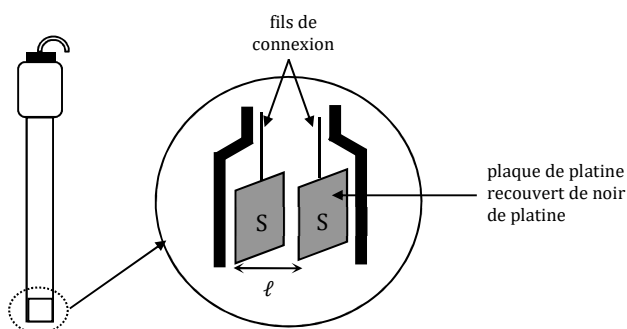


Conductimétrie

- Un courant est le résultat d'un déplacement de porteurs de charge.
- En solution, seuls les ions permettent le passage d'un courant.
- Un électrolyte est une solution contenant des ions, donc une solution conductrice.
- La conductivité σ rend compte de la capacité d'une solution à conduire le courant (σ s'exprime en $S.m^{-1}$. dans le S.I.)
- Schéma d'une cellule de conductimétrie :



La cellule est caractérisée par sa **constante de cellule**, reliée exclusivement aux dimensions de la cavité :

$$K_{cell} = \frac{\ell}{S} \text{ en } m^{-1}$$

La constante de cellule doit être préalablement déterminée si l'on souhaite connaître la valeur exacte de la conductivité. Pour ce faire, on mesure la conductance d'une solution de KCl, de conductivité connue à la température d'utilisation.

- En régime stationnaire, l'intégration de la loi d'Ohm locale, sur le volume de solution compris entre les plaques permet de relier conductivité σ , conductance G ($G = 1/R$ (en siemens S ou Ω^{-1})) et caractéristiques de la cellule (distance ℓ entre les plaques, surface active S) :

$$G = \frac{\sigma S}{\ell} = \frac{\sigma}{K_{cell}}$$

- La contribution σ_i d'un ion à la conductivité σ de la solution dépend de sa charge $|z_i|$, de sa concentration et de sa conductivité molaire ionique équivalente, notée $\lambda_{i,eq}$: $\sigma_i = |z_i| C_i \lambda_{i,eq}$.
- En admettant que les conductivités ioniques sont additives, la conductivité σ de la solution vaut alors :

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum |z_i| C_i \lambda_{i,eq}$$

\swarrow $S.m^{-1}$ \swarrow $mol.m^{-3}$ \swarrow $S.m^2.mol^{-1}$

Attention aux unités dans l'expression de la conductivité : pour être en accord avec le système international, la concentration doit être exprimée en $mol.m^{-3}$!

- Lorsque les solutions sont diluées ($C_i < 10^{-2} mol.L^{-1}$), $\lambda_{i,eq}$ tend vers une valeur limite, notée $\lambda_{i,eq}^0$: conductivité ionique molaire équivalente limite. Les valeurs des $\lambda_{i,eq}^0$ des différents ions sont répertoriées dans les tables, pour $T = 298 K$.

Cations	λ_{eq}^0 ($mS.m^2.mol^{-1}$)	Anions	λ_{eq}^0 ($mS.m^2.mol^{-1}$)
H_3O^+	35,0	HO^-	19,91
Na^+	5,01	Cl^-	7,64
K^+	7,35	I^-	7,68
NH_4^+	7,34	NO_3^-	7,15
Ca^{2+}	5,95	CH_3COO^-	4,09
Mg^{2+}	5,30	SO_4^{2-}	8,00

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température. Il est parfois indispensable d'utiliser un bain thermostaté.

La cellule se détériore facilement : elles doivent être conservées dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement. Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

- *Pourquoi parle-t-on de cellule de mesure et non d'électrode ?*

- *Quand faut-il déterminer la constante de cellule ? Dans quels cas n'est-ce pas indispensable ?*

- *Dans le cadre d'un repérage conductimétrique de l'équivalence d'un titrage, la courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ est-elle nécessairement affine par morceaux ? Si non, comment obtenir des portions de droite ?*

- *Doit-on resserrer les mesures autour du volume équivalent ?*