

## IV.5. Conductimétrie

### IV.5.1. conduction de l'électricité d'une solution

Le caractère conducteur de l'électricité, d'une solution, est uniquement dû aux ions qu'elle contient. Une solution qui contient des ions est appelée "solution électrolytique". En l'absence d'ions, un liquide ne conduit quasiment pas le courant électrique : c'est quasiment un isolant. Pour qu'une solution électrolytique soit traversée par un courant électrique, il faut plonger deux électrodes conductrices dans la solution et leur appliquer une tension électrique. Dans une solution électrolytique traversée par un courant continu :

- Les cations (ou ions positifs) migrent vers l'électrode reliée au pôle négatif.
- Les anions (ou ions négatifs) migrent vers l'électrode reliée au pôle positif. La loi d'Ohm relative à un conducteur métallique homogène se traduit par :

$$u = R \cdot I$$

La résistance d'un matériau dépend de la nature et des dimensions du conducteur. Elle est d'autant plus grande que la longueur est grande, et que la section est faible.

### IV.5.2. conductance d'une portion de solution

L'expérience montre que si l'on applique une tension alternative sinusoïdale, de valeur efficace  $U$ , entre deux électrodes situées en regard, plongeant dans une solution aqueuse électrolytique « suffisamment diluée », elle est alors parcourue par un courant alternatif sinusoïdal de valeur efficace  $I$  proportionnelle à  $U$  :

$$I = G U \Rightarrow G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$



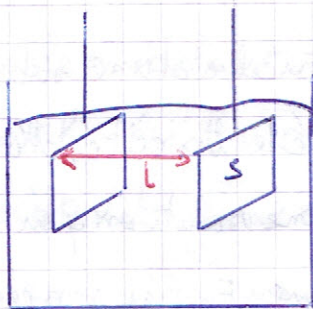


figure . Cellule conductimétrique

Le coefficient  $G$  est appelé conductance de la portion de la solution comprise entre les deux électrodes en regard. La conductance  $G$  caractérise l'aptitude de la portion de solution à conduire le courant électrique. L'ensemble des deux plaques rectangulaires en regard s'appelle "cellule conductimétrique". Unités internationales

$$G = I/U$$

$G$  est en siemens (S) quand  $I$  est en ampère (A) et ( $U$ ) est en (V).

On appelle résistance d'une portion de solution, la grandeur notée  $R$ , égale à l'inverse de la conductance  $R = 1/G$  où  $R$  est exprimée en Ohm ( $\Omega$ ) quand ( $G$ ) est exprimée en siemens (S).

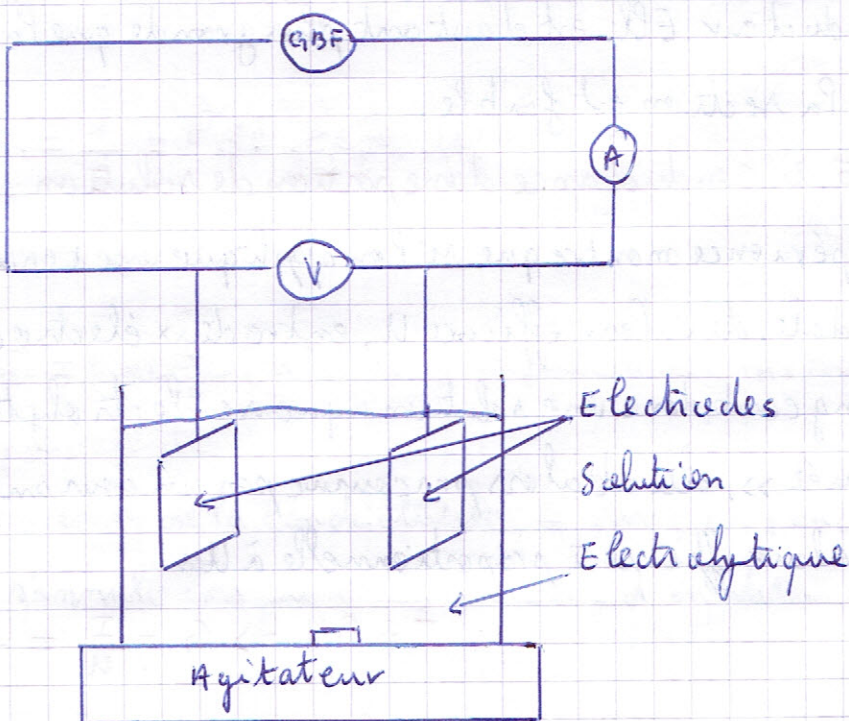


figure . Montage de mesure de conductance



### III.5.3 : Densité de courant qui traverse l'électrolyseur

Tous les ions qui traversent la solution entre deux électrodes par seconde seront compris dans un cylindre de section  $S$  et d'une hauteur égale à la vitesse:

$$v^- = u^- \cdot E, \quad v^+ = u^+ \cdot E$$

$u^-, u^+$  : la mobilité de l'anion et du cation.

Dans un volume

$$V(\text{cm}^3) = S \cdot u^- \cdot E$$

La mobilité en  $\text{cm}^2/\text{voltage}$

$n_{eq}$  : nombre d'équivalent gramme

$$n_{eq} = S \cdot u^- \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = n_{eq} \cdot F = S \cdot u^- \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F$$

$$I^+ = n_{eq} \cdot F = S \cdot u^+ \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F$$

$F$  : le Faraday

$$1F = 96500 \text{ Coulombs}$$

Pour un électrolyte binaire fort l'intensité de courant est :

$$I = I^+ + I^- = S \cdot E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F (u^+ + u^-)$$

$$i = \frac{I}{S} = E \cdot C \cdot 10^{-3} \cdot F (u^+ + u^-)$$

Exemple

Un mélange de deux électrolytes,  $\text{NaCl}$  ( $C_1$  (M)),  $\text{FeCl}_3$  ( $C_2$  (M)).

$$i = 10^{-3} \cdot F \cdot E (u_{\text{Na}^+} C_1 + 3C_2 u_{\text{Fe}^{3+}} + u_{\text{Cl}^-} C_1 + 3u_{\text{Cl}^-} C_2)$$

Dans le cas général:

$$i = F \cdot E \cdot 10^{-3} \sum_{i=1}^n z_i \cdot C_i \cdot u_i$$

Pour un électrolyte faible la densité de courant est :

$$i = F \cdot E \cdot \alpha \cdot 10^{-3} \sum_{i=1}^n z_i \cdot C_i \cdot u_i$$



### III.5.4. conductivité d'une solution électrolytique

On utilise par définition, le mot résistance pour un électrolyte comme un métal et par conséquent la résistance spécifique ou la résistivité  $\rho$  (Ohm.cm) comme la résistivité d'une colonne d'électrolyte de section  $l$  cm<sup>2</sup> et de longueur 1 cm avec un champ uniforme. Pour un électrolyte, on utilise souvent l'inverse de la résistivité.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

C'est la conductivité spécifique elle donnée en Ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

On a

$$\left. \begin{array}{l} R = \rho \cdot l / S \\ U = R I \end{array} \right\} \Rightarrow U = (l / \sigma \cdot S) I$$

$$\left. \begin{array}{l} i = \frac{I}{S} \\ E = \frac{U}{l} \end{array} \right\} \Rightarrow i = \sigma E$$

$i$  : la densité de courant

$E$  : le champ électrique.

D'après l'équation densité de courant précédente, la conductivité

$$\sigma = \frac{i}{E} = F \cdot 10^{-3} \sum_{i=1}^n c_i z_i \cdot u_i$$

Pour un électrolyte binaire:

$$\sigma = F \cdot 10^{-3} c (u^+ + u^-) \text{ Relation de Kohlrausch}$$

### III.5.5. Conductivité équivalente

Suivant la relation précédente de la conductivité,  $\sigma$  varie en fonction de la concentration et s'annule lorsque  $c \rightarrow 0$  c-à-d en absence d'électrolyte.



On appelle une conductivité équivalente la quantité :

$$\Delta = 10^3 G / C_{eq}$$

$C_{eq}$  en équivalent - gramme / L

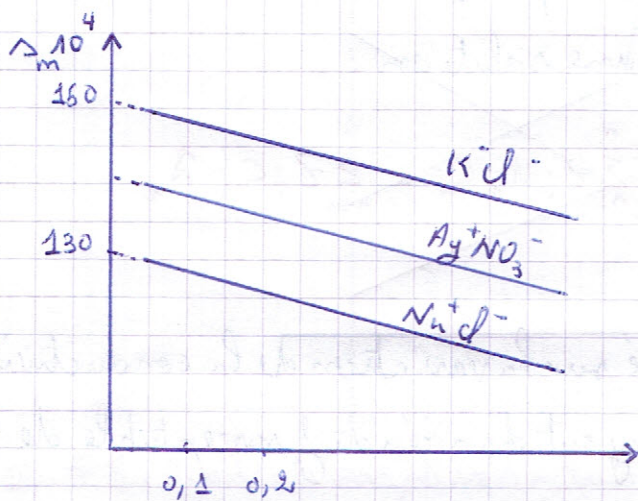
La relation de Kohlrausch peut s'écrire :

$$\Delta = F \cdot (\mu^+ + \mu^-) \rightarrow \text{pour un électrolyte fort}$$

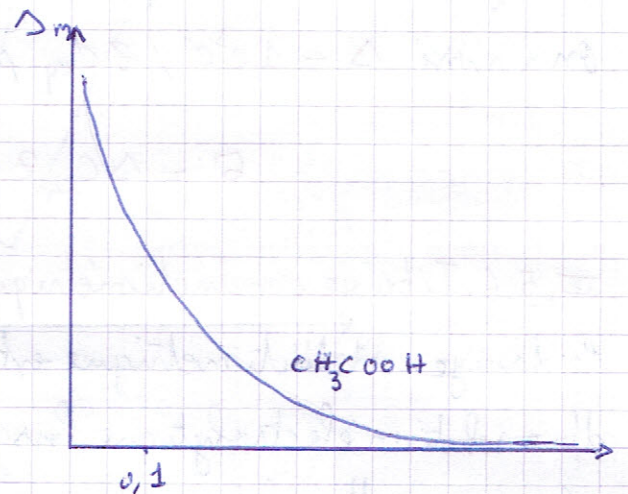
$$\Delta = F \cdot \alpha \cdot (\mu^+ + \mu^-) \rightarrow \text{pour un électrolyte faible}$$

La représentation graphique de  $\Delta = f(\sqrt{C_{eq}})$  peut classer les électrolytes en deux catégories :

Les électrolytes forts, pour lesquels les courbes sont presque linéaires alors que les électrolytes faibles pour lesquels les courbes représentent des courbes même aux faibles concentrations.



Électrolytes fort



Électrolytes faible

Pour les électrolytes forts, on peut facilement déterminer la conductivité équivalente limite  $\Delta^\circ$  lorsque  $C_{eq} \rightarrow 0$  suivant cette relation :

$$\Delta = \Delta^\circ - A\sqrt{C_{eq}}$$

$A$  : est une constante qui dépendant de la nature du solvant.

Pour un électrolyte faible, la détermination de  $\Delta^\circ$  par extrapolation sur la courbe est infiniment moins sûr que pour un électrolyte forts alors :



A obéit à la loi de dilution d'Ostwald

$$\Delta = F \cdot \alpha \cdot (u^+ + u^-)$$

A obéit à la loi de dilution d'Ostwald

$$[C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)] = k \text{ quand } c \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 1$$

$$\text{Donc } \Delta^0 = F(u^+ + u^-)$$

$$\text{On déduit } \alpha = \frac{\Delta}{\Delta^0}$$

On remplace dans l'équation d'OSTWALD

$$C \Delta = k \Delta^0 / \Delta - k \Delta^0$$

Avec cette relation on peut tracer la droite  $C \Delta = f(1/\Delta)$  et on détermine  $k$  et  $\Delta^0$

La conductivité équivalente d'une solution  $\Delta_{\text{sol}} = \sum_{i=1}^n \lambda_i$

où  $\lambda_i$ : conductivité équivalente ionique.

On a aussi  $\Delta = 10^3 \sigma / z C_{\text{eq}}$  pour une solution.

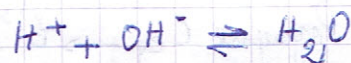
$$\sigma = \Delta C_{\text{eq}} z = F \sum_{i=1}^n z_i \mu_i C_i = \sum_{i=1}^n z_i C_i \lambda_i$$

#### IV.5.6. Titrage conductimétrique

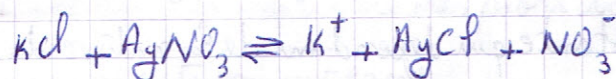
Le dosage conductimétrique est basé sur la variation de la conductivité d'une solution électrolytique lors d'un ajout d'un réactif susceptible de réagir sur cette solution.

Exemple

dosage acido-basique



dosage par précipitation



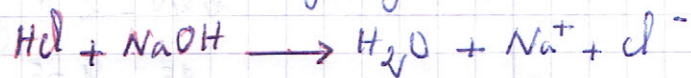
Généralement, le titrage s'effectue en utilisant un réactif 10 à 20% plus concentré que la solution à doser de façon à ce qu'on néglige la dilution. Une fois le point équivalent est atteint, la variation de la



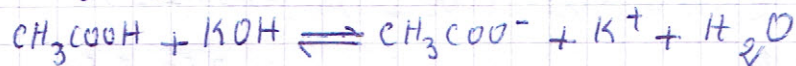
conductivité est due à l'excès du réactif.

#### IV. 5. 7. Formes des courbes de titrage

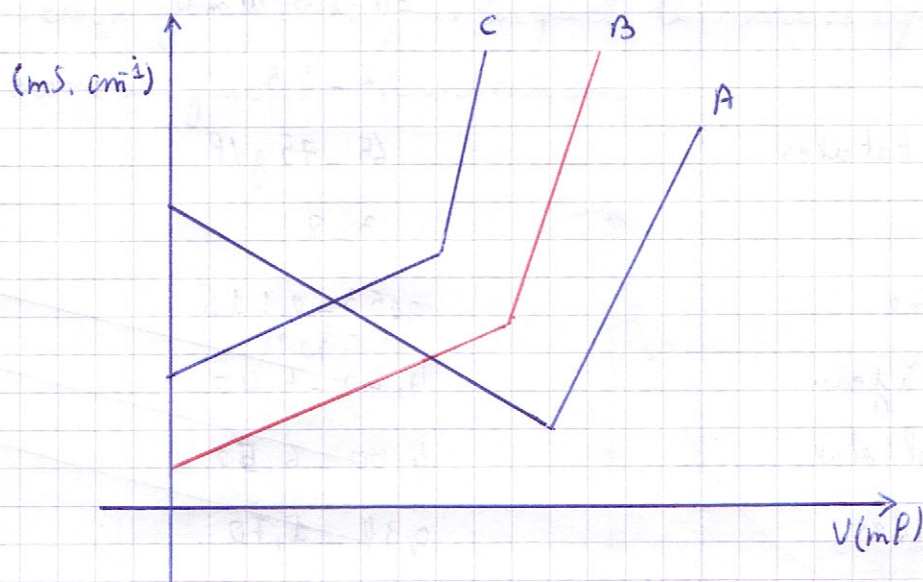
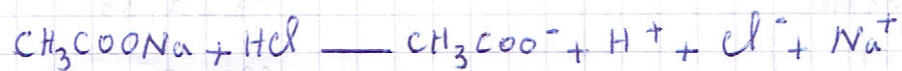
A) Dosage d'une solution d'électrolyte fort par un électrolyte fort.



B) Dosage d'un électrolyte faible par un réactif fort



C) Dosage d'un électrolyte fort qui provient d'un acide faible plus un réactif fort.



#### IV. 5. 8. Applications pharmaceutiques

Les mesures des quantités de matière ont une importance capitale dans le domaine de la santé. Elles donnent lieu à de nombreuses analyses comme celles de certaines espèces chimiques contenues dans le sang. Si la valeur de leur concentration n'est pas comprise dans un intervalle donné, une pathologie est alors détectée.

Exemple

Chlorure de sodium dans le sérum et autres.



Espèce analysée	Normes de concentration molaires (mmol. l <sup>-1</sup> )
Calcium	2,25 - 2,5
Chlorure	95 - 105
Sodium	135 - 150
Potassium	3,5 - 5,5
Magnésium	0,75 - 1
Phosphore	0,8 - 1,35
Bicarbonates	22 - 30
Fers	10 - 30 mmol
Glucose	3,6 - 5,5
Protéines totales	65 - 75 g/l
Urée	3 - 8
Créatinine	0,053 - 0,115
Glycémie à jeun	4,45 - 6,40
Cholestérol total	4,00 - 6,50
Triglycérides	0,34 - 1,70
Cholestérol HDL	1,00 - 1,95

On donne les informations suivantes :

- L'urée a pour formule  $OC(NH_2)_2$ .

- La créatine ou acide méthylguanidino - acétique est une substance azotée. C'est un produit intermédiaire du métabolisme des protéides; elle est transformée en créatinine par réaction interne.

- La glycémie représente le taux de glucose dans le sang (l'augmentation de la glycémie, hyperglycémie, est le signe essentiel du diabète).



La formule semi-développée du glucose est :



- le cholestérol est une molécule complexe de formule brute  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$
- le cholestérol HDL (high density lipoprotéins), de même formule brute  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ , aide à la protection des vaisseaux ;
- les triglycérides sont des triesters du glycérol (ils représentent 95% des corps gras).

La masse molaire moyenne des triglycérides rencontrés dans le sang est  $M = 887 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Exemple : Élimination de Pb et cadmium

