

## TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

## Principe

Le principe repose, comme son nom l'indique, sur la mesure de la conductivité de la solution usuellement notée  $\sigma$ . Cette grandeur est directement reliée à la conductance  $G$  (il s'agit de l'inverse d'une résistance  $R^1$ ).

## Définition : la conductivité d'une solution

La **conductivité** d'une solution, notée  $\sigma$ , s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} c_i \lambda_i^\circ \quad \text{en Siemens par mètre (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$$

Avec :

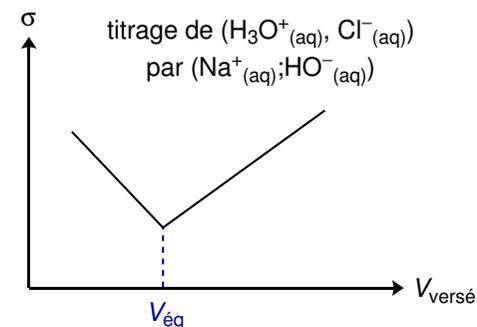
- $c_i$  la **concentration** molaire de l'ion  $i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\Delta$ );
- $\lambda_i^\circ$  la **conductivité ionique molaire** (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

La conductivité ionique molaire  $\lambda_i^\circ$  traduit la **capacité de l'ion  $i$  à se déplacer** lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. Cette grandeur dépend :

- de la **température**
- du **solvant**

Pour repérer le volume équivalent du dosage par une mesure de conductimétrie, il faut tracer  $\sigma$  en fonction du volume de réactif titrant versé et repérer un changement de pente. Pour davantage de précision, il faut **resserrer les points au début et à la fin** du titrage. Les courbes de titrage ont par exemple l'allure suivante (exemple du titrage d'un acide fort par une base forte) :

1. voir cours de physique de PCSI...



## Question(s) régulièrement posée(s) à l'épreuve de TP :

- « Pourquoi obtient-on des portions de droite et non des portions de parabole ? »

*Réponse :* cela est dû à la non-linéarité de  $\sigma$  en fonction du volume de titrant versé. En effet, cela est dû à la dilution de la solution au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant. Pour corriger ce phénomène, il existe deux solutions :

- \* soit on rajoute un volume conséquent d'eau afin de rendre négligeable la dilution.
- \* soit on trace la conductivité corrigée  $\sigma'$  à la place de la conductivité :

$$\sigma' = \sigma \frac{V_{\text{versé}} + V_0}{V_0}$$

- « Justifier l'allure de la courbe de dosage obtenue. »

*Réponse :* pour justifier une allure de courbe  $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ , il faut observer l'évolution de la quantité de matière des espèces ioniques au cours du dosage avant et après l'équivalence.

*Exemple :* dans le cas du titrage de l'exemple précédent, la rédaction peut s'effectuer sous forme de tableau :

espèce ionique	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	
$\lambda^\circ / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	35,0	7,63	19,8	5,01	
$V < V_{\text{éq}}$	$\searrow$	$\rightarrow$	$\approx 0$	$\nearrow$	donc $\sigma' \searrow$
$V > V_{\text{éq}}$	$\approx 0$	$\rightarrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	donc $\sigma' \nearrow$

- « Quelle est la différence entre la conductivité molaire ionique et la conductivité molaire ionique équivalente ? »

*Réponse :* la première est pour un ion, tandis que l'autre est pour par unité de charge. Il faut donc penser à multiplier par la valeur absolue de la charge.

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 2 \times \lambda_{\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}}^\circ$$

- « Doit-on étalonner le conductimètre ? »

*Réponse :* oui, si il faut relever des valeurs précises de conductivité. S'il s'agit juste de repérer une équivalence, cela n'est pas utile.

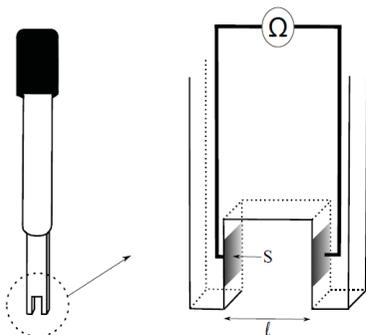
## Dispositif expérimental

La conductance de la solution est mesurée par une **cellule conductimétrique** reliée à un **conductimètre**.

### Cellule conductimétrique

⚠ Il ne s'agit pas d'une électrode, mais d'une **cellule**!

Une **cellule conductimétrique** est constituée de deux plaques parallèles de surface  $S$  et étant séparées d'une distance  $\ell$ .



#### Quelques précautions d'emploi...

- ☞ Il faut toujours **conserver la cellule dans l'eau** distillée au cours de la manipulation et même lorsqu'elle est stockée.
- ☞ Il faut veiller à ce qu'il n'y ait **pas de bulle d'air** ni de grain de précipité entre les plaques (pour ceci, procéder à une **agitation modérée**).
- ☞ Positionner la cellule **loin des parois**.
- ☞ Ne pas sécher la cellule (ne JAMAIS la frotter !!)

### Conductimètre

Le conductimètre n'est autre qu'un **ohmmètre**. Il mesure la résistance entre les deux plaques de la cellule. Pour cela, il impose une tension alternative  $U$ , de l'ordre de quelques centaines de Hz, entre les deux plaques. Or, d'après le cours de physique encore une fois<sup>2</sup>,

2. décidément, sans la physique, que ferait-on...?

on sait que la conductivité est reliée à la conductance entre les deux plaques par les paramètres géométriques de la cellule :

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

La constante  $K_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S}$  est appelée la **constante de cellule**. Elle est évidemment propre à chaque appareil.

#### Question(s) régulièrement posée(s) à l'épreuve de TP :

- « Est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre pour ce dosage ? »

*Réponse* : si, à un moment du dosage, la valeur de la conductivité de la solution est demandée (afin, par exemple, de connaître la valeur absolue des concentrations en solution) alors le conductimètre doit être étalonné. Autrement, cela est inutile (simple détermination du volume à l'équivalence) car l'**évolution** de la conductivité suffit à déterminer le point d'équivalence du dosage.

#### Notes personnelles concernant les dosages conductimétriques :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....