

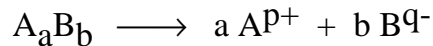
Conductimétrie

Etude théorique de la conductimétrie

A) quelques notions de base

Soit un électrolyte, c'est à dire un produit qui se dissocie en ions, partiellement (électrolyte dit faible) ou totalement (électrolyte dit fort), en solution aqueuse.

Nous avons un équilibre du genre :



Caractérisé par un taux d'ionisation x , avec : $n = a \cdot p = b \cdot q$ (neutralité électrique).

Soit une tranche d'électrolyte de surface s et de longueur L , soumise à un champ électrique \mathbf{E} (Les vecteurs seront écrits en caractères **gras**, sans flèche). En présence de ce champ, les anions et les cations acquièrent une vitesse :

$$\mathbf{v}_+ = u_+ \mathbf{E} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_- = -u_- \mathbf{E}$$

où u est la mobilité de l'ion (les mobilités sont données dans des tables).

Notons que la vitesse est proportionnelle à \mathbf{E} , car il s'agit là d'une vitesse limite, résultante de l'antagonisme viscosité / force électrostatique.

Le vecteur densité de courant (\mathbf{j}) est tel que : $\mathbf{j} = \sum \rho \mathbf{v}$, où ρ est la densité de charge de l'espèce considérée.

Si C est la concentration totale en électrolyte de la solution, x étant le taux d'ionisation, la concentration en électrolyte ionisé est $x C$. Il vient:

$$\rho = n C x F$$

F étant le faraday, charge d'une mole de particule élémentaire : 96495 C/mol.

En tenant compte du signe des charges, nous avons:

$$\mathbf{j} = n C x F (u_- + u_+) \mathbf{E}$$

or la loi d'Ohm s'écrit localement :

$$\mathbf{j} = \Gamma \mathbf{E}$$

Γ étant la conductivité du milieu.

Ainsi:

$$\Gamma = n C x F (u_+ + u_-) \quad (1)$$

La conductance de la tranche d'électrolyte étant :

$$G = \Gamma s/l \quad (2)$$

On définit en outre la conductivité équivalente, Λ (notée Λ), ramenée à une mole de charge positive et/ou {et si l'on parle de celle d'un sel (AgCl par exemple), ou si l'on parle de celle d'un ion (NO_3^- par exemple) } une mole de charge négative par unité de volume:

$$\Lambda = \Gamma / nC \quad (3)$$

Remarque

La conductivité étant une grandeur additive, les Λ le sont également.

On appelle Λ° (Λ°) la conductivité équivalente limite quand C tend vers zéro. Les tables de conductivité donnent les Λ° .

Si les mobilités ($u_{+,-}$) sont considérées comme constantes, alors, de (1) et de (3) il vient : $x = \Lambda/\Lambda^\circ$ car x tend vers 1 quand C tend vers 0 (loi de dilution d'Oswald). En pratique ceci est valable pour $C < 0.01$ mol/l. Au delà, il faut considérer que les mobilités dépendent des concentrations.

En fait, la loi expérimentale de Kohlrausch, dit que la conductivité équivalente Λ d'un corps varie linéairement (et assez peu) avec la racine carrée de sa concentration: $\Lambda = \Lambda^\circ - Cte*(C)^{1/2}$. Cette loi est en général vérifiée pour des concentrations inférieures à 0.01 mol/l.

En général, on constate que si on attribue la valeur 5 au Λ° de H_3O^+ , celle de l'ion OH^- est de 3 et que tous autres ions ont alors un Λ° proche de 1.

B L'appareil de mesure

On le nomme conductimètre. Il mesure la conductance ou la résistance d'une tranche d'électrolyte, de largeur l et de section s .

Nous avons donc :

$$G = \Gamma * k .$$

Le rapport k dépend de la géométrie de l'électrode (il est en théorie égal à s/l cf (2)) mais aussi de son état de surface. Il est déterminé en mesurant la conductance d'une tranche d'électrolyte de conductivité bien connue à toute température : KCl .

$k = \text{Conductance de la solution de KCl} / \text{Conductivité de cette solution}$

La notice de l'appareil donne la conductivité de KCl (en général à 0,1 mol L^{-1}) à différentes températures.

Le Heito MPC 350 affiche les conductivités en « S/cm » et non en S/m.

Ouvrez la notice page 22 et suivez ses instructions pour être en affichage automatique et pour calibrer l'appareil à l'aide de la solution de KCl à 0.1 mol/L. L'appareil affiche les valeurs corrigées à 25°C.

C Les unités

En principe se sont les unités SI : C en mol/ m^3 , Γ en $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, k en m et Λ en $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$. Mais la prudence s'impose car chaque appareil peut réserver des surprises.