

Mesure de la conductivité des eaux

La conductivité est utilisée pour la détermination de quantité de matière dans une solution. Les applications industrielles de mesure de conductivité sont nombreuses. Elles vont de la simple mesure de salinité jusqu'aux mesures plus complexes en contrôle de qualité et en conduite de processus.

Quelques exemples :

- Mesure de conductivité de l'eau pure
- Surveillance de la minéralité des eaux pour la blanchisserie
- Mesure et commande de concentration de phosphates dans les eaux de chaudières
- Mesure et concentration d'acide nitrique pour le nettoyage des laiteries.

1-Résistance- conductance d'une solution

Lorsqu'une tension E est appliquée aux extrémités d'un conducteur électrique, celui-ci est parcouru par un courant I dépendant de la valeur de la résistance R du conducteur.

C'est la loi d'Ohm qui s'écrit : $E = R.I$

Posons $G = \frac{1}{R}$ G est la conductance en $1/\Omega = S$ (Siemens)

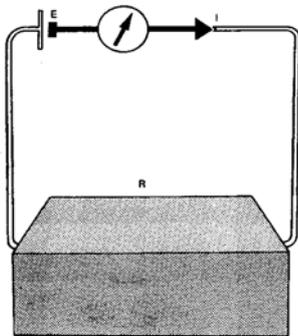


fig.1

Mesure de résistance
d'un conducteur métallique
ou d'une solution gélifiée

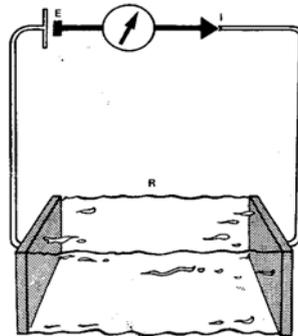


fig.2

Mesure de résistance
de solutions comprises
entre 2 plaques métalliques

Les fig.1 et fig.2 illustrent la conduction du courant électrique dans un conducteur solide et dans un conducteur liquide.

Dans les solides, la conduction est assurée par déplacement d'électrons.

Dans les liquides, la conduction est assurée par le mouvement d'ions. La conductance va donc dépendre de la quantités d'ions présents dans le liquide.

2-La conductivité

2-1 notion de conductivité

La résistance d'une colonne de liquide délimité par 2 plaques dépend de la distance : l entre ces plaques et de leur section : S .

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \rho : \text{résistivité de la solution en } \Omega \cdot \text{m}$$

La conductance $G = 1/R$ peut se mettre sous la forme :

$$G = \gamma \cdot \frac{S}{l} \quad \text{avec } \gamma = 1/\rho$$

γ est la **conductivité** et s'exprime en : $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Siemens par mètre)

Pour la mesure de la conductivité de l'eau ayant une faible concentration d'ions on utilisera plutôt le microsiemens par centimètre ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

$$\text{On a :} \quad 1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

En posant $K = l/S$ K est la **constante de cellule** (m^{-1}) on aura $G = \gamma / K$

d'où

$$\gamma = G \cdot K$$

Cette relation sera utilisée pour la détermination de la conductivité

2-2 la conductivité dépend de :

2-2-1 **la nature et de la charge des ions** présents dans la solution. Ces derniers seront plus ou moins mobiles. Chaque famille d'ions présents dans l'eau a sa conductivité propre.

Les conductivités spécifiques notées Γ sont fournies par le tableau suivant pour les cations et les anions les plus courants :

Γ (en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$)	Cations	Anions
Calcium Ca^{2+}	2,60	
Magnésium Mg^{2+}	3,82	
Sodium Na^+	2,13	
Potassium K^+	1,84	
Carbonate CO_3^{2-}		2,82
Hydrogénocarbonate HCO_3^-		0,715
Sulfate SO_4^{2-}		1,54
Chlorure Cl^-		2,14
Nitrate NO_3^-		1,15

Le tableau ci-dessous indique la conductivité de certaines eaux minérales avec leur composition en ions :

ions	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻⁻	HCO ₃ ⁻
masse molaire(g/mol)	40,1	24,3	23	39,1	35,5	62	96,1	61
conductivité molaire (S. m ² .mol ⁻¹)	0,0119	0,0106	0,005	0,0074	0,0076	0,0071	0,016	0,00445

VOLVIC									
conc massique (g/m ³)	9,9	6,1	9,4	5,7	8,4	6,3	6,9	65,3	conductivité(S.m-1)
									0,0172

CONTREX									
conc massique (g/m ³)	467	84	7	3	7		1192	377	conductivité(S.m-1)
									0,4048

VITTEL									
conc massique (g/m ³)	202	36	3,8				306	402	conductivité(S.m-1)
									0,1567

chantereine									
conc massique (g/m ³)	119	28	7	2	18		52	430	conductivité(S.m-1)
									0,0933

stamna									
conc massique (g/m ³)	48,1	9,2	12,6	0,4	21,3		9,6	173,3	conductivité(S.m-1)
									0,0399

evian									
conc massique (g/m ³)	78	24	5	1	4,5	3,8	10	357	conductivité(S.m-1)
									0,0640

2-2-2 la concentration

La conductivité augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration de la solution pour des concentrations restant relativement faibles.

2-3 influence de la température

La mobilité des ions augmente avec la température donc la conductivité est fonction croissante de la température. Elle est généralement exprimée (sans indication contraire) à la température de 25°C.

Autour de 25°C la conductivité de l'eau (à la température θ) est liée à la conductivité (à la température de 25°C) par la relation :

$$\gamma(\theta) = \gamma(25^\circ\text{C}) \cdot (1 + \alpha \cdot (\theta - 25)) \quad \text{avec } \alpha \text{ de l'ordre de } 0,02 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ soit } \mathbf{2 \% \text{ par } } ^\circ\text{C}.$$

La conductivité varie très fortement avec la température puisqu'une élévation de 10 °C fait donc augmenter la conductivité de 20 %

(voir tableau VARIATION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - page 7)

3-Conditions nécessaires pour faire une bonne mesure de conductivité

3-1 effet de polarisation : L'effet de polarisation est l'un de ceux qui affecte le plus la précision des mesures de conductivité.

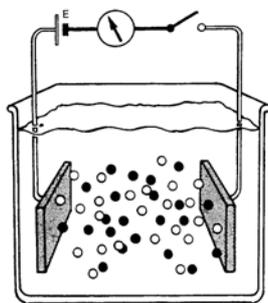


Fig.3
tension non appliquée
mouvement ionique libre
entre les électrodes

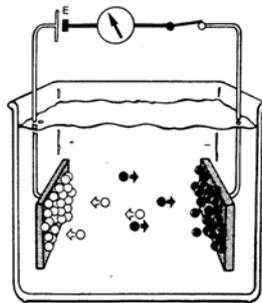


fig.4
tension appliquée
cations+ (noirs) attirés par la cathode
anions- (blancs) attirés par l'anode

Le phénomène de polarisation se traduit par un masquage partiel des électrodes. Les ions ne peuvent plus se décharger rapidement, il se produit au voisinage des électrodes des nuages d'ions qui contribuent également à les isoler.

Lorsque la tension continue est appliquée aux bornes de la cellule de mesure, l'intensité du flux ionique décroît et cesse pratiquement au bout d'un temps très court. A cet instant, le courant mesuré devient pratiquement nul.

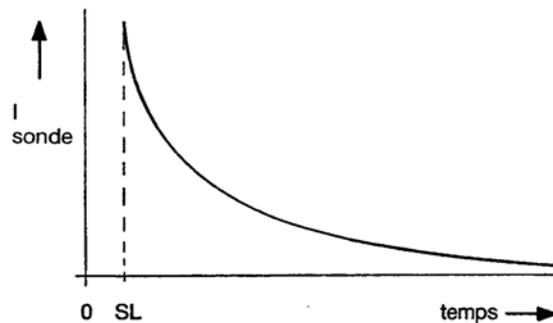
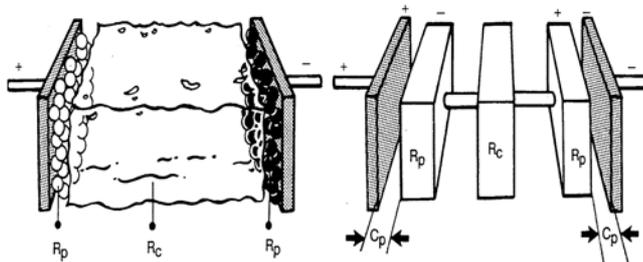


Fig.5

Les figures ci-dessous montrent la cellule de conductivité avec effet de polarisation et son modèle électrique.



Rc : résistance de la colonne de liquide
Rp : résistance de polarisation
Cp : condensateur dû à la polarisation

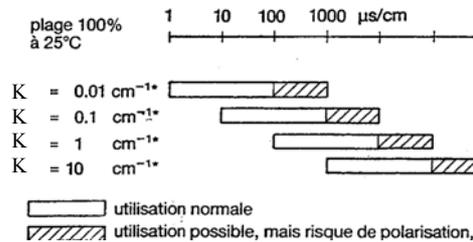
fig.6

fig.7

3-2 limitation du phénomène de polarisation

- en appliquant une tension alternative dont la fréquence est choisie en fonction des valeurs de conductivité à mesurer. Dans notre étude 2 fréquences sont proposées : $f = 100\text{Hz}$ et $f = 1000\text{Hz}$. D'autre part l'application d'une telle tension évite la dégradation de la solution par électrolyse.
- en choisissant une **constante de cellule K** correcte : $K = l/S$ qui est fonction de la géométrie de la cellule. La cellule de mesure est équivalente à une résistance (R_{cell}) et un condensateur d'impédance (Z_{cell}) en parallèle. Il faudra augmenter le rapport $R_{\text{cell}}/Z_{\text{cell}}$ pour réduire l'effet de polarisation.

Exemple de constante de cellule :



La cellule qui intervient dans notre étude comporte deux plaques de platine recouvertes de noir de platine carrées de 5mm de côté et distantes d'environ 5mm.

La constante K est voisine de 1 mais on ne peut pas la calculer en fonction de la géométrie car le liquide que l'on mesure est non seulement celui qui se situe entre les plaques mais également celui qui est tout autour.

- En réduisant la densité de courant (A/m^2) en augmentant la surface effective des électrodes en gravant des stries à configurations radiales et en les revêtant d'une couche de platine par traitement électrolytique.

4-Mesure de conductivité

- **Un étalonnage** de la sonde est effectué.

La sonde est plongée dans une solution étalon de conductivité connue (à $1/50 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl par exemple). Par le clavier on entre cette valeur ce qui permet à l'appareil de connaître la constante de cellule K (celle utilisée est voisine de 1).

- **La mesure de la conductivité d'une eau** avec la cellule conductimétrique se déroulera comme suit :
Il suffira d'alimenter les deux électrodes grâce à une tension sinusoïdale de valeur efficace U. L'appareil assurera la mesure de la valeur efficace du courant I qui traverse le circuit ainsi il calculera le rapport $G = I/U$, enfin K et G étant connus il déduira γ grâce à la relation $\gamma = K.G$.

La mesure de la conductivité sera alors affichée par l'appareil.

TABLEAU : CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE POTASSIUM
VARIATION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

TEMPERATURE °C	KCL N/10	KCL N/50	KCL N/100	KCL N/1000
	Conductivité μS/cm	Conductivité μS/cm	Conductivité μS/cm	Conductivité μS/cm
15	10 410	2 242	1 147	119.1
16	10 670	2 293	1 174	121.9
17	10 930	2 347	1 199	124.5
18	11 190	2 398	1 224	127.1
19	11 430	2 451	1 250	129.6
20	11 700	2 500	1 279	132.5
21	11 960	2 551	1 305	135.3
22	12 220	2 604	1 331	138.1
23	12 470	2 659	1 359	140.9
24	12 730	2 710	1 387	143.8
25	12 970	2 769	1 412	146.5

CONDUCTIVITE A 20°C DES SOLUTIONS ETALONS DE CHLORURE DE POTASSIUM

Normalité	Dilution		Conductivité μS/cm
N	Chlorure de potassium74.56g Eau distillée.....q.s.p. 1 000 ml		112 359
	Volume de solution N (ml)	Eau distillée (ml)	
N/2.5	40	q.s.p. 100	41 660
N/5	20	100	22 070
N/6.6	15	100	16 390
N/10	10	100	11 700
N/15	6.6	100	7 812
N/20	5	100	5 988
N/25	4	100	4 807
N/30	3.3	100	4 032
N/40	2.5	100	3 048
	Volume de solution N/10 (ml)	Eau distillée (ml)	
N/50	20	q.s.p. 100	2 510
N/66	15	100	1 851
N/100	10	100	1 279
N/125	8	100	1 000
N/150	6.6	100	843.8
N/200	5	100	653.5
N/250	4	100	512.8
N/300	3.3	100	430.1
N/400	2.5	100	325.2
N/500	2	100	298.5
N/666	1.5	100	196
N/1000	1	100	132.5

Nota : Prendre toutes les précautions indispensables pour obtenir des mesures exactes et des solutions homogènes.

q.s.p. signifie « quantité suffisante pour... » c'est à dire compléter jusqu'à 100 mL