

Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie

Choix de la fréquence de mesure

par **Thomas ZABULON**

Lycée Pothier - 45000 Orléans
thomas.zabulon@orange.fr

RÉSUMÉ

On présente les phénomènes mis en jeu aux électrodes des cellules de conductimétrie et les critères de choix de la fréquence du courant pour les mesures de conductivité. Dans la plupart des cas pratiques, la tension imposée est insuffisante pour permettre une électrolyse, le courant circule donc entre la solution et le circuit extérieur par modification de la double couche électrochimique à la surface des électrodes, phénomène capacitif nécessitant un courant alternatif. On étudie le fonctionnement des cellules de conductimétrie par spectroscopie d'impédance : le choix de la fréquence du courant est imposé par l'ordre de grandeur de la conductance à mesurer (une conductance élevée nécessitant une fréquence élevée) et la présence de capacités parasites (qui interdisent des fréquences trop élevées).

La conductimétrie est une technique couramment utilisée dans l'enseignement secondaire [1] et dans l'industrie pour la détermination de la composition ionique d'une solution. Elle a pour but la mesure de la résistance R_{sol} (et de la conductance $G = 1/R_{sol}$) d'une portion de solution comprise dans une « cellule de conductimétrie » constituée par deux plaques métalliques en vis-à-vis entre lesquelles une tension est imposée [2-3]. La connaissance de la constante de la cellule permet de déterminer la conductivité de la solution étudiée. En pratique, cette conductivité peut varier considérablement : de l'ordre de $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour des eaux déminéralisées à $10^8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour des liquides très chargés (acide sulfurique) [4]. Cette très large gamme impose des conditions de mesure variées.

La nécessité d'utiliser une tension alternative pour effectuer des mesures conductimétriques est souvent justifiée par les risques d'électrolyse [3] et de « polarisation des électrodes » [1].

Par ailleurs, le conductimètre CDM 210 de la firme Radiometer Analytical utilise des fréquences très différentes selon la gamme de conductance mesurée [5] (cf. tableau 1, page ci-après).

Gamme	40 μS	400 μS	4 mS	40 mS	400 mS
Fréquence de mesure	94 Hz	375 Hz	2,93 kHz	23,4 kHz	46,9 kHz

Tableau 1

Lors de l'utilisation de cet appareil pour un suivi cinétique par conductimétrie, on observe parfois de légères fluctuations lors du changement de gamme. La fréquence de la tension alternative a donc une influence sur la mesure conductimétrique.

L'objectif de cet article est d'identifier les phénomènes se produisant aux électrodes d'une cellule de conductimétrie puis d'analyser l'influence de la fréquence de la tension alternative et les facteurs guidant son choix pour obtenir la mesure la plus précise possible de la résistance R_{sol} de la solution.

Ce choix dépendant de l'électrolyte étudié, nous utiliserons des ordres de grandeur (conductivités, conductances, phénomènes de polarisation...) : le but de cet article n'est pas de déterminer précisément la fréquence de mesure optimale, mais de dégager les tendances importantes.

1. LA CELLULE DE CONDUCTIMÉTRIE, SIÈGE D'UNE ÉLECTROLYSE ?

1.1. Conductivité, conductance, résistance

Considérons une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle plonge une cellule de conductimétrie. La conductivité de la solution peut être évaluée à partir des conductivités molaires des ions qui la constituent ou trouvée dans des tables : pour la solution décimolaire d'acide chlorhydrique, elles indiquent une conductivité $\sigma = 3,91 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ à 298 K [6]. Cette conductivité est reliée à la conductance G de la « portion de solution » comprise dans la cellule par la relation ⁽¹⁾ $G = k\sigma$ où k est la constante de la cellule (ne dépendant que des caractéristiques géométriques de la cellule et de l'état de surface des électrodes ⁽²⁾ [7]) : pour $k = 1,00 \text{ cm}$, on obtient $G = 39,1 \text{ mS}$, soit une résistance de cette portion de solution $R_{sol} = 25,6 \Omega$.

Dans la suite de cet article, les cellules envisagées seront du type de celles rencon-

- (1) On trouve également la relation en sens inverse ($\sigma = kG$) où la constante de cellule a alors la dimension de l'inverse d'une longueur. Dans tout cet article, la constante de cellule sera homogène à une longueur et on écrira la relation $G = k\sigma$.
- (2) La constante de cellule est parfois approchée (voire définie...) par la relation $k = S/l$ où S est la surface des électrodes et l leur écart mais cette correspondance est mauvaise en raison de la déformation des lignes de champ dans la cellule et de l'importance de l'état de surface des électrodes : la surface active d'une électrode recouverte de métal pulvérulent est plus élevée que sa surface géométrique.

trées dans les lycées : surface S de l'ordre du cm^2 , écart l entre les plaques de l'ordre du centimètre et constante de cellule k de l'ordre du centimètre.

1.2. Mouvement des ions dans la cellule

Le phénomène justifiant la conduction du courant est la migration des cations et des anions en sens opposés, contributions additives pour le transport du courant [2], comme le montre la figure 1.

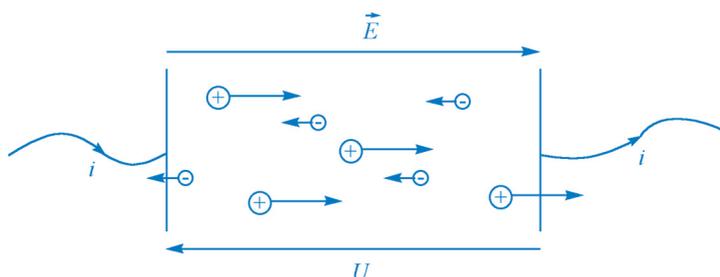


Figure 1 : Migration des ions dans une cellule conductimétrique.

Cette interprétation ne pose pas de problème pour les ions au cœur de la solution, mais qu'advient-il des ions très proches des deux plaques qui, entraînés par la force de Lorentz, viennent « percuter » les plaques de la cellule ?

1.3. Impossibilité d'électrolyse

L'idée la plus immédiate consiste à envisager l'électrolyse partielle de la solution : dans le cas de la figure 1, les cations hydrogène seraient réduits en dihydrogène sur l'électrode de droite (cathode) et les anions chlorure oxydés en dichlore sur l'électrode de gauche (anode) et ces échanges électroniques permettraient la transmission du courant vers l'extérieur de la cellule, sous forme de déplacement électronique. Cette interprétation justifierait également l'intérêt de la tension alternative : au cours d'une demi-période, la composition de la solution serait modifiée sur chaque plaque, mais ces processus pourraient être partiellement compensés lors de la demi-période suivante au cours de laquelle le sens de l'intensité, de la tension et du champ électrique sont inversés et où le dihydrogène serait oxydé en ions hydrogène à l'électrode de droite (anode) et le dichlore réduit en ions chlorure à l'électrode de gauche (cathode), à condition que les réactions ne soient pas irréversibles.

Les courbes intensité-potential sur électrode de platine pour ce système ont l'allure donnée sur la figure 2 (page ci-après).

La tension minimale pour effectuer une électrolyse observable de la solution décimolaire d'acide chlorhydrique est donc d'environ 1,5 V alors que l'amplitude de la ten-

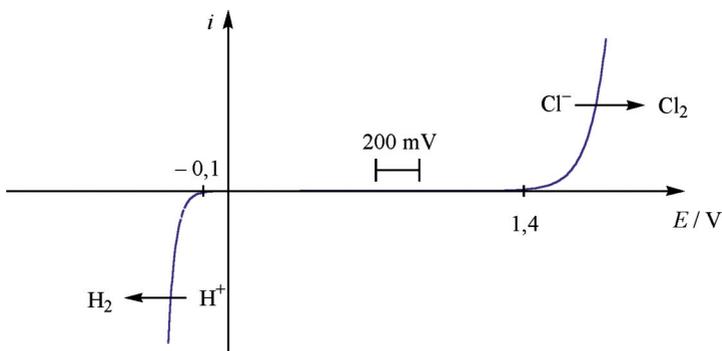


Figure 2 : Allure des courbes intensité (i) – potentiel (E) pour une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur des électrodes de platine (sans tenir compte de l'oxydation de l'eau, qui se produit à un potentiel plus élevé que celle des ions chlorure).

sion alternative aux bornes de la cellule de conductimétrie est le plus souvent comprise entre 10 et 200 mV selon les appareils. Même pour une tension de 200 mV, on ne peut donc pas simultanément avoir oxydation à l'anode et réduction à la cathode avec des courants opposés et détectables.

Dans ces conditions, il est donc impossible que le processus mis en œuvre aux électrodes soit une électrolyse : la tension est trop faible pour que celle-ci se produise avec un courant d'intensité détectable.

La seule situation où une électrolyse est envisageable est le cas d'un électrolyte contenant les deux membres d'un couple oxydoréducteur rapide ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ par exemple), comme le montre la figure 3. La tension imposée U , même faible, permet d'obtenir un courant d'oxydation i_a et un courant de réduction $i_c = -i_a$, non nuls.

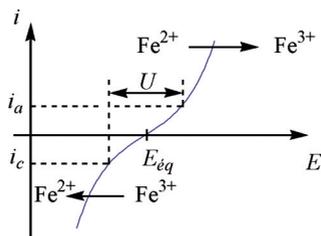


Figure 3 : Conditions d'électrolyse en présence d'un couple rapide ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$).

Néanmoins, cette situation est très rare en pratique : la conductimétrie est souvent utilisée dans des titrages (acido-basiques, par précipitation notamment) ou pour des suivis cinétiques de réactions impliquant des ions [8], mais très rarement pour étudier des

phénomènes d'oxydoréduction où la situation de la figure 3 pourrait se produire. Un processus faradique (c'est-à-dire une conversion entre une forme oxydée et une forme réduite accompagnée d'un transfert d'électron) étant impossible dans la plupart des cas, le phénomène en jeu aux électrodes est nécessairement « non faradique ».

2. CAPACITÉ DE DOUBLE COUCHE

2.1. Interface métal - solution

Il existe une différence de potentiel électrostatique à l'interface entre un métal et une solution : le métal porte une charge q_M , répartie sur une épaisseur très faible, inférieure à 10 pm, cette charge est compensée par une charge opposée $q_S = -q_M$ dans la portion de solution au voisinage du métal, sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm [9-10].

Cette *double couche électrochimique* est classiquement décrite par le modèle de Stern schématisé figure 4 (cf. page ci-après) [9-11]. Une « couche compacte » constituée des premières molécules de solvant se trouve au voisinage immédiat du métal, son épaisseur est de l'ordre de 0,1 nm (dimension des molécules) : le potentiel électrostatique ϕ évolue linéairement dans cette couche, à partir de ϕ_M , potentiel au sein du métal. Le champ électrostatique dans cette très fine couche où le potentiel varie de façon importante est de l'ordre du $\text{GV} \cdot \text{m}^{-1}$. Elle est suivie d'une « couche diffuse »⁽³⁾ où la densité volumique de charge est moins importante et où le potentiel évolue de façon approximativement exponentielle, jusqu'à atteindre le potentiel électrostatique au cœur de la solution (ϕ_S).

La double couche électrochimique se comporte approximativement comme un condensateur dont la capacité C_{dc} varie avec la différence de potentiel interfaciale et la composition de l'électrolyte, mais cette capacité surfacique est en général de l'ordre de $10 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour des électrodes métalliques [9-10].

2.2. Retour à la cellule conductimétrique

Dans un premier temps, une cellule conductimétrique peut donc être modélisée par l'enchaînement d'une interface métal - solution équivalente à un condensateur de capa-

(3) La « couche diffuse » n'a rien à voir avec la « couche de diffusion » correspondant à la portion de solution dans laquelle la concentration en espèce réactive évolue lorsqu'une réaction se produit à l'électrode : la « couche de diffusion » est électriquement neutre et son épaisseur est de l'ordre de 10 μm , la « couche diffuse » de la « double couche électrochimique » est environ mille fois plus fine et elle est chargée électriquement.

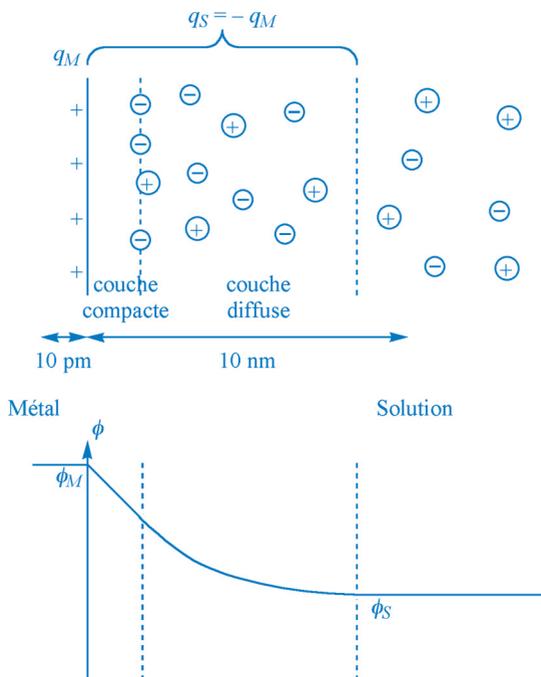


Figure 4 : Représentation de la double couche électrochimique dans le modèle de Stern⁽⁴⁾ (en haut), évolution du potentiel électrostatique entre le métal et la solution (en bas)

acité C_{dc} , d'une portion de solution de résistance R_{sol} et d'une seconde interface équivalente à un condensateur de capacité C_{dc} , comme indiqué figure 5.



Figure 5 : Première modélisation d'une cellule conductimétrique.

Ce circuit est équivalent à celui de la figure 6, où les condensateurs en série ont été regroupés en un seul, de capacité $C'_{dc} = C_{dc}/2$.



Figure 6 : Première modélisation d'une cellule conductimétrique, condensateurs regroupés.

(4) Les molécules de solvant ne sont pas représentées. En solution aqueuse, les cations, plus solvatés que les anions, sont généralement un peu plus éloignés de l'interface avec le métal.

2.3. Comportement de la cellule conductimétrique en régime stationnaire

La réponse en intensité à un échelon de tension E d'un tel circuit est donnée par :

$$i = \frac{E}{R_{sol}} \exp\left(-\frac{t}{R_{sol} C'_{dc}}\right)$$

L'intensité décroît donc de façon exponentielle avec un temps caractéristique $\tau = R_{sol} C'_{dc}$. Avec des ordres de grandeur courants pour une cellule conductimétrique ordinaire plongeant dans une solution assez conductrice ($R_{sol} = 100 \Omega$, $C'_{dc} = 10 \mu\text{F}$), on obtient donc un temps caractéristique de décroissance du courant de l'ordre de la milliseconde.

Ainsi, si l'on impose une tension continue aux bornes d'une cellule conductimétrique, on observe un courant au moment de l'établissement de cette tension, ce courant décroît en quelques millisecondes, une fois que les condensateurs ont été chargés, c'est-à-dire une fois que les doubles couches électrochimiques à chaque interface métal - solution sont saturées. En régime stationnaire, on observe donc un courant nul, il est alors impossible de mesurer la résistance de la solution R_{sol} par cette méthode.

La « polarisation des électrodes » correspond à ce phénomène de saturation des doubles couches électrochimiques ainsi qu'à l'éventuelle modification de l'environnement des électrodes en cas de phénomène d'électrolyse.

3. FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE EN RÉGIME SINUSOÏDAL

Un premier intérêt du régime sinusoïdal apparaît donc à présent : en régime stationnaire, les doubles couches électrochimiques sont saturées ; si la fréquence du signal sinusoïdal est assez élevée, les condensateurs modélisant ces doubles couches peuvent se comporter comme des interrupteurs fermés et donner ainsi accès à la mesure de la résistance de la solution.

À ces fréquences élevées, le courant passe donc entre la solution et le métal (au niveau des plaques de la cellule) par un processus non faradique lié à la modification des doubles couches électrochimiques : il faut que la variation de tension imposée soit plus rapide que la réponse de la double couche, qui est de l'ordre de la milliseconde pour une cellule classique plongeant dans une solution assez conductrice ($R_{sol} \sim 100 \Omega$).

3.1. Fonctionnement de la cellule modélisée par un circuit (R_{sol} , C'_{dc}) en régime sinusoïdal forcé

Reprenons la cellule modélisée comme sur la figure 6. Le principe de la mesure

consiste à mesurer l'impédance de la cellule conductimétrique. Pour le circuit (R_{sol} , C'_{dc}) série :

$$Z = \frac{1}{j\omega C'_{dc}} + R_{sol}$$

Par conséquent, si $\omega \gg \frac{1}{R_{sol} C'_{dc}}$, $Z \approx R_{sol}$ et la mesure de l'impédance donne directement accès à la résistance de la solution. La pulsation minimale pour que cette approximation soit valide dépend donc de la résistance de la solution (on admet que C'_{dc} ne change pas d'ordre de grandeur d'une solution électrolytique à l'autre, pour une cellule donnée) : plus la solution est conductrice, plus cette pulsation minimale est élevée, ce qui est logique puisque le temps caractéristique de charge de la double couche est proportionnel à R_{sol} , il diminue donc quand la solution devient plus conductrice.

3.2. Possibilité de processus faradiques

L'analyse précédente a supposé que le courant circulait uniquement entre la solution et les plaques métalliques par un processus non faradique. Néanmoins, il est tout de même légitime de tenir compte d'un éventuel problème d'électrolyse si la tension imposée entre les deux plaques est plus élevée ou si la solution électrolytique contient des espèces susceptibles d'électrolyse, par exemple le couple rapide Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Le courant est alors susceptible de circuler entre la solution et les plaques par deux voies parallèles : un processus non faradique capacitif pris en compte jusqu'ici et un processus faradique dans lequel des espèces seraient oxydées et réduites aux électrodes. La cellule électrochimique peut alors être modélisée comme sur la figure 7 où l'impédance du processus faradique est représentée par une « résistance de transfert » R_t ⁽⁵⁾.

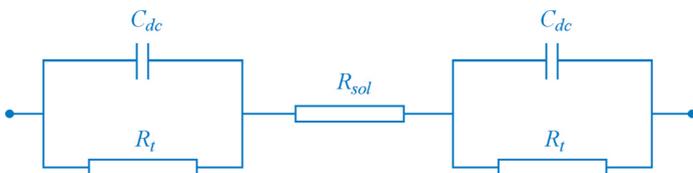


Figure 7 : Modélisation d'une cellule électrochimique prenant en compte les processus faradiques et non faradiques aux électrodes

(5) Cette modélisation de l'impédance faradique par une simple résistance est une approximation assez grossière car l'expérience montre qu'elle dépend de la fréquence. La résistance de transfert R_t est la limite haute fréquence de l'impédance faradique ; la limite basse fréquence de cette même impédance est la résistance de polarisation R_p , inverse de la pente de la courbe intensité-potentiel stationnaire [11]. Dans le cas d'un système proche de l'équilibre sans limitation par le transport de matière, $R_p = R_t$. Cette modélisation sera suffisante dans le cadre de cette étude visant simplement à montrer l'influence qualitative du choix de la fréquence dans une mesure conductimétrique.

Le circuit de la figure 7 est équivalent à celui de la figure 8, où les deux interfaces sont globalement modélisées par un condensateur de capacité $C'_{dc} = C_{dc}/2$ en parallèle avec une résistance $R'_t = 2 R_t$.

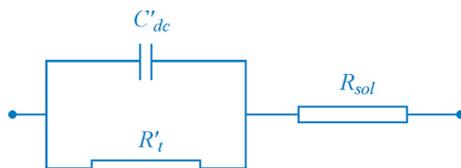


Figure 8 : Modélisation d'une cellule électrochimique prenant en compte les processus faradiques et non faradiques aux électrodes, interfaces regroupées.

La résistance R_t représente le processus faradique d'oxydation ou de réduction sur l'électrode. Cette résistance est donc l'inverse de la pente de la courbe intensité-potentiel du couple considéré à l'électrode (cf. figure 9).

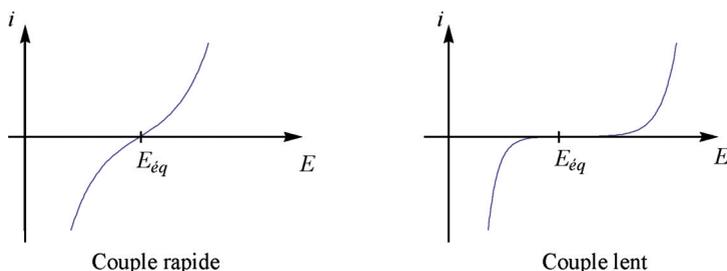


Figure 9 : Allure des courbes intensité-potentiel pour un couple rapide et un couple lent

Pour un couple rapide, un changement de potentiel provoque toujours une variation importante d'intensité, ce qui correspond à une résistance faible. Mais pour un couple lent, pour un potentiel proche du potentiel d'équilibre, une variation de potentiel provoque une très faible variation d'intensité, d'où une résistance équivalente élevée.

Dans le cas de systèmes sans limitation par le transport de matière (ni adsorption spécifique, passivation... ; ces hypothèses seront toujours supposées vérifiées toujours considéré ici), l'intensité du courant i est donnée par la relation de Butler-Volmer⁽⁶⁾ :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right]$$

où i_0 est le courant d'échange, $\eta = E - E_{éq}$ la surtension imposée à l'électrode par

(6) Cette équation n'est pas d'application concrète très commode car i_0 et $E_{éq}$ dépendent des concentrations au voisinage de l'électrode, qui varient en cas de processus électrochimiques. Dans le cadre de la conductimétrie, ces processus se produisent très peu et ne gênent pas l'utilisation pratique de cette relation.

rapport à son potentiel d'équilibre E_{eq} , α le coefficient de transfert compris entre 0 et 1 (généralement proche de 0,5), n le nombre d'électrons échangés entre l'oxydant et le réducteur dans le processus électrochimique, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. La « vitesse » d'un couple est donc essentiellement déterminée par la valeur du courant d'échange i_0 [9].

Dans le cas où la surtension est assez faible ($nF\eta \ll RT$)⁽⁷⁾, la relation de Butler-Volmer se réarrange : $i \approx \frac{nF\eta}{RT} i_0$, la résistance R_t est alors : $R_t = \frac{\eta}{i} \approx \frac{RT}{nFi_0}$. Elle dépend donc essentiellement du courant d'échange i_0 (ou de la densité de courant d'échange j_0), c'est-à-dire de la « vitesse » du couple : comme prévu sur l'allure des courbes intensité-potentiel, R_t est faible pour un couple rapide, élevée pour un couple lent.

Les valeurs de j_0 varient considérablement d'un couple à l'autre (plusieurs ordres de grandeur), elles dépendent aussi des concentrations en espèces actives et du métal constituant l'électrode (ce sera le platine pour les conductimètres habituels). Pour le couple très lent H^+/H_2 sur plomb, on trouve $j_0 \sim 10^{-8} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; pour les couples les plus rapides que l'on puisse envisager dans des situations raisonnables ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à des concentrations classiques par exemple), $j_0 \sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [12] ce qui correspond, par unité de surface, à $R'_t = 2 R_t \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pour obtenir une bonne mesure de R_{sol} , il faut à nouveau que la pulsation ω soit la plus élevée possible, afin que l'impédance du condensateur soit faible par rapport à R'_t (ce qui permet de la court-circuiter et de se ramener au cas de la figure 3) et par rapport à R_{sol} . Si les deux résistances sont du même ordre de grandeur (quelques dizaines d'ohms pour les cellules de dimensions habituelles), les contraintes sont les mêmes et une fréquence d'au moins quelques dizaines de kilohertz est suffisante.

S'il n'y a pas de processus faradiques rapides (augmentation de R'_t) et/ou si la solution est moins conductrice (augmentation de R_{sol}), cet ordre de grandeur de fréquence est *a fortiori* suffisant.

Si la solution électrolytique étudiée contient les deux membres d'un couple rapide, il est néanmoins possible qu'il se produise un léger phénomène d'électrolyse, notamment si la tension imposée est élevée. Mais la tension alternative permet que les processus d'oxy-

(7) En pratique, cette approximation n'est pas toujours valable mais on supposera que les résultats réels ne changent pas les ordres de grandeur obtenus ici.

dation et de réduction se compensent : l'oxydant fabriqué pendant une demi-période à une électrode (anode) est consommé pendant la période suivante où la même électrode joue le rôle de cathode.

On peut donc penser que l'opérateur a toujours intérêt à se placer à la fréquence la plus élevée possible, ce qui lui assure que l'impédance du condensateur modélisant les deux doubles couches est très faible. Mais d'autres problèmes peuvent alors apparaître...

3.3. Capacités parasites

Tout circuit électronique imprimé comporte des capacités parasites (de l'ordre de 10^{-9} F) qui peuvent devenir gênantes lorsque la fréquence devient très élevée et que leur impédance diminue trop⁽⁸⁾. Dans le cas étudié ici, la cellule de conductimétrie elle-même, constituée par deux plaques assez proches en vis-à-vis, constitue elle-même un condensateur de capacité « géométrique » [4] $C_g \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{l}$. Avec $S/l = 1$ cm (on retrouve la « constante de cellule ») et $\epsilon_r = 80$ (pour l'eau), on trouve $C_g = 7 \cdot 10^{-12}$ F.

Il s'ajoute donc cette capacité géométrique en parallèle de l'ensemble du circuit précédent (cf. figure 10).

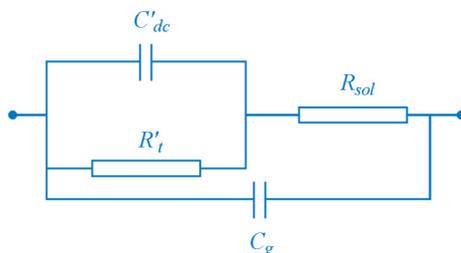


Figure 10 : Schéma de la cellule conductimétrique prenant en compte la capacité géométrique.

Il est toujours souhaitable que la fréquence soit assez élevée pour que $\frac{1}{\omega C'_{dc}} \ll R'_t$ mais il ne faut pas qu'elle le soit trop, car on doit avoir $\frac{1}{\omega C_g} \gg R_{sol}$. Cette nouvelle condition ne pose pas de problème pour des solutions assez conductrices (car C_g est très faible), mais peut devenir contraignante avec des électrolytes très dilués pour lesquels R_{sol} devient très élevée (par exemple de l'ordre de $10^6 \Omega$ pour de l'eau distillée dans une cellule classique).

(8) La notice des conductimètres Radiometer mentionne par exemple la capacité des câbles de connexion de 70 à 500 pF, dépendant de leur longueur, elle précise que ces capacités peuvent intervenir lors de mesures de conductivités faibles.

3.4. Spectroscopie d'impédance et influence de la fréquence sur la mesure

Une méthode d'étude des impédances de cellules électrochimiques consiste à tracer le diagramme d'impédance dans le « plan de NYQUIST des électrochimistes » donnant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle lorsque la fréquence varie.

Par exemple, le diagramme d'impédance du circuit (R, C) parallèle dans le plan de NYQUIST est représenté figure 11. C'est un demi-cercle coupant l'axe des abscisses aux abscisses 0 et R, décrit par fréquence croissante de la droite vers la gauche et atteignant le maximum de $-\text{Im}(Z)$ pour $\omega RC = 1$.

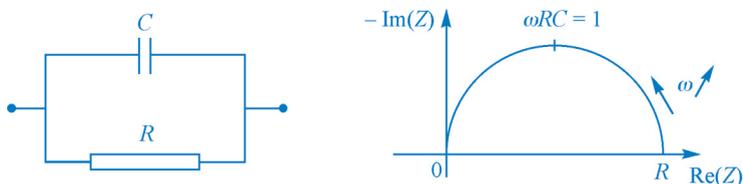


Figure 11 : Circuit (R, C) parallèle et son diagramme d'impédance dans le plan de NYQUIST.

L'interprétation des diagrammes d'impédance permet d'étudier la dynamique des systèmes électrochimiques : résistance de transfert, transport de matière, conductance [11]... La mesure de la conductivité d'une solution peut être effectuée par cette méthode, ce qui permet de s'affranchir du choix de la fréquence de mesure et de déterminer l'ensemble des caractéristiques (résistances, capacités) du système [13].

On présente maintenant le détail des résultats dans le modèle de circuit de la figure 10 pour trois cas distincts : solution très conductrice avec processus faradique (c'est-à-dire riche en ions et comportant un couple rapide d'où un processus redox aux électrodes) sur la figure 12 ; solution très peu conductrice sans processus faradique (solution ionique très diluée) sur la figure 13 ; solution très conductrice sans processus faradique (riche en ions, mais sans processus redox aux électrodes, c'est le cas le plus courant en pratique) sur la figure 14. Pour chaque cas, trois graphes sont présentés :

- ◆ Diagramme d'impédance dans le plan de NYQUIST des électrochimistes, toujours parcourus par pulsation croissante de droite à gauche ; R_{sol} est obtenue à la limite haute fréquence de la boucle de droite (due à (R'_t, C'_{dc})) et à la limite basse fréquence de la boucle de gauche (due à (R_{sol}, C_g)). En raison des ordres de grandeur de résistances très variables d'un électrolyte à l'autre, ces deux boucles ne sont pas toujours simultanément observables expérimentalement.
- ◆ Évolution de la partie réelle de l'impédance (grandeur effectivement accessible à la mesure [4]) $\text{Re}(Z)$ en fonction de $\log \omega/s^{-1}$. Dans tous les cas : à basse fréquence,

$\text{Re}(Z) = R'_t + R_{sol}$; à fréquence « intermédiaire » (zone recherchée), on trouve un palier sur lequel $\text{Re}(Z) = R_{sol}$; $\text{Re}(Z)$ tend vers 0 à très haute fréquence.

- ◆ Erreur sur R_{sol} (définie par $\frac{|\text{Re}(Z) - R_{sol}|}{R_{sol}}$) en fonction de $\log \omega/s^{-1}$: il faut bien sûr se placer dans la zone de fréquence où cette erreur est minimale [4]

Dans ces trois cas, on a choisi $C'_{dc} = 10^{-5}$ F et $C_g = 10^{-9}$ F (valeur plus élevée que la capacité géométrique réelle, mais prenant en compte des capacités parasites dans les circuits de mesure). Le but de cette étude n'est pas de déterminer des valeurs précises de fréquences, mais d'obtenir des informations qualitatives sur l'influence de la pulsation sur la mesure.

Dans le cas de la solution très conductrice avec processus faradique (cf. figure 12), la pulsation de mesure doit être assez élevée (10^5 à 10^6 s⁻¹) afin que l'impédance du condensateur modélisant la double couche soit faible par rapport à la résistance de transfert et la résistance de la solution.

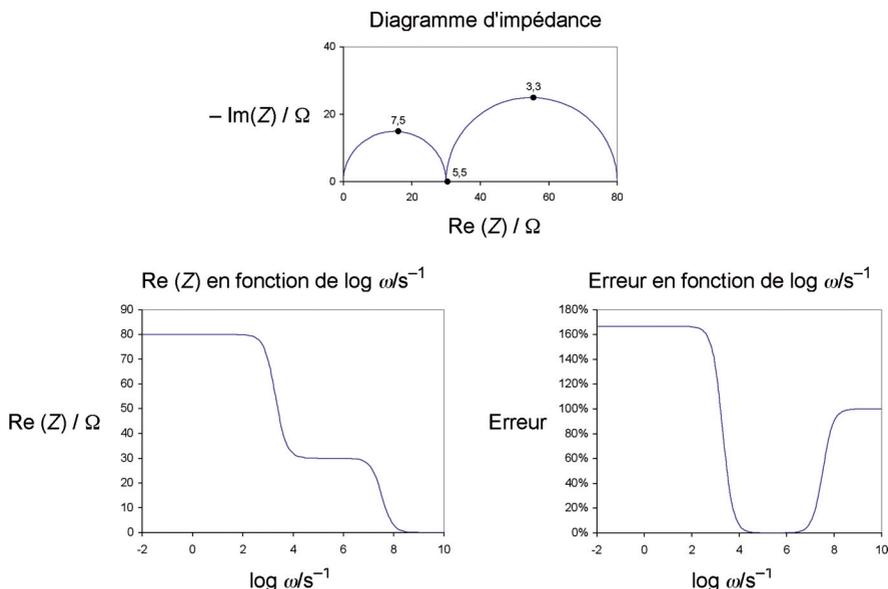


Figure 12 : Solution très conductrice avec processus faradique

$$R_{sol} = 30 \Omega \quad R'_t = 50 \Omega \quad C'_{dc} = 10^{-5} \text{ F} \quad C_g = 10^{-9} \text{ F}.$$

Les points signalés sur le diagramme d'impédance correspondent aux valeurs indiquées de $\log \omega/s^{-1}$.

Dans le cas de la solution très peu conductrice sans processus faradique (cf. figure

13), la pulsation de mesure doit être très faible (de 10 à 100 s⁻¹) pour s'affranchir des capacités parasites, dont le rôle ne serait plus négligeable par rapport à R_{sol} à fréquence élevée.

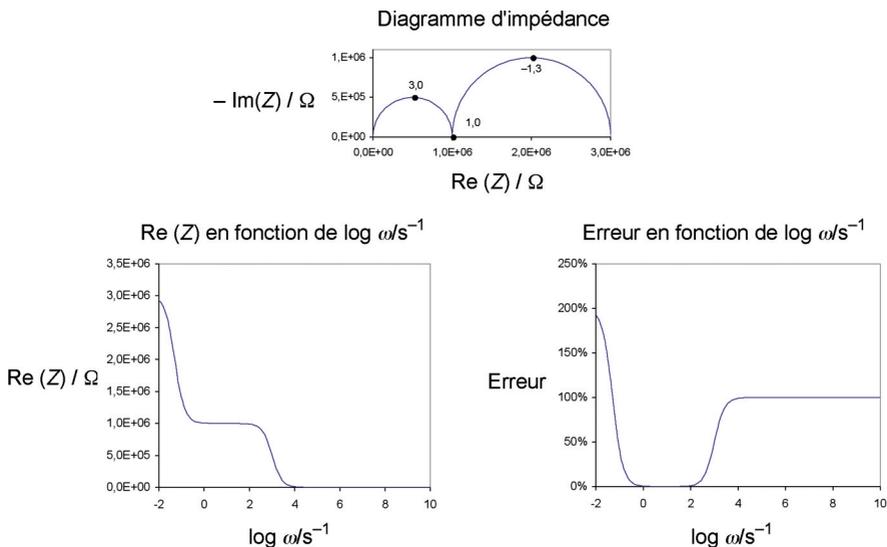


Figure 13 : Solution très peu conductrice sans processus faradique

$$R_{sol} = 10^6 \Omega \quad R'_t = 2 \cdot 10^6 \Omega \quad C'_{dc} = 10^{-5} \text{ F} \quad C_g = 10^{-9} \text{ F}.$$

S'il n'y avait strictement aucun processus faradique, R'_t serait infinie. On prend ici $R'_t = 2 \cdot 10^6 \Omega$ pour modéliser un processus extrêmement lent ou impliquant des espèces très peu concentrées (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ par exemple).

Le cas de la solution très conductrice sans processus faradique (*cf.* figure 14, page ci-contre) est le plus courant est aussi le plus « sympathique » : il existe une très grande plage de pulsations (de 10² à 10⁶ s⁻¹) telles que les phénomènes redox et les capacités faradiques n'interfèrent pas sur la mesure de R_{sol} .

4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'étude du paragraphe précédent a montré que, pour obtenir une mesure de R_{sol} avec une précision acceptable, la pulsation devait être comprise entre deux valeurs : une valeur minimale pour s'affranchir de la résistance de transfert liée aux processus redox aux électrodes et afin que l'influence de capacité de double couche soit négligeable devant R_{sol} , une valeur maximale pour ne pas être gêné par les capacités parasites.

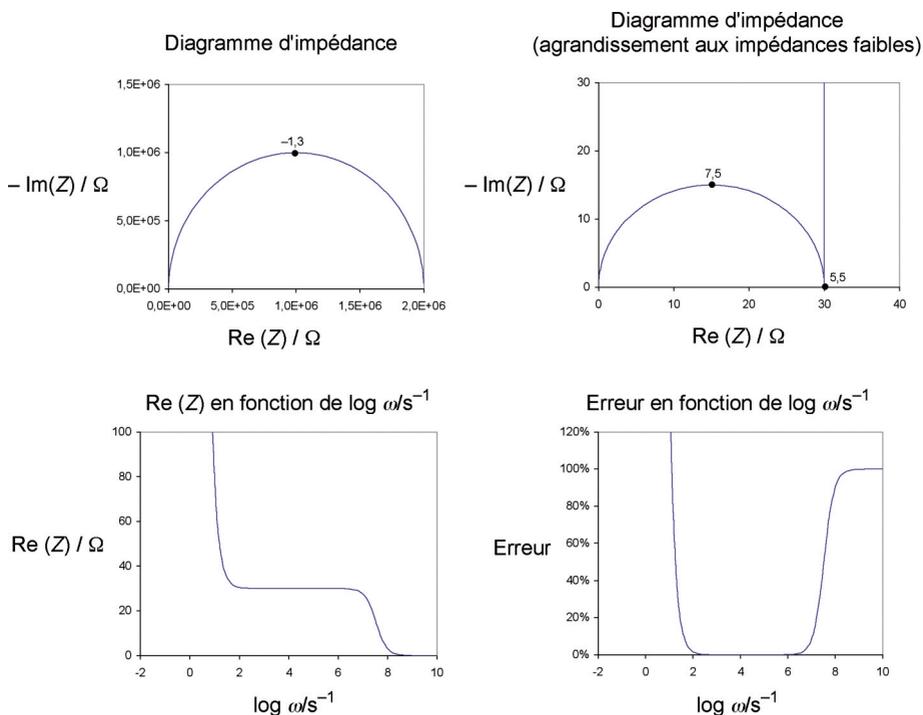


Figure 14 : Solution très conductrice sans processus faradique

$$R_{sol} = 30 \Omega \quad R'_t = 2 \cdot 10^6 \Omega \quad C'_{dc} = 10^{-5} \text{ F} \quad C_g = 10^{-9} \text{ F}.$$

Des études expérimentales [4] ont été menées sur des cellules de conductimétrie de laboratoire afin de déterminer la plage optimale de fréquence pour la meilleure mesure de conductances : les auteurs ont cherché les fréquences minimale (f_{\min}) et maximale (f_{\max}) pour obtenir la résistance R_{sol} de la portion de solution dans la cellule avec une erreur (définie comme au paragraphe précédent par $\frac{|\text{Re}(Z) - R_{sol}|}{R_{sol}}$) inférieure à 5 %.

Lors de l'étude, pour des raisons pratiques, les auteurs étaient limités à des fréquences inférieures à 10 kHz, valeur trop faible pour mettre en évidence la gêne due aux capacités parasites : le seul résultat expérimental concernant la fréquence maximale est donc $f_{\max} > 10 \text{ kHz}$ dans tous les cas présentés ci-dessous.

Le tableau 2 récapitule les résultats obtenus [4] avec une cellule Tacussel CM02 G de constante de cellule $k = 1,64 \text{ cm}$, comportant des électrodes en platine poli de surface $S = 0,64 \text{ cm}^2$, sous une tension alternative d'amplitude $U = 10 \text{ mV}$, à $19 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solution	R_{sol}/Ω	$C'_{dc}/\mu\text{F}$	f_{min}/Hz
H^+ , Cl^- 10 %	2,6	16,6	5 614
K^+ , Cl^- 1 mol · L ⁻¹	6,6	11,5	4 633
K^+ , Cl^- 0,1 mol · L ⁻¹	53	11,5	1 772
K^+ , Cl^- 0,01 mol · L ⁻¹	440	9,4	316
Eau de ville	1 202	10,9	177

Tableau 2

On vérifie bien que la capacité de double couche⁽⁹⁾ varie faiblement avec la solution, cette évolution reste donc mineure pour f_{min} .

Comme prévu, plus la solution est conductrice (donc R_{sol} faible), plus la fréquence minimale est élevée : pour un cas où R_{sol} est très faible, une fréquence trop faible donne une contribution trop importante à la capacité de double couche dans l'impédance de la cellule, qui trouble la mesure.

Les auteurs [4] ont également cherché à évaluer l'influence de l'état de surface des plaques de la cellule de conductimétrie pour les mêmes solutions, ils ont mesuré R_{sol} , C'_{dc} et f_{min} pour deux cellules :

- cellule 1 : Tacussel CM02 G de constante de cellule $k = 1,64$ cm, électrodes en platine poli de surface $S = 0,64$ cm², tension alternative d'amplitude $U = 10$ mV, 19 °C ;
- cellule 2 : Tacussel CM02 G de constante de cellule $k = 0,84$ cm, électrodes en platine platiné de surface $S = 0,25$ cm², tension alternative d'amplitude $U = 100$ mV, 19 °C.

Solution	Cellule	R_{sol}/Ω	$C'_{dc}/\mu\text{F}$	f_{min}/Hz
K^+ , Cl^- 0,1 mol · L ⁻¹	1	53	11,5	1 772
	2	102	494	383
K^+ , Cl^- 0,01 mol · L ⁻¹	1	440	9,5	316
	2	789	438	46
Eau de ville	1	1 202	10,9	177
	2	2 266	484	17

Tableau 3

(9) L'analyse des diagrammes d'impédance expérimentaux montre que la « capacité de double couche » ne se comporte pas comme un pur condensateur mais plutôt comme une impédance de type $1/k(j\omega)^{\alpha}$.

Pour une même solution, les différences de résistance sont dues aux différences entre les constantes de cellule. En revanche, malgré leur surface plus faible, les plaques de la cellule 2 (platine platiné) donnent une capacité de double couche plus de quarante fois plus élevée que celles de la cellule 1 (platine poli) : le dépôt de platine pulvérisé permet d'augmenter la surface de contact entre l'électrode et la solution et donc d'augmenter la quantité d'ions susceptibles d'intervenir dans la double couche électrochimique.

Cette augmentation de capacité permet de diminuer la fréquence minimale de mesure ; ou encore, à fréquence donnée, elle permet d'augmenter la précision de la mesure.

La même étude [4] a été conduite avec des électrodes industrielles ; nous reportons dans le tableau 4 les valeurs de f_{\min} et f_{\max} (pour une erreur inférieure à 5 %) pour la cellule Électrofact 50.021 conçue pour la mesure de la conductivité d'eaux très pures, ses électrodes sont en acier inoxydable, sa constante $k = 90$ cm, les mesures sont effectuées à 18 °C.

Solution	U /mV	R_{sol}/Ω	$C'_{dc}/\mu\text{F}$	f_{\min}/Hz	f_{\max}/Hz
K^+ , Cl^- 0,1 mol · L ⁻¹	10	4,57		3 800	> 10 000
Eau permutée	100	$6 \cdot 10^4$	1,05	10	316

Tableau 4

Pour la solution très conductrice, le résultat est analogue aux résultats obtenus avec les cellules de laboratoire, mais pour l'eau permutée, on observe une fréquence maximale au-delà de laquelle les impédances des capacités parasites deviennent trop faibles et perturbent la mesure : il en résulte une plage de fréquences assez étroite pour effectuer convenablement cette mesure de conductance.

Cette étude expérimentale permet donc de confirmer les tendances prévues par l'analyse électrique du paragraphe 3 : les hautes fréquences sont nécessaires pour la mesure de conductivités élevées et les basses fréquences pour les conductivités faibles.

En conclusion, le passage du courant entre la solution et les plaques métalliques des cellules de conductimétrie est assuré par modification de la double couche électrochimique à la surface des plaques métalliques.

L'utilisation de courant alternatif lors des mesures est indispensable pour que ces doubles couches électrochimiques ne soient jamais saturées et que l'impédance des condensateurs qui les modélisent soit faible. Cela explique que la fréquence utilisée par les conductimètres augmente avec la conductance à mesurer : plus la résistance R_{sol} est faible plus la pulsation ω doit être élevée pour que cette condition soit réalisée. En revanche, elle ne doit pas non plus être trop élevée afin que les impédances des capacités parasites ne deviennent pas trop faibles.

Très schématiquement, la mesure conductimétrique revient donc à la mesure de la résistance de fuite (R_{sol}) d'un condensateur (C_g). Le choix de fréquence de mesure résulte d'un compromis entre une haute fréquence nécessaire pour éviter les phénomènes de polarisation et une basse fréquence nécessaire pour diminuer l'impact des capacités parasites. Ce compromis peut être difficile, voire impossible, en fonction de la nature de l'électrolyte, d'où l'intérêt de méthodes alternatives utilisant la spectroscopie d'impédance [13].

Ainsi, lors du changement de gamme d'un conductimètre, qui peut s'accompagner du changement de la fréquence de mesure, on peut se trouver dans des zones de pulsation où la précision de la mesure n'est plus optimale, provoquant des changements de conductance affichée par l'appareil.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Jean-Paul DIARD pour sa relecture et ses corrections de cet article ainsi que pour les références bibliographiques qu'il m'a fournies.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] DAVOUS D., FÉORE M.-C., FORT L., GLEIZE R., LÉVÈQUE T., MAUHOURET M.-B., ZOBIRI T. et JULIEN L. « Le nouveau programme de chimie de la classe de première scientifique – La mesure en chimie ». *Bull. Un. Phys.*, décembre 2000, vol. 94, n° 829, p. 3-32 (pages vertes).
- [2] FLEURY P. « Dosages conductimétriques ». *Bull. Un. Phys.*, novembre 1984, vol. 79, n° 668 (1), p. 203-218.
- [3] SCHMITT P. « Conductimétrie ». *Bull. Un. Phys.*, octobre 2002, vol. 96, n° 847, p. 1429-1440.
- [4] BARRAL G., DIARD J.-P., LE GORREC B., LU DAC TRI et MONTELLA C. « Impédances de cellules de conductivité. I. Détermination des plages de fréquence de mesure de conductivité ». *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, vol. 15, p. 913-924.
- [5] Mode d'emploi du Conductimètre CDM210, Radiometer Analytical, consultable à l'adresse :
<http://www.radiometer-analytical.com/pdf/meterlab/CDM210BT-F.pdf>
- [6] BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Dunod, 1996.
- [7] MARTINEU M.-O., VINCENT D., JEAN-MARIE O., DRIVER C. et LE MARÉCHAL J.-F. « Initiation à la conductimétrie : une activité phare du nouveau programme de première S ». *Bull. Un. Phys.*, octobre 2002, vol. 96, n° 847, p. 1441-1455.
- [8] PETITFAUX C. et BOUILLOT J. « Mesures conductimétriques ». *Bull. Un. Phys.*, octobre 2002, vol. 96, n° 847, p. 1457-1465.

- [9] MIOMANDRE F., SADKI S., AUDEBERT P. et MÉALLET-RENAULT R. *Électrochimie - Des concepts aux applications*. Dunod, 2005.
- [10] BARD A.J. et FAULKNER L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd edition. John Wiley & Sons, 2001.
- [11] DIARD J.-P., LE GORREC B. et MONTELLA C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, 1996.
- [12] ATKINS P.W. *Physical Chemistry*. 4th edition. Oxford University Press, 1990.
- [13] DIARD J.-P., LANDAUD P., LE GORREC B. et MONTELLA C. « Automatic measurement of the conductivity of an electrolyte solution by FFT electrochemical impedance spectroscopy ». *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, vol. 22, p. 1180-1184.



Thomas ZABULON
Professeur de chimie
Lycée Pothier
Orléans (Loiret)