

## CONDUCTIMÉTRIE - TP

### 1. Réglage d'un conductimètre

- Brancher la cellule de conductimétrie à l'arrière du conductimètre, puis la placer sur le support ; mettre le conductimètre en marche.
- Vérifier les réglages du conductimètre (consulter la notice correspondant à l'appareil utilisé).
- L'utilisation de la cellule nécessite de plonger entièrement les électrodes de mesure dans la solution ; il faut par ailleurs prendre soin à ne pas emprisonner une bulle d'air dans la zone entre ces électrodes.
- Les deux électrodes de la cellule sont en platine (inattaquable) recouvert de "noir de platine" (sur les côtés internes en face l'un de l'autre) pour diminuer le plus possible des effets de polarisation ; **il faut donc NE PAS ESSUYER la zone intérieure de la cellule** après rinçage entre deux expériences (par contre, il faut rincer soigneusement et on peut absorber par capillarité la plupart de l'eau restant entre les électrodes).

☞ remarque : la fin de la séance, pour éviter le dessèchement, la cellule de conductimétrie doit être rincée et placée dans un bécher d'eau distillée (ou de solution de  $\text{KCl}$  si elle est rangée pour une longue durée).

- En pratique, la géométrie des cellules n'est connue qu'approximativement ; or, la conductance  $G$  (grandeur mesurée) est proportionnelle à la conductivité  $\gamma = k G$  (la constante  $k$  est appelée "constante de cellule").

Pour étalonner un conductimètre, on plonge la cellule dans une solution de  $\text{KCl}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (utilisée comme "étalon") et on règle l'appareil pour qu'il affiche la valeur (connue) :  $\gamma = 1,119 \text{ S.m}^{-1}$  à  $18^\circ\text{C}$  (la variation est de  $0,024 \text{ S.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  au voisinage de  $18^\circ\text{C}$ ).

☞ remarque : certains conductimètres anciens affichent la conductance  $G$ , il faut donc calculer et noter la valeur de  $k$  pour calculer manuellement  $\gamma$ .

### 2. Influence de la dilution et mesure d'une constante d'équilibre

- Pour les solutions diluées, la conductivité des électrolytes forts (totalement dissociés en solution) est à peu près proportionnelle à la concentration. Ceci conduit à utiliser la conductivité molaire :  $\Lambda = \frac{\gamma}{C}$ .

Pour les électrolytes faibles, la conductivité molaire dépend de la concentration par le coefficient de dissociation  $\alpha$  :  $\Lambda \approx \alpha \Lambda_0$  ; on peut calculer  $\Lambda_0$  par comparaison avec d'autres solutions contenant les mêmes ions (par exemple :  $\Lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_0(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+)$ ) ; on peut ensuite en déduire  $\alpha$ , puis la constante de dissociation (par exemple :  $K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$  pour l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

- Après avoir réglé et "étalonné" la cellule de conductimétrie, mesurer la conductance de solutions de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , aux concentrations :  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Pour cela, partir de  $50 \text{ mL}$  de solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (quantité suffisante pour tremper la cellule conductimétrique), puis diluer successivement (par exemple : reprendre  $25 \text{ mL}$  de la quantité utilisée pour la première mesure, et compléter à  $50 \text{ mL}$  avec de l'eau distillée pour obtenir  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ; et ainsi de suite). Il est par ailleurs préférable d'utiliser un agitateur magnétique pour s'assurer que les solutions sont bien homogènes.

◊ remarque : les mesures de conductivité peuvent être perturbées par le  $\text{CO}_2$  de l'air qui se dissout dans l'eau ; on peut estimer cet effet en mesurant la conductivité de l'eau distillée utilisée.

- Calculer  $\alpha$  aux différentes concentrations et tracer la courbe de variation de  $\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$  en fonction de  $\sqrt{C}$  ; en déduire la constante d'acidité  $K_a$ .

Données :  $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$  ;  $\lambda_0(\text{Na}^+) = 50 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$  ;  $\lambda_0(\text{OH}^-) = 198 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$  ;  $\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$ .

### 3. Dosage acido-basique par conductimétrie

- La conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration (éventuellement pondérée par un coefficient de dissociation) et à la mobilité des ions. Lors d'un dosage, la conductivité peut donc varier :
  - ◊ par variation de la nature des ions (réaction) ;
  - ◊ par variation de la quantité d'ions (réaction et ions spectateurs) ;
  - ◊ par variation de la dilution (eau de la solution ajoutée).
- Les différents dosages étudiés sont (selon le groupe) :
  - ◊  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{HCl}$ ) par  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ ) ;
  - ◊  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ ) ;
  - ◊  $\text{NH}_3$  par  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
- Après avoir réglé et étalonné la cellule de conductimétrie, verser dans un bêcher 10 mL de solution à doser (prélevés à la pipette jaugée), de concentration voisine de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajouter 40 mL d'eau distillée (quantité suffisante pour tremper la cellule conductimétrique).
- Placer la cellule de conductimétrie et mettre en marche l'agitation magnétique. Préparer la burette de solution dosante ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- Mesurer la conductance en fonction du volume  $v$  de réactif versé (y compris  $v = 0$ ), en effectuant des mesures par 1 mL versé, mais plus rapprochées au début de la courbe pour l'acide faible (par 0,2 ou 0,25 mL jusqu'à  $v = 2 \text{ mL}$ ) et plus rapprochées vers l'équivalence (par 0,5 mL entre  $v = 8 \text{ mL}$  et  $v = 12 \text{ mL}$ ). Poursuivre les mesures jusqu'à  $v \approx 20 \text{ mL}$ .
  - ◊ remarque : la solution titrée de  $\text{NH}_3$  est difficile à préparer précisément ( $\text{NH}_3$  dissous s'évapore très facilement) ; la concentration mesurée est donc généralement inférieure à celle "prévue".
- Afin de décrire plus simplement les effets de réaction, les courbes de variation de la conductivité, en fonction du volume  $v$  de réactif versé, peuvent être corrigées de l'effet de dilution en calculant la conductivité corrigée :  $\gamma' = \gamma \frac{V}{V_0}$  où  $V = v_0 + v$  est le volume total (y compris l'eau distillée ajoutée pour pouvoir tremper la cellule conductimétrique).
- Tracer la courbe de variation de la conductivité  $\gamma'$  (corrigée de l'effet de dilution) en fonction du volume  $v$  de solution dosante ; déterminer le "point de rupture de pente" et la concentration de la solution dosée.
- Comparer les pentes des différentes courbes aux valeurs suivantes (tout en sachant que  $\lambda \neq \lambda_0$ ) :
 
$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = 76 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

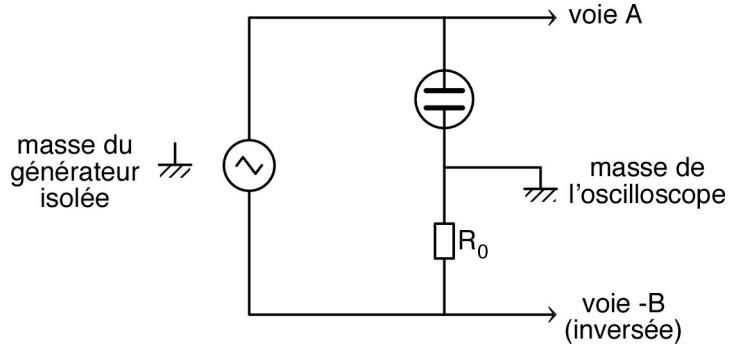
$$\lambda_0(\text{Na}^+) = 50 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{OH}^-) = 198 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

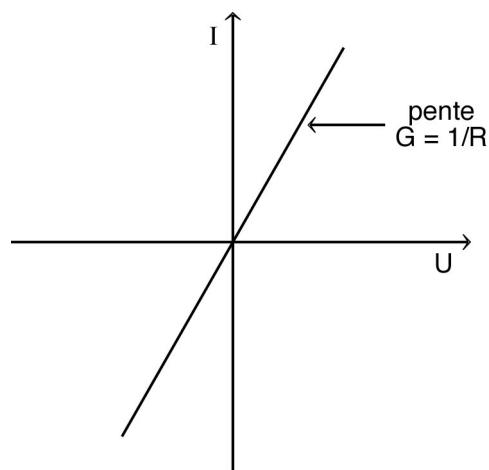
$$\lambda_0(\text{NH}_4^+) = 73 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$$

### Document Annexe : Résistance et polarisation d'un électrolyseur

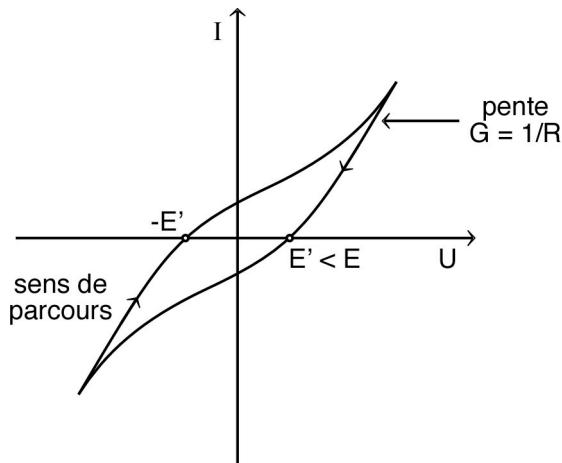
- On considère le circuit suivant, avec  $R_0 = 50 \Omega$  et un signal en dents de scie de  $\approx 5$  à  $10$  V.



- L'électrolyseur contient une solution de  $\text{NaCl}$  ( $\approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; on observe avec l'oscilloscope en mode "XY".
- En réglant le générateur sur une "grande" fréquence ( $\approx 10 \text{ kHz}$ ), on constate l'absence de polarisation quand la tension imposée varie très rapidement ; la solution se comporte comme une résistance (conditions de fonctionnement du conductimètre de chimie).

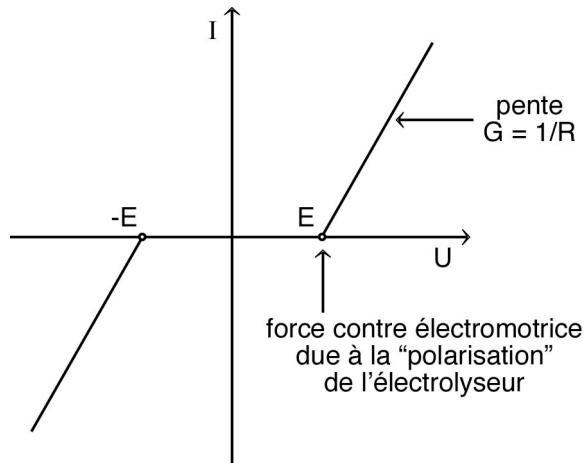


- Pour une fréquence "moyenne" ( $\approx 10$  à  $500$  Hz), on constate un retard dû à l'effet de "polarisation" quand la tension varie assez lentement pour que le déplacement des ions soit notable.



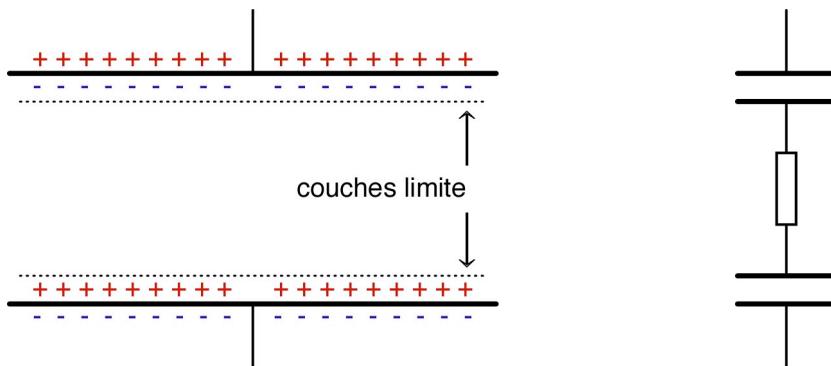
- On peut remarquer que la pente asymptotique (au maximum de polarisation) reste la même, mais qu'il apparaît une force contre électromotrice qui augmente d'autant plus que la fréquence est faible.

- Si on dispose d'un oscilloscope numérique à mémoire, on peut régler le générateur sur une TRÈS basse fréquence ( $\leq 0,1$  Hz voire  $\leq 0,01$  Hz) pour enregistrer la caractéristique en régime "quasi-continu".



- On observe dans ce cas une polarisation maximum, mais plus d'effet de retard puisque les ions ont le temps d'atteindre leur déplacement maximum.
- Un ohm-mètre "ordinaire" (fonctionnant en régime continu) ne peut pas mesurer la conductance dans ces conditions, puisqu'il calcule en supposant que la caractéristique correspond à celle d'une simple résistance : une droite passant par l'origine (le pire est que l'ohm-mètre affiche alors tout de même une valeur... forcément fausse).

◊ remarque : lorsqu'on applique une tension à l'électrolyseur, les ions se déplacent vers les électrodes correspondantes ; la couche limite au niveau de l'électrode positive s'enrichit en ions négatifs et/ou s'appauvrit en ions positifs (et inversement pour l'électrode négative) ; ceci forme l'équivalent de deux condensateurs, en série avec la résistance de la solution ; une variante de la manipulation consiste à appliquer une tension en crêtes et à essayer de mesurer la constante de temps de charge/décharge des couches limite.



## CONDUCTIMÉTRIE - TP

### Matériel

#### Pour les groupes “conductivité” (10 groupes)

1 conductimètre  
 1 burette graduée 25 mL sur support  
 1 éprouvette graduée 50 mL  
 2 pipettes jaugées 10 mL  
 1 propipette  
 1 agitateur magnétique (+ barreau)  
 1 pissette à eau distillée  
 4 bêchers

### Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	3 L
solution $\text{NaCl} \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
<u>solution “éталон” <math>\text{KCl} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}</math></u>	250 mL
solution $\text{HCl} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
solution $\text{NaOH} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
solution $\text{CH}_3\text{COOH} 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	1 L
solution $\text{NH}_3 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	300 mL
crayons à verre	
ordinateur et câble série DB25	

### manipulation “électrolyse”

1 oscilloscope  
 3 adaptateurs BNC  
 1 générateur BF  
 6 fils (moyens)  
 1 raccord isolateur de masse  
 1 cuve à électrolyse pour  $\text{NaCl}$  (électrodes de platine)  
     ou bien bécher avec deux électrodes de platine sur un support  
 1 boîte de résistors  $\times 1$  à  $\times 1000 \Omega$