

CONDUCTIMETRIE

-

CAPTEUR DE CONCENTRATION

1. Résistance d'une solution ionique

Vous devez maintenant l'avoir compris : il est impropre de parler de la résistance d'une solution ionique.

La résistance mesurée dans l'expérience qui vous était suggérée est en fait la résistance non pas de la solution ionique en générale, mais de la **portion de solution comprise entre les deux électrodes** partiellement immergées.

Les électrodes ayant une forme rectangulaire, on mesure donc la résistance d'un conducteur ohmique de forme parallépipédique rectangle (un pavé) constitué du matériau conducteur qu'est la solution ionique.

Nous avons eu l'occasion de rappeler récemment **que la résistance d'un conducteur ohmique dépend** :

- **Du matériau utilisé** : il est donc normal de mesurer des résistances différentes en utilisant deux solutions différentes.

- **De la longueur du conducteur ohmique** : il est donc normal d'observer que la résistance augmente quand on éloigne les électrodes l'une de l'autre.

- **De la section (la « largeur ») du conducteur ohmique** : il est donc normal d'observer que la résistance diminue quand on augmente la surface immergée des électrodes.

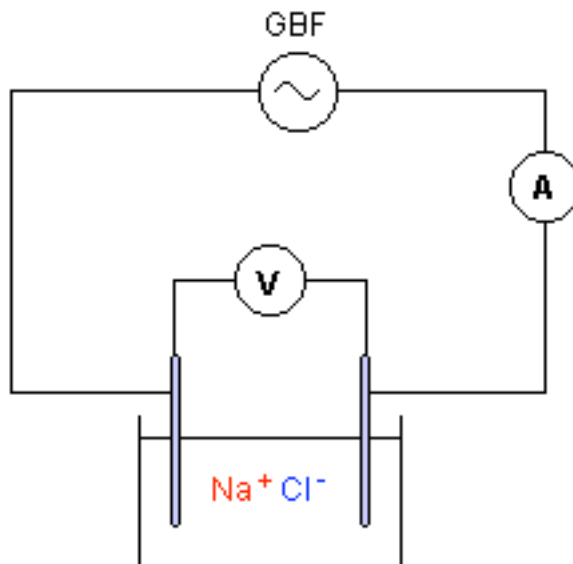
Les solutions ioniques sont des matériaux conducteurs car elles contiennent des porteurs de charges libres de se déplacer dans le milieu : les ions.

On imagine donc facilement que le milieu conduit d'autant mieux le courant électrique que la densité de porteurs de charges est

élevée.

Dans le cas d'une solution ionique, le courant est donc d'autant mieux conduit que la **concentration molaire** des ions est grande.

En fait les **sondes de conductimétrie** fonctionnent selon le principe illustré par le schéma suivant :



Une **tension alternative** est imposée aux bornes des électrodes.

On effectue simultanément une mesure de la **tension** entre les électrodes et de l'**intensité** du courant qui circule.

On peut alors en déduire la **résistance** de la portion de solution comprise entre les électrodes par une simple application de la **loi d'Ohm** : $R = U / I$

Ce calcul est directement effectué par l'ordinateur ou un appareil électronique spécialisé qui donne directement la mesure attendue.

Les deux électrodes sont alimentées en alternatif car l'application d'une tension continue pourrait provoquer une **électrolyse**, c'est à dire une réaction chimique déclenchée par le passage d'un courant électrique dans une solution ionique.

En fait, en conductimétrie, on mesure plutôt la **conductance** que la résistance.

La conductance G est égale à **l'inverse de la résistance**.

Plus la résistance est grande et plus la conductance est faible, et vice-versa.

Plus une conductance est grande et plus le conducteur testé est un bon conducteur.

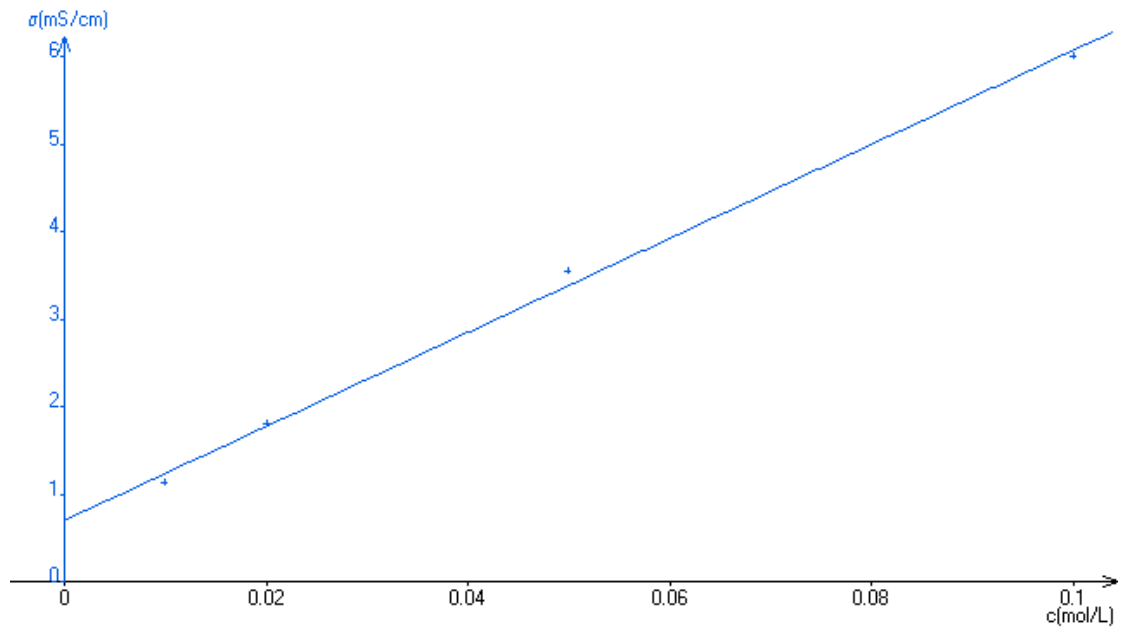
La conductance d'un conducteur ohmique se mesure en **Siemens** (S). En fait, de nombreux appareils ne donnent pas une mesure de la conductance, qui dépend de la géométrie des électrodes, mais de la **conductivité** qui est une grandeur associée non plus au conducteur ohmique mais au matériau dont il est constitué.

Une conductivité se mesure en S/m (éventuellement en mS/cm).

2. **Etalonnage**

Des solutions de sulfate de cuivre à différentes concentrations sont mises à votre disposition.

Les mesures de conductivité effectuées pour chacune de ces solutions permettent d'obtenir le graphe suivant :



Cette droite est appelée **droite d'étalonnage**

On peut en effectuer une **modélisation**:

$$s(c) = a \cdot c + b$$

Ecart relatif $s(c) = 2.8 \%$

Ecart quad. $s = 142.9 \cdot 10^{-3} \text{ mS/cm}$

Coeff. corrélation = 0.99856

$a = 53.7 \pm 8.7$

$b = 699 \pm 500 \cdot 10^{-3} \text{ dS/m}$

Pour déterminer la concentration d'une **solution inconnue** de sulfate de cuivre, vous commencez par effectuer une mesure de sa conductivité. Puis vous disposez alors de 2 méthodes :

- une **méthode graphique** : vous repérez sur le graphe précédent le point dont l'ordonnée est égale à la conductivité mesurée. Il ne vous reste alors plus qu'à lire en abscisse la concentration de la solution.
- une **méthode calculatoire** en utilisant la modélisation de la page précédente.

La solution inconnue qui vous a été fournie durant la séance avait une concentration d'environ $8 \cdot 10^{-3}$ Mol/L.

3. Suivi d'une transformation chimique

Vous retrouverez en 1^{ère} S la technique expérimentale mise en œuvre dans cette partie : il s'agit de la technique des **dosages**.

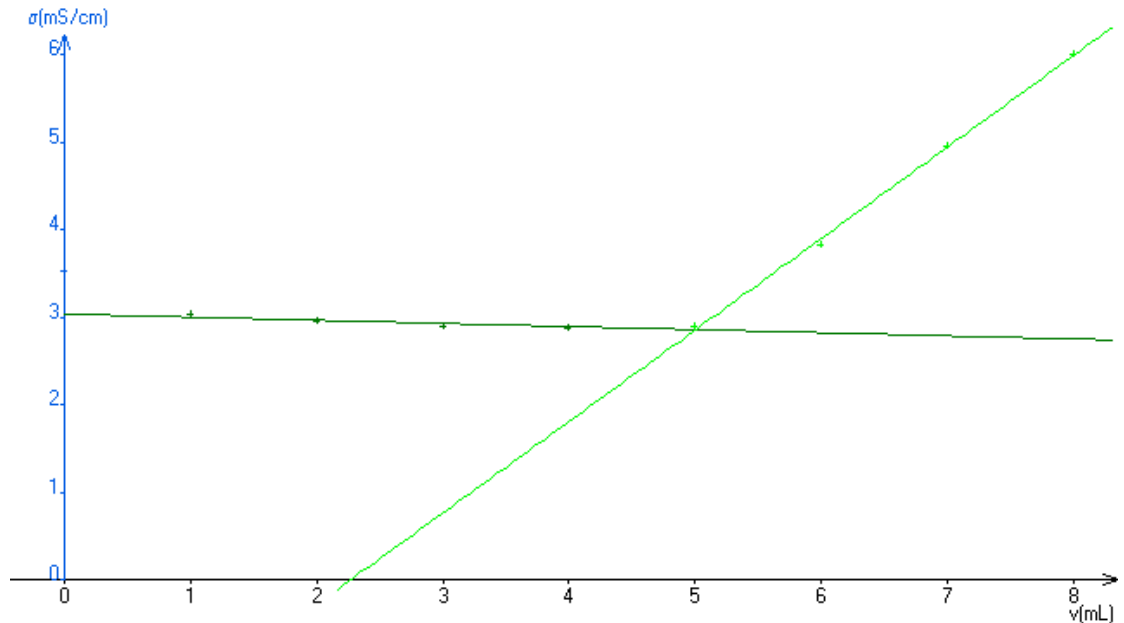
Au fur et à mesure que vous versez la solution d'hydroxyde de sodium dans la solution de sulfate de cuivre on observe la formation d'un précipité bleu.

Cette formation est liée à la transformation chimique modélisée par la réaction suivante :



On verse la solution d'hydroxyde de sodium mL par mL, et à chaque mL versé on mesure la conductivité de la solution.

On obtient le graphe suivant :



Dans un premier temps on observe **une légère décroissance** de la conductivité puis, à partir d'un volume versé d'environ 5mL on observe une **nette croissance**.

Ces variations s'expliquent facilement à la lumière de la transformation chimique qui a lieu.

Si dans un premier temps **la conductivité décroît**, c'est parce qu'il y a une diminution de la concentration des ions cuivre en solution qui réagissent avec les ions hydroxydes pour former un solide non conducteur.

Puis une fois que tous les ions cuivre présents en solution ont réagi, les ions hydroxydes versés en solution ne réagissent plus. Ils s'accumulent donc et comme leur concentration augmente **la conductivité augmente** également.

L'augmentation est beaucoup plus rapide que la diminution. Cela s'explique par deux facteurs.

Tout d'abord il y a deux ions hydroxydes qui réagissent pour un seul ion cuivre. Les ions hydroxydes s'accumulent donc deux fois plus vite que ne disparaissent les ions cuivre.

Mais cet argument est contestable dans la mesure où les ions hydroxydes n'apportent qu'une charge négative, alors que la disparition d'un ion cuivre revient à la disparition de deux charges positives.

Il apparaît donc clairement que les ions hydroxydes sont intrinsèquement **de meilleurs porteurs d'électricité** que les ions cuivre (ils sont plus mobiles en solution).

Le point anguleux correspond à l'instant où l'on a versé exactement la quantité d'ions hydroxydes qui était nécessaire pour faire réagir tous les ions cuivre présent en solution.
A cet instant-là on est donc dans les **conditions stoechiométriques**.