

CONDUCTIMÉTRIE

Une solution aqueuse électrolytique conduit le courant électrique par déplacement d'ensemble des ions qu'elle contient, sous l'influence du champ électrique \mathbf{E} appliqué. Bien se souvenir que lors d'un dosage, tous les ions, même chimiquement spectateurs, participent à la conduction.

La conductivité de la solution est donnée par la loi d'Ohm locale $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$.

Si l'on applique le modèle de Drüde et que l'on exprime la vitesse limite de déplacement d'un ion de charge $z_i e$, de concentration c_i , on obtient :

$$\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ c_i |z_i| \quad (1)$$

Λ_i° est la conductivité équivalente molaire à dilution infinie de l'ion i (cette quantité s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

La relation ci-dessus est convenablement vérifiée notamment si les c_i et \mathbf{E} ne sont pas trop importants.

Le conductimètre utilisé en TP délivre une tension sinusoïdale et mesure l'intensité du courant qui traverse la partie de cellule immergée dans la solution. Le rapport de ces deux grandeurs efficaces donne la conductance, G , de la portion de solution correspondante.

G est la valeur affichée par le conductimètre.

Cette conductance est reliée à la conductivité par une relation linéaire : $G = k\sigma$ (2), où k , appelée constante de cellule, s'exprimant en m , est fonction de la géométrie de la cellule (se souvenir par exemple de la relation $G = \sigma \frac{S}{L}$ pour un conducteur ohmique cylindrique). Ainsi la grandeur mesurée est directement liée aux concentrations des espèces ioniques en solution :

$$G = k \sum_i \Lambda_i^\circ c_i |z_i|$$

Dans la plupart des cas de dosage conductimétrique la valeur de la constante de cellule n'a pas d'importance : l'équivalence est repérée par une rupture de pente liée à la différence de conductivité de la solution résultant des réactions chimiques qui se déroulent durant le processus.