

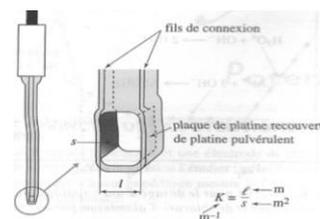
# Conductimétrie

Fiche n°

## I Aspect théorique

### 1 Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique ou cellule de mesure est constituée par deux plaques de platine platiné parallèles entre elles. Ces deux plaques ont même surface notée  $S$  et sont distantes d'une longueur notée  $l$ . Ces deux plaques peuvent être reliées, via des fils de connexion présents dans le tube de la sonde, à un montage électrique.



### 2 Dipôle « portion de solution électrolytique »

Ces plaques, lorsqu'elles sont plongées dans une solution délimitent une « portion de solution » de volume  $V$  ( $V = S \cdot l$ ). Cette portion joue le rôle d'un dipôle ohmique dans le circuit électrique, caractérisé par sa résistance  $R$  ou sa conductance  $G$  ( $R = 1/G$ ).

$G$  intervient dans deux relations.

### 3 Relation « côté circuit »

Elle traduit en vérité la définition de la conductance  $G$  : si le dipôle ohmique défini précédemment possède une tension  $U$  à ses bornes et est traversé par un courant algébrique  $I$  (convention récepteur),  $U$  et  $I$  sont liés par la relation :

$$U = R \cdot I \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} U : \text{tension aux bornes du dipôle en V} \\ I : \text{intensité en A} \end{array}$$

$R$  : résistance du conducteur ohmique en  $\Omega$  (ohms).

Ou  $U = (1/G) \cdot I$

soit encore  $I = G \cdot U$  avec  $G$  : conductance du conducteur ohmique en  $S$  (siemens) càd  $\Omega^{-1}$

Ainsi  $G = I / U$

C'est la relation « côté circuit ».

### 4 Relation « côté solution »

Le dipôle ohmique « portion de solution électrolytique » possède une conductance  $G$  qui peut être très bien déterminée.  $G$  dépend de :

- la structure de la cellule conductimétrique :  $G$  augmente quand  $S$  augmente et quand  $l$  diminue,
- la solution dans laquelle baigne la cellule via la nature des ions présents et leur concentration.

$G$  se met alors sous la forme :

$$G = \sigma / k \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} G : \text{conductance du dipôle en S} \\ \sigma : \text{conductivité de la solution en S.m}^{-1} \\ k : \text{constante de cellule en m}^{-1}. \end{array}$$

$k$ , appelée constante de cellule, traduit l'influence de la cellule sur  $G$  en faisant intervenir la surface des plaques et leur distance.

$$k = l / S \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} k : \text{constante de cellule en m}^{-1} \\ l : \text{distance entre les plaques en m} \\ S : \text{surface des plaques en m}^2. \end{array}$$

$\sigma$ , appelée conductivité de la solution traduit l'influence de la solution sur  $G$  en faisant intervenir la nature des ions présents et leurs concentrations.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n (\lambda_i \cdot c_i) = \lambda_1 \cdot c_1 + \lambda_2 \cdot c_2 + \lambda_3 \cdot c_3 + \dots + \lambda_n \cdot c_n$$

$$\text{avec} \quad \begin{array}{l} \sigma : \text{conductivité de la solution en S.m}^{-1} \\ \lambda_i : \text{conductivité ionique molaire de l'ion « n}^{\circ}i \text{ » en S. m}^2.\text{mol}^{-1} \\ c_i : \text{concentration molaire de l'ion « n}^{\circ}i \text{ » en mol.m}^{-3} \end{array}$$

Les conductivités molaires ioniques sont tabulées sous forme de « conductivités molaires ioniques limite » notées  $\lambda_i^{\circ}$ . Au niveau Terminale, ces deux grandeurs peuvent être confondues. Pour les valeurs, voir les pages de couverture du livre Elles dépendent en outre de la température.

**Attention ! Pour le calcul de  $\sigma$ , ne pas oublier les ions spectateurs. Et utiliser les bonnes unités !**

$$\text{Ainsi} \quad G = (\lambda_1 \cdot c_1 + \lambda_2 \cdot c_2 + \lambda_3 \cdot c_3 + \dots + \lambda_n \cdot c_n) \cdot \frac{S}{l}$$

C'est la relation « côté solution »

## II Aspect pratique

### 1 Soin apporté à la sonde de conductimétrie

La sonde est très fragile et très coûteuse. Il convient de la manipuler avec le plus grand soin.

Entre chaque mesure, il faut la rincer avec la pissette d'eau distillée, l'essuyer très délicatement en ne touchant pas aux plaques, et, si possible, la rincer à nouveau dans un petit pilulier de la nouvelle solution à étudier.

Lors de la lecture de la mesure, il faut arrêter toute agitation qui pourrait perturber le déplacement des ions entre les parois de la cellule et donc qui pourrait fausser la valeur du courant enregistrée.

### 2 Utilisation d'un montage traditionnel

En insérant un ampèremètre en série avec la cellule dans le circuit ainsi qu'un voltmètre en dérivation selon le schéma suivant, on peut calculer  $G$  à partir de la relation « côté circuit »



### 3 Utilisation d'un conductimètre

Le conductimètre est un ohmmètre : il enregistre automatiquement la valeur de  $U$ , la valeur de  $I$ , en déduit  $R$  ou plutôt  $G$  avec la relation « côté circuit » et affiche directement la valeur de  $\sigma$ . Pour cela, il doit connaître la valeur de la constante de cellule  $k$  qui varie légèrement d'une cellule à l'autre. Il la détermine et l'enregistre lors de l'étalonnage. Ce dernier s'effectue avant toute mesure en utilisant une solution de chlorure de sodium de conductivité connue, et en spécifiant la température de travail (voir mode d'emploi).

## III Utilisation de la conductimétrie

### 1 Avancement d'une réaction, suivi cinétique

Cela nécessite l'apparition et/ou la disparition d'espèces ioniques au cours de la réaction.

Exemple : On considère la réaction suivante :  $\text{PbI}_2(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$

On note  $V$  le volume total de solution

état	Avancement (mol)			
EI	$x_i=0$	$n_i(\text{PbI}_2)$	$n_i(\text{Pb}^{2+})$	$n_i(\text{I}^{-})$
E inter	$x$			
EF	$x_f$			

Trouver  $x$  connaissant  $\sigma$  :

Trouver  $x$  connaissant  $G$

Trouver  $[\text{I}^{-}]$  connaissant  $G$

Connaissant la valeur de  $x$  à plusieurs temps différents, on peut alors faire une étude cinétique de la réaction.

### 2 Titrage

Lors d'un titrage, si celui-ci s'y approprie bien, la variation de la conductance en fonction du volume de solution titrante ajouté peut fortement varier au moment de l'équivalence et présenter un changement de pente (il peut par exemple y avoir diminution de  $G$  (ou  $\sigma$ ) avant l'équivalence puis augmentation après l'équivalence). L'intersection des droites asymptotes permet de trouver le volume équivalent avec beaucoup de précision. La comparaison des valeurs de  $\lambda$  permet de justifier les changements de pente (voir exercice d'application).