

La **conductance G** est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$ appelé **facteur géométrique** de la cellule conductimétrique :

$$G = \sigma \frac{S}{L}$$

Le coefficient de proportionnalité σ correspond à la **conductivité** de la solution et s'exprime en $S \cdot m^{-1}$.

G : conductance en S

S : surface de la cellule en m^2

L : largeur entre les plaques en m

σ : conductivité en $S \cdot m^{-1}$

2.2. Influence de l'électrolyte

La conductivité σ d'une solution électrolytique dépend :

- de la **nature des ions** présents dans la solution ;
- de leurs **concentrations** ;
- de la **température** de la solution.

Contrairement à la conductance G , la conductivité σ ne dépend pas de la cellule conductimétrique utilisée.

2.3. Loi de Kohlrausch

Pour une température donnée, la **conductivité** d'une solution est la **somme des contributions** apportées par les **ions** présents :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

Loi de Kohlrausch

$[X_i]$: **concentration** de l'ion X_i en **mol.m⁻³**

σ : conductivité en **S.m⁻¹**

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion X_i en **S.m².mol⁻¹**

Exemple : solution aqueuse de chlorure de potassium de concentration c

$$\sigma = \lambda_{K^+} \cdot [K^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = (\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot c$$

Pour une solution suffisamment diluée ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L), la **conductivité** d'un électrolyte est **proportionnelle à sa concentration**.

3. Dosages :

Pour déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, on peut réaliser :

- un dosage par **étalonnage** (non destructif) qui repose sur des **mesures physiques**.
- un dosage par **titrage** (destructif) qui met en jeu une **transformation chimique**.

3.1. Dosage par étalonnage

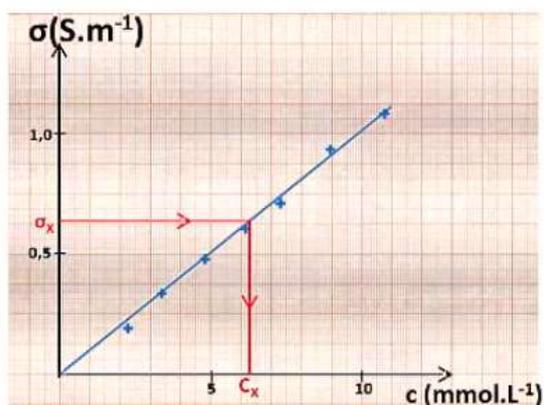
Un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration molaire C_x d'une espèce chimique en solution S_x en comparant une grandeur physique de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des **solutions étalons** S_i de concentrations molaires C_i connues.

La grandeur physique mesurée peut être l'**absorbance** A d'une solution colorée (programme de première STL SPCL) ou la **conductivité** σ d'une **solution ionique**.

3.1.1 Principe du dosage conductimétrique

Un dosage par étalonnage conductimétrique permet la détermination d'une concentration C_x d'un soluté ionique en solution aqueuse à partir d'une droite d'étalonnage. On mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductivité σ_i de plusieurs solutions contenant ce même soluté de concentrations C_i puis on trace la courbe $\sigma_i = f(C_i)$. On obtient une courbe dite « d'étalonnage ».

On mesure la valeur de l'absorbance σ_x de la solution S_x puis on la reporte sur le graphique. L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage correspond à la concentration C_x du soluté.



3.1.2 Remarques

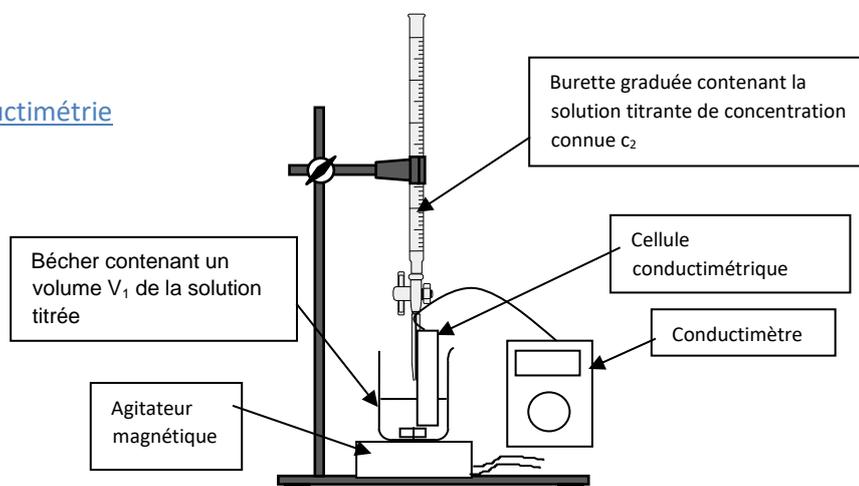
- La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine. Les grandeurs σ et C sont proportionnelles. Ce qui est en accord avec la loi de Kohlrausch pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ($c \leq 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.
- La concentration de la solution inconnue doit appartenir à la gamme de celles des solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, elle devra être diluée avant d'en mesurer la conductivité.

3.2 Dosage par titrage direct

3.2.1 Principe

L'objectif d'un dosage est de déterminer avec précision la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique. Lors d'un dosage par titrage direct, une transformation chimique se produit entre le **réactif titrant** de concentration connue et le **réactif titré** dont on cherche à déterminer la concentration. La réaction chimique support du titrage doit être **rapide, totale et unique**.

Dispositif pour un titrage avec suivi par conductimétrie



3.2.2 Équivalence d'un titrage

→ Définition :

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques.

→ Détermination de la concentration de l'espèce titrée :

Soit la réaction de titrage : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

Où A est le réactif titré et B le réactif titrant.

À l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs $n(A)$ et $n(B)$ mises en jeu est :

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$$

Les coefficients stœchiométriques, a et b d'une part et C_B , V_E , V_A , d'autre part, étant connus, on déduit de l'équation la valeur de C_A , concentration de la solution titrée.

$$\frac{C_A V_A}{a} = \frac{C_B V_E}{b}$$

3.2.3 Suivi par conductimétrie

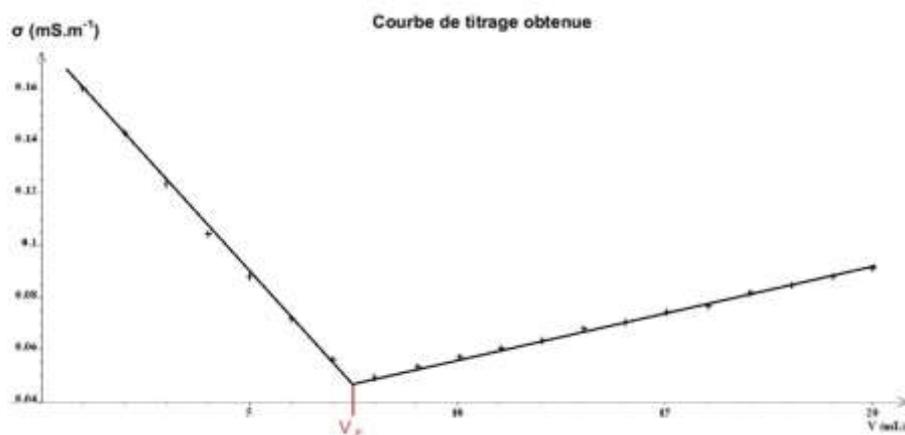
→ Détermination du volume équivalent, V_E :

Lorsque des ions interviennent dans la réaction de titrage, un suivi conductimétrique est possible.

On mesure la valeur de la conductivité de la solution σ pour chaque volume V de solution titrante versée (tous les 1 mL), puis on trace la courbe de dosage $\sigma = f(V)$.

Les deux portions du graphique peuvent être modélisées par deux droites dont le point d'intersection est le point équivalent E.

La valeur du volume équivalent V_E est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.

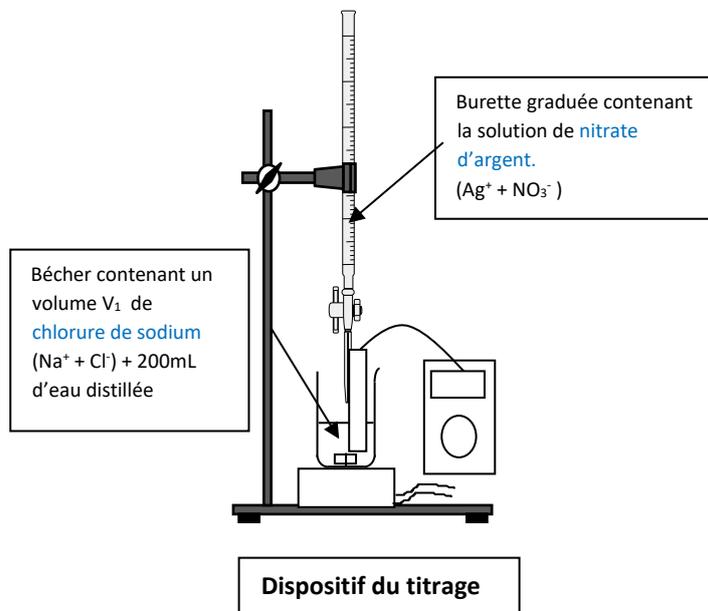
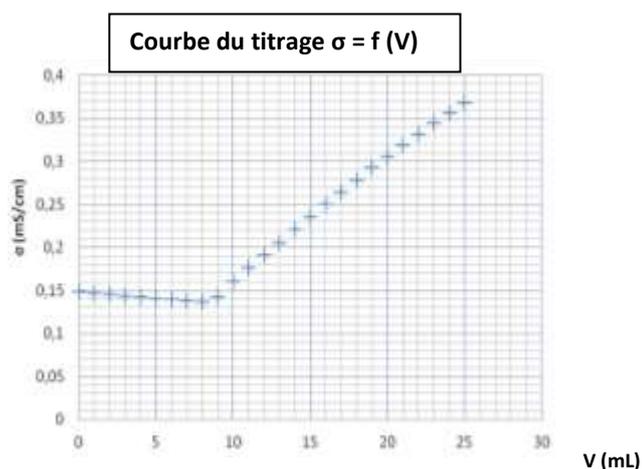


Courbe de titrage conductimétrique $\sigma = f(V)$

➔ **Interprétation qualitative de l'allure de la courbe de titrage**

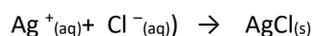
On s'intéresse au titrage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

L'ajout d'un **grand volume d'eau distillée** dans le bécher permet de **négliger les effets de la dilution** dus aux ajouts successifs de nitrate d'argent et donc l'obtention de droites sur le graphique.



Évolution de la conductivité σ en fonction du volume V de nitrate d'argent versé.

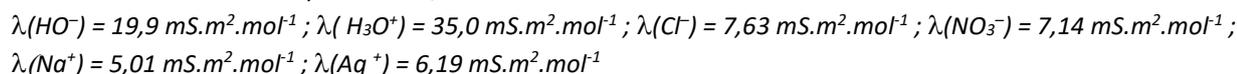
La réaction de précipitation est :



Afin d'expliciter l'évolution de la conductivité du mélange au cours du dosage, on établit le tableau suivant :

	Avant l'équivalence					Après l'équivalence					
Ions présents dans le bécher	H_3O^+	HO^-	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_3O^+	HO^-	Na^+	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
Evolution des quantités de matière	→	→	→	↘	↗	→	→	→	↗	↗	↗
Evolution de la conductivité de la solution	Or $\lambda(Cl^-) > \lambda(NO_3^-)$ donc la conductivité diminue					La conductivité augmente					

Conductivités molaires ioniques à 25 °C, dans l'eau :



Ces résultats sont en accord avec la courbe du dosage $\sigma = f(V)$. La conductivité du mélange diminue avant l'équivalence et augmente ensuite. La conductivité est minimale au point d'équivalence. Ainsi, le **changement de l'évolution de la conductivité** permet de repérer l'équivalence.