
TP N° 4 - Dosage par étalonnage : méthode conductimétrique
3^{ème} année Licence - Chimie analytique

1. Rappels théoriques

Le but de ce TP est double, d'une part, il vise à appréhender le principe de la conductimétrie et d'autre part, établir une courbe d'étalonnage à partir de cette technique. Nous commencerons dans un premier temps, par rappeler quelques notions théoriques indispensables afin d'appréhender le principe de la conductimétrie. D'après le théorème de *Gauss* et pour une distribution de charge surfacique $\sigma(r)$, le flux du champ électrique \vec{E} à travers un élément de surface $dS \vec{n}$ est donnée par :

$$\int_S \vec{E} \times d\vec{S} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad \text{Avec} \quad Q = \int_S \sigma(r) dS \quad (1)$$

Pour une densité de charge surfacique constante :

$$Q = \sigma S \quad (2)$$

$$\int_S \vec{E} \times d\vec{S} = E S \quad (3)$$

En substituant (2) et (3) dans (1) on aura :

$$E S = \frac{\sigma S}{\epsilon_0} \implies E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (4)$$

Ainsi,

$$\vec{E} = \begin{cases} \vec{E}_x = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_x \\ \vec{E}_y = 0 \vec{u}_y \\ \vec{E}_z = 0 \vec{u}_z \end{cases} \quad (5)$$

Pour un milieu ayant une permittivité ϵ_r , on obtient :

$$\vec{E}_x = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \vec{u}_x \quad (6)$$

Les lignes de champ électrique sont perpendiculaires (voir la figure ci-dessous) aux surfaces des plaques. Les quantités d'électricité présentes sur les deux plaques sont égales en valeur absolue : $Q_A = -Q_B$.

Dans un électrolyte, la conduction du courant électrique est assurée par la mobilité des ions. Ces derniers résultant de la dissolution de sels, acides et bases. Lorsque ces ions sont placés dans une région où règne un champ électrique \vec{E} , ils seront soumis à une force électrique \vec{F}_e , de type *colombienne*. L'effet de cette force se manifeste par le déplacement de ces porteurs de charge. Plus la solution contient d'ions, mieux elle conduit le courant. La différence de potentiel entre les deux plaques est égale à la circulation du champ électrique le long d'une ligne (de longueur l) rectiligne partant de la borne A vers la borne B . Ceci se traduit par l'écriture :

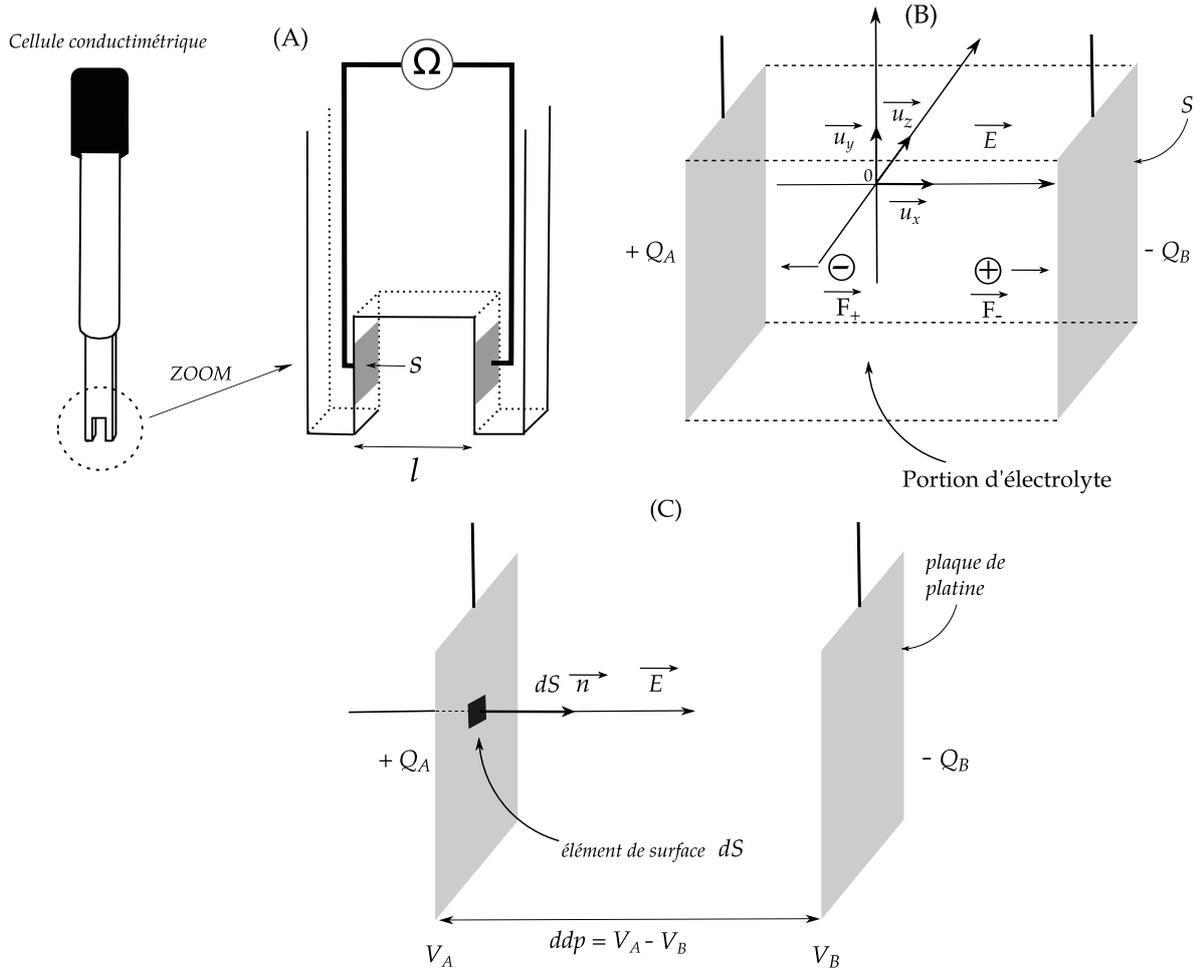


FIGURE 1: Mesure conductimétrique. (A) cellule conductimétrique (B) déplacement des espèces ionique dans une région où règne \vec{E} (C) flux de \vec{E} à travers l'élément de surface dS

$$ddp = V_A - V_B = \int_A^B \vec{E} d\vec{l} \quad (7)$$

Comme le champ est uniforme et son intensité est constante, on aura :

$$ddp = V_A - V_B = \int_A^B \vec{E} d\vec{l} = E \int_A^B d\vec{l} = E l \implies E = \frac{V_A - V_B}{l} \quad (8)$$

À une température donnée, le rapport entre la différence de potentiel ($V_A - V_B$) et l'intensité de courant circulant entre les deux plaques de platine est constant.

$$\frac{ddp}{I} = R \quad \text{c'est la loi d'Ohm} \quad (9)$$

La **résistance** R (en Ohm) de la solution s'écrit comme :

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (10)$$

Avec, S (en m^2) est la surface des électrodes (plaques) et l (en m) est la distance entre les deux électrodes. La grandeur ρ (en Ωm) représente la **résistivité** de la solution. La

conductivité (en $\Omega^{-1} m^{-1}$ ou en $S m^{-1}$) étant l'inverse de la **résistivité**.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

La **conductance** est donnée par :

$$G = \frac{1}{R} \implies G = \frac{S}{l\rho} \quad (12)$$

L'inconvénient à travailler avec la **conductance**, tient à sa dépendance des caractéristiques géométriques de la cellule, contrairement à la **conductivité**. En réarrangeant les équations (10), (11) et (12) on aura :

$$\sigma = \frac{l}{S} \times G \implies \sigma = kG \quad (13)$$

Avec, k est la **constante de cellule** du conductimètre. La cellule de mesure est constituée de deux plaques de platine platiné (cela veut dire que les plaques sont recouvertes d'une poudre de platine finement divisée). À partir de cette relation on comprend que plus la surface des électrodes est grande plus la quantité d'ions, volume ($S \times l$) délimité par les deux électrodes, est grande. Le résultat serait un accroissement de la quantité d'électricité déplacée engendrant ainsi une augmentation de G . Par ailleurs, plus la distance l entre les deux électrodes est grande, moins le champ électrique ressenti par les ions est intense : les ions vont se déplacer plus lentement engendrant une diminution de la conductance.

1.1 Conductivité molaire ionique

Sous l'effet d'un champ électrique, les ions se déplacent plus au moins facilement. Cette mobilité dépend, entre autre, de la taille de l'ion, de sa charge, de la température et du solvant utilisé. La **conductivité** de la solution s'écrit comme une somme des **conductivités** de chaque espèce ionique, soit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n |z_i| \times \lambda_i \times c_i \quad (14)$$

C'est la loi de *Kohlrausch*. La **conductivité molaire ionique**, λ_i ($S m^2/mol$) varie avec la température, le solvant considéré et la concentration de l'espèce ionique. Cela rend très difficile d'exploiter les résultats de la mesure. Toutefois, en travaillant avec des solutions diluées, λ_i est supposée peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie.

$$\lambda_i^0 = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i \implies \sigma \approx \sum_{i=1}^n |z_i| \times \lambda_i^0 \times c_i \quad (15)$$

Avec, λ_i^0 est la **conductivité molaire ionique à dilution infinie** de l'espèce ionique. Les valeurs de λ_i^0 sont tabulées. Le principe de base de la mesure de la **conductivité** consiste à imposer une tension constante (*Volt*, au moyen d'un courant alternatif) aux bornes des deux plaques. Ensuite, le conductimètre mesure les variations de l'intensité du courant électrique (Ampère) circulant entre les deux plaques et calcule ainsi la **conductivité**.

La plaque chargée positivement exerce une force sur l'anion égale à : $\vec{F}_+ = -Z|e| \times E \vec{u}_x$. De la même façon, la plaque chargée négativement exerce une force sur le cation égale à : $\vec{F}_- = Z|e| \times E \vec{u}_x$.

1.2 Coefficient de Température (α)

La **conductivité** est également une fonction de la température. Le conductimètre indique une mesure de la **conductivité** ramenée à la température de référence, généralement $T_0 = (25 \pm 0.1) C^\circ$ ou $T_0 = (20 \pm 0.1) C^\circ$. Le **coefficient de température** α traduit la variation d'une propriété physique (la conductivité d'un électrolyte dans notre cas) quand la température augmente de $1 C^\circ$. Il est donné par l'équation :

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) \times (1 + \alpha \Delta T) \quad \text{Avec} \quad \Delta T = T - T_0 \quad (16)$$

Le coefficient α a la dimension de l'inverse de la température. Le **coefficient de température** est obtenu expérimentalement à partir de deux mesures de **conductivité**.

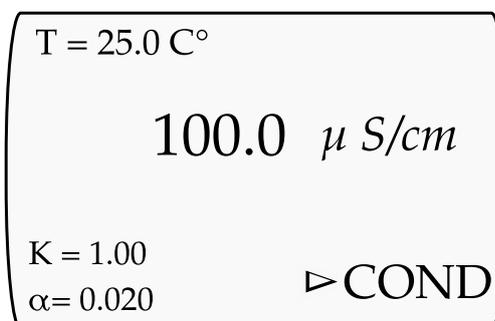
2. Protocole expérimental

2.1 Fonctions du conductimètre

Dans ce TP, nous allons nous servir d'un conductimètre de type *DDSJ - 308A Conductivity Meter* fonctionnant à une température de référence $T_0 = (25 \pm 0.1) C^\circ$. Il s'agit d'un instrument numérique muni d'un afficheur digital et d'un clavier. Il permet des mesures de conductivité allant de 0 à $199.9 \times 10^3 \mu S/cm$. Cette gamme est divisée en six plages de mesure qui sont : $(0 \sim 1.999 \mu S/cm)$, $(2.00 \sim 19.99 \mu S/cm)$, $(20.0 \sim 199.9 \mu S/cm)$, $(200 \sim 1999 \mu S/cm)$, $(2.00 \sim 19.99 mS/cm)$ et $(20.0 \sim 199.9 mS/cm)$, avec $k = 10$). Ce conductimètre peut fonctionner avec une gamme de température $T = (-5.0 \sim 105.0) C^\circ$. Les touches ON/OFF permettent d'allumer ou d'éteindre le conductimètre. Cet instrument dispose de trois modes de mesure qui sont COND (pour la conductivité, $\mu S/cm$), STD (Solides Dissous Totaux, mg/L) et SALT (pour la salinité, sans unité). On peut ainsi basculer d'un mode de mesure à un autre au moyen de la touche MODE. Les touches PRINT1 et PRINT2 permettent respectivement l'impression de la mesure en cours et celle sauvegardée. La touche WIEW affiche le résultat sauvegardé par l'instrument. La touche SAVE sauvegarde le mesure en cours. Ce conductimètre peut sauvegarder jusqu'à 50 données expérimentales. Les touches CONST et COEF permettent d'ajuster respectivement la **constante de cellule** et le **coefficient de température**. La touche ENTER quand à elle permet de confirmer les paramètres actualisés. La touche STD ajuste le facteur de conversion entre le mode **conductivité** et le mode *Taux du solide dissous*, selon $TDS(mg/L) = CONV FACTOR \times \sigma_{25}$. La touche DEL efface la mesure sauvegardée. La touche CANCEL annule l'opération an cours. Le bouton HOLD permet de garder la valeur mesurée affichée sur l'écran, ceci afin de lire et d'enregistrer la donnée expérimentale. Pour revenir au mode mesure, appuyez une deuxième fois sur HOLD ou bien sur les boutons CANCEL ou MODE. Les touches Δ et ∇ quant à elles ajustent la valeur des paramètres en cours de modification. Par ailleurs, les mesures effectuées par le biais de ce conductimètre sont optimales pour les conditions : $T = (5 \sim 35) C^\circ$ et une humidité relative $\leq 85\%$. La résolution de l'instrument est de $0.14 \mu S/cm$. Les mesures sont précises à $\pm 0.5\% + 1 \text{ digit}$ (une unité sur le dernier chiffre) de la valeur affichée. Les valeurs des **constantes de cellule** sont données avec $k \pm 2\%$.

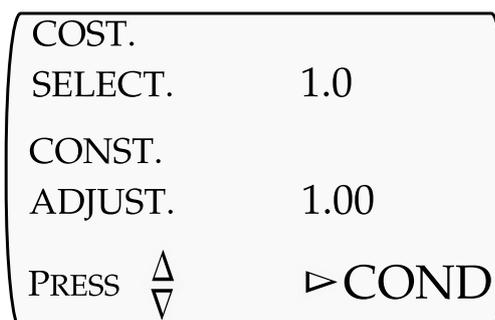
Mise en marche

D'abord mettez sous tension le conductimètre, appuyez sur le bouton **ON**. Ensuite appuyez sur le bouton **MODE** afin de sélectionner la **conductivité** (icône **COND**). Dans ce cas l'instrument affiche :



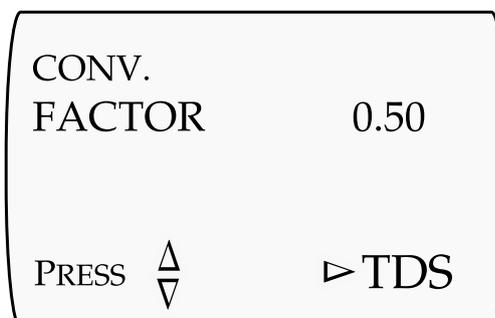
T = 25.0 C°
100.0 $\mu S/cm$
K = 1.00
 $\alpha = 0.020$ ▷ COND

Par défaut le conductimètre indique une **constante de cellule** $k = 1.00$ et un **coefficient de température** $\alpha = 2\%$. La température de référence affichée est $T_0 = (25 \pm 0.1) C^\circ$. En appuyant sur le bouton **CONS**, l'instrument affiche :



COST.
SELECT. 1.0
CONST.
ADJUST. 1.00
PRESS Δ / ∇ ▷ COND

On peut soit sélectionner une **constante de cellule** $k = (0.01 ; 0.1 ; 1.0 ; 5.0$ et 10) en activant l'icône **CONST. SELECT.** ou bien ajuster la valeur de la constante au moyen de l'icône **CONST. ADJUST.** Une fois le choix est fait, appuyez sur la touche **ENTER** pour confirmer la nouvelle valeur. Par ailleurs, afin de modifier le facteur de conversion **TDS - conductivité**, mettez le conductimètre en mode **TDS** ensuite appuyez sur le bouton **CONST.** On aura l'affichage suivant :

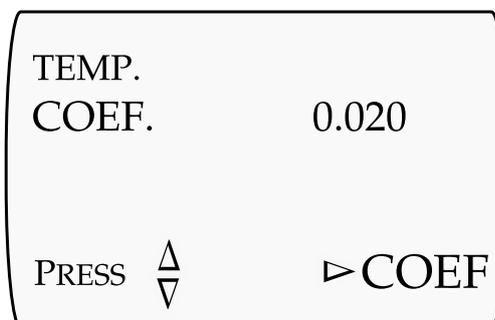


CONV.
FACTOR 0.50
PRESS Δ / ∇ ▷ TDS

Déplacer le curseur sur l'icône **CONV. FACTOR**, ensuite ajuster ce facteur à l'aide des touches Δ et ∇ . Appuyez sur le bouton **ENTER** pour confirmer la valeur du paramètre.

Ajustement du coefficient de température

Mettez vous soit en mode COND ou bien en TDS. Appuyez sur le bouton COEF, ce qui renvoi l'affichage suivant :



Déplacer le curseur sur l'icône TEMP. COEF., ajuster sa valeur avec les touches Δ et ∇ . Appuyez sur le bouton ENTER afin de confirmer la nouvelle valeur.

2.2 Étalonage du conductimètre

Notons que pour chaque gamme de conductivité correspond un coefficient de cellule optimal. Ces derniers sont résumés dans le tableau suivant

Conductivité ($\mu S/cm$)	résistivité (Ωcm)	Const. de cellule (cm^{-1}) recommandée
0.05 à 2	$20 \cdot 10^6$ à $5 \cdot 10^5$	0.01 ou 0.1
2 à 200	$5 \cdot 10^5$ à $5 \cdot 10^3$	0.1 ou 1.0
200 à 2000	$5 \cdot 10^3$ à 500	1.0
2000 à 20000	500 à 50	1.0 ou 10
20000 à $2 \cdot 10^5$	50 à 5	10

L'usure et les salissures diminuent la fiabilité de la cellule et introduisent par conséquent des erreurs de mesure, d'où la nécessité d'un étalonnage. Étalonner un conductimètre revient donc à déterminer expérimentalement la constante de cellule k . On utilise pour cela une solution de chlorure de potassium de conductivité connue.

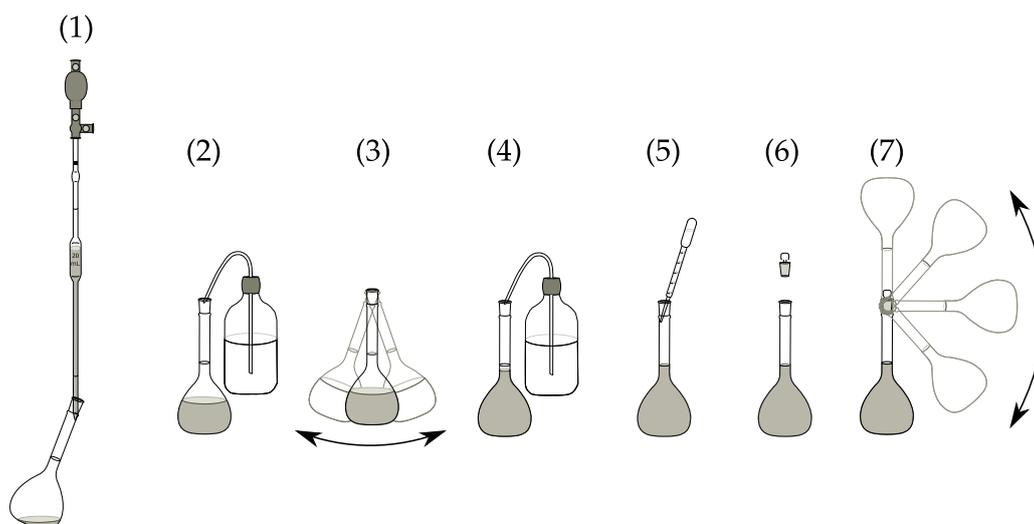
Concentration de KCl (mol/L)	Conductivité ($\mu S/cm$) à $(25 \pm 0.1) C^\circ$
0.001	146.6
0.01	1408.3
0.1	12852
1	111310

Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule à l'eau distillée et de l'essuyer extérieurement avec du papier absorbant. **Il est fortement déconseillé de toucher les plaques de platine au risque d'altérer le noir de platine.** Immerger la cellule conductimétrique dans une solution de KCl de conductivité connue (donnée dans le manuel d'utilisation, voir le tableau ci-dessus). Placer la cellule conductimétrique au milieu du récipient afin d'éviter la distorsion des lignes de champ près des parois. Éliminez toutes

les bulles d'air piégées entre les plaques en tapotant sur l'électrode ou en l'agitant. Une fois la valeur de la **conductivité** affichée est stabilisée, ajuster la à celle de l'étalon considéré en modifiant la valeur de la **constante de cellule**. N'oublier pas de mesurer la température. À la fin de la mesure, retirer la cellule de la solution, puis rincer la à l'eau distillée. N'oublier pas de remettre son capuchon.

2.3 Courbe d'étalonnage

Débuter systématiquement les mesures conductimétriques avec les solutions les moins concentrées. Ceci dans le but de minimiser les erreurs éventuelles générées suite à un mauvais rinçage de la cellule conductimétrique. Rincer cette dernière à l'eau distillée et sécher la extérieurement, après chaque mesure. En dehors des mesures, la cellule conductimétrique doit être immergée dans un bécher contenant de l'eau distillée. N'oubliez pas de noter la température ambiante. On dispose d'une solution mère (S_0) de $NaCl$ de concentration $C_0 = 10^{-2} mol/L$, préparer des solutions filles de concentrations comprises dans la gamme 10^{-3} à $10^{-2} mol/L$ et ayant un volume $V = 50 mL$.



Compléter le tableau suivant :

solutions filles	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
$C_i (mol/L)$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
$V_0 (mL)$ de S_0								
$\sigma \pm 0.5\% (mS/cm)$								

3. Compte-rendu de TP

Titre du TP		
Nom	Prénom	Groupe

1. Pour quelles raisons les mesures de conductivité sont fortement dépendantes de la température ?
2. Proposer une démarche expérimentale permettant de calculer le coefficient de température, noté α .
3. Que signifie un coefficient de température négatif ?
4. Tracer les données expérimentales et la droite d'étalonnage $\sigma = f(C)$.
5. Comparer la valeur de la pente de la droite aux valeurs suivantes : $\lambda(Na^+) = 5.01 \text{ mS m}^2/\text{mol}$ et $\lambda(Cl^-) = 7.63 \text{ mS m}^2/\text{mol}$.
6. Quel est l'intérêt d'établir une courbe d'étalonnage ? Donner un exemple de son utilisation.
7. Quel est l'intérêt d'utiliser un courant alternatif dans les mesures conductimétriques ?
8. Pourquoi les plaques de platine sont recouvertes d'une poudre de platine finement divisée ?