

## Mesure de la conductivité des eaux

La conductivité est utilisée pour la détermination de quantité de matière dans une solution (nombre de moles dissoutes par litre).

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 et conductance d'une solution

La résistance d'un conducteur est définie par le rapport de la tension  $U$  appliquée à ses bornes à l'intensité  $I$  du courant qui le traverse, que le conducteur en question soit un solide ou une solution liquide.

La conductance de ce même conducteur est l'inverse de sa résistance, à savoir le rapport de  $I$  à  $U$  :

$$R = \frac{U}{I} \quad G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

si  $U$  en volts et  $I$  en ampères, on a :  $R$  en  $\Omega$ ,  $G$  en  $\Omega^{-1}$  ou S (siemens)

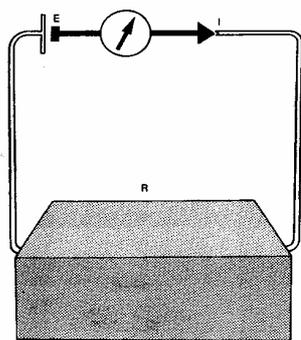


fig.1  
Mesure de résistance  
d'un conducteur métallique  
ou d'une solution gélifiée

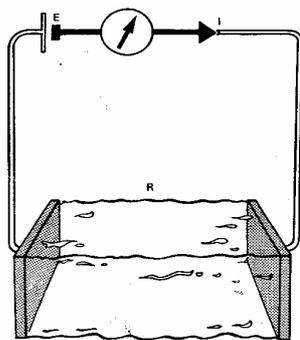


fig.2  
Mesure de résistance  
de solutions comprises  
entre 2 plaques métalliques

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 quantité d'ions présents dans le liquide.

## 2. Les caractéristiques électriques de l'eau utilisées en traitement des eaux sont essentiellement la conductivité ou la résistivité de l'eau.

### 2.1. Notion de conductivité et de résistivité

L'eau pure est peu conductrice du courant électrique car elle ne contient que très peu de particules chargées électriquement (ions), susceptibles de se déplacer dans un champ électrique.

L'eau pure contient à 25°C :  $2 \cdot 10^{-7}$  moles par litre d'ions (H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) mais la présence de 0,5 mg/L de CO<sub>2</sub> dissout augmente sa conductivité d'un facteur 25

De part ses propriétés polaires l'eau dissout de nombreux sels minéraux qui donnent naissance à des ions : ces ions augmenteront la conductivité de l'eau proportionnellement à leurs concentrations (pour de faibles concentrations).

On définit la conductivité d'un corps conducteur par : 
$$g = \frac{l}{RS}$$

avec :

$g$  : conductivité en siemens par mètre (S.m<sup>-1</sup>),

$R$  : sa résistance en ohms, à savoir le rapport de la tension  $U$  à l'intensité  $I$  du courant,

$l$  : distance séparant les points d'application du champ électrique en m : longueur du conducteur ou distance entre les électrodes de mesure

$S$  : section de passage du courant électrique en m<sup>2</sup> : section du conducteur ou surfaces des électrodes de mesure

Pour la mesure de la conductivité de l'eau ayant une faible concentration d'ions on utilisera plutôt comme unité le microsiemens par centimètre (μS.cm<sup>-1</sup>)

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

NB : On utilise aussi la grandeur résistivité :  $r$  qui est l'inverse de la conductivité :  $r = \frac{1}{g} = \frac{RS}{l}$

L'unité SI de résistivité est l'ohm.mètre (Ω.m)

2.2. Influence de la salinité :

- La conductivité augmente (pour des concentrations restant relativement faibles) proportionnellement à l'augmentation de la **concentration en ions de la solution**.
- La conductivité dépend de **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.

Si l'on note  $\Gamma_i$  la conductivité de l'ion "i" (conductivité spécifique en [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}$ ]), la conductivité totale de l'eau peut s'écrire avec une bonne approximation (exact pour des solutions assez diluées) :  $g = \sum_{i=1}^n \Gamma_i c_i$  avec  $c_i$  : concentration de l'ion "i" en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

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

$\Gamma$ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}$ )	Cations	Anions
Calcium $\text{Ca}^{2+}$	2,60	
Magnésium $\text{Mg}^{2+}$	3,82	
Sodium $\text{Na}^+$	2,13	
Potassium $\text{K}^+$	1,84	
Carbonate $\text{CO}_3^{2-}$		2,82
Hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-$		0,715
Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$		1,54
Chlorure $\text{Cl}^-$		2,14
Nitrate $\text{NO}_3^-$		1,15

Exemple d'une eau salée (comme une eau de mer) comportant 10 g de  $\text{Na}^+$  et 20 g de  $\text{Cl}^-$  pour un litre d'eau pure :

On a  $\gamma = \Gamma_{\text{Na}} \cdot 10000 + \Gamma_{\text{Cl}} \cdot 20000 = 2,13 \times 10000 + 2,14 \times 20000 = \underline{64100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}}$

Une autre méthode (mais qui donne des résultats équivalents) consiste à effectuer le calcul suivant en fonction de la conductivité molaire :

$g = \sum_i \gamma_{\text{Xi}} \cdot [\text{Xi}]$

Où  $\gamma$  est la conductivité de la solution, exprimée en  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$   
 $\gamma_{\text{Xi}}$  la conductivité molaire ionique de l'ion Xi, en  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$   
 et  $[\text{Xi}]$  la concentration de cet ion, dont l'unité est le  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  telle que  
 $[\text{Xi}] = \text{concentration en g}\cdot\text{m}^{-3} / \text{masse molaire en g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le tableau Excel suivant effectue directement le calcul de la conductivité des eaux, connaissant la concentration de chaque ion (indications portées sur l'étiquette des eaux en bouteille)

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

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

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

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

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

On retrouve l'exemple précédent de l'eau salée :

$$\gamma = \lambda_{Na} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl} \cdot [Cl^-] = 0,005 \times 10000 / 23 + 0,0076 \times 20000 / 35,5 = 6,46 \text{ S.m}^{-1}$$

résultat équivalent à  $6,46 \cdot 10^6 \mu\text{S.m}^{-1}$  ou  $6,46 \cdot 10^4 \mu\text{S.cm}^{-1}$

### 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  $\theta$ ) 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 10)

### **3. Conditions nécessaires pour faire une bonne mesure de conductivité**

En pratique on réalise un montage, grâce à une cellule conductimétrique, constituée de deux électrodes alimentées sous une différence de potentiel U, et immergée dans le liquide conducteur.

On mesure (ou on stabilise) la tension U et on mesure l'intensité I.

Le résultat de la mesure est en fait la valeur de la conductance G après avoir effectué le rapport I/U.

#### 3.1. Constante de cellule

Pour mesurer la conductivité d'une eau on utilise les relations :

$$U = R \cdot I \quad \text{et} \quad I = G \cdot U \quad (\text{loi d'Ohm}) \quad \text{ainsi que}$$

$$\gamma = \frac{l}{RS} = G \frac{l}{S} = K \cdot G$$

où K est une constante qui est fonction de la géométrie de la cellule ; on l'appelle constante de cellule (en  $\text{m}^{-1}$  ou en  $\text{cm}^{-1}$ ).

NB. La constante de cellule est parfois définie non pas par le rapport de  $\gamma$  à G (en  $\text{m}^{-1}$ ) mais par le rapport de G à  $\gamma$  ; l'unité est alors celle d'une longueur (en m ou en cm)

Un étalonnage avec une solution étalon permet de déterminer la constante de cellule K :

une solution à  $1/50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de KCl donne une conductivité de  $2,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 20 °C.

3.2. Effet de polarisation

Les électrodes soumises à une différence de potentiel subissent des réactions électrochimiques qui modifient très rapidement la nature et la symétrie des électrodes ; la conduction des ions est perturbée et une résistance parasite interfère avec la mesure.

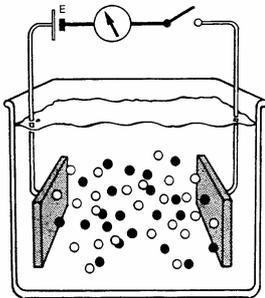


Fig.3  
tension non appliquée  
mouvement ionique libre  
entre les électrodes

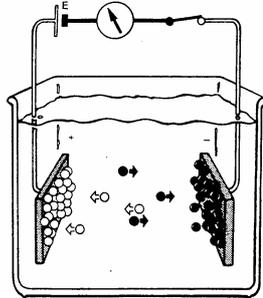


fig.4  
tension appliquée  
cations+ (noirs) attirés par la cathode  
anions- (blancs) attirés par l'anode

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.

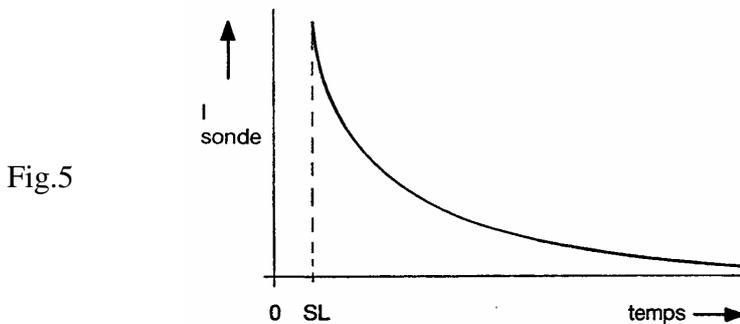


Fig.5

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

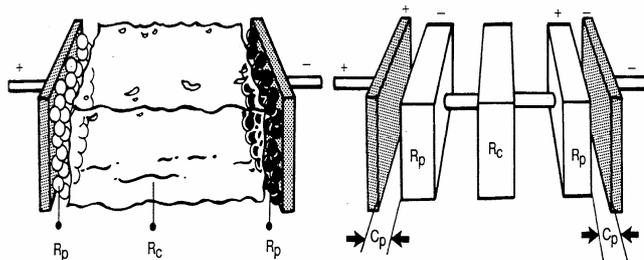


fig.6

fig.7

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

### 3.3. Limitation de l'effet de polarisation

On peut prévenir ou réduire l'effet de polarisation des électrodes par 4 moyens :

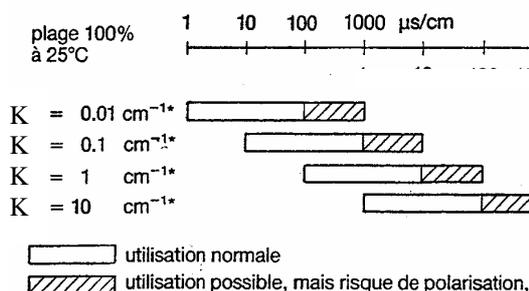
- a) en appliquant une tension alternative : les réactions aux électrodes sont ainsi alternativement activées et désactivées, l'effet de polarisation est très réduit, mais pas totalement annulé et il faut tenir compte de la réactance des capacités parasites aux électrodes et dans les câbles.

La tension effectivement utilisée est alternative sinusoïdale. Les valeurs mesurées sont donc des valeurs efficaces. Dans l'étude proposée, deux fréquences sont proposées : 100 Hz et 1000 Hz.

- b) en choisissant une constante de cellule correcte

La cellule de mesure est équivalente à une résistance (Rcell) et un condensateur d'impédance (Zcell) en parallèle. Il faudra d'une part augmenter le rapport Rcell/Zcell et, d'autre part, pour diminuer l'erreur due à l'effet de la résistance ou de l'impédance de polarisation devant la résistance Rcell à mesurer, il faudra augmenter la constante de cellule :

Exemple de constantes de cellule :



Par exemple,

si  $K = 0,01 \text{ cm}^{-1}$  et  $\gamma = 1000 \text{ }\mu\text{S/cm}$  alors la mesure donne  $G = \frac{g}{K}$  donc  $R = \frac{K}{g} = 10 \text{ }\Omega$ , ce qui est trop faible.

Au contraire si  $K = 1 \text{ cm}^{-1}$  et  $\gamma = 1000 \text{ }\mu\text{S/cm}$  alors la mesure donne  $G = \frac{g}{K}$  donc  $R = \frac{K}{g} = 1000 \text{ }\Omega$  qui permet d'effectuer une mesure suffisamment juste.

- c) en réduisant la densité de courant entre électrodes :
- on peut réduire la tension de polarisation,
  - on peut augmenter la surface des électrodes :
    - en adoptant une conception non plane pour les surfaces des électrodes
    - en revêtant les électrodes d'une couche de platine (traitement électrolytique)
    - en revêtant les surfaces d'électrodes d'une couche de rhodium
- d) en mettant en œuvre une mesure à 4 électrodes

Les 2 électrodes les plus à l'extérieure induisent un courant alternatif dans la cellule, les deux autres permettent la mesure de la conductivité grâce à un circuit à haute impédance. Ainsi les effets de la polarisation ou du dépôt sur les électrodes deviennent négligeables.

#### **4. Mise en œuvre d'une mesure de conductivité**

a) Mesure de la conductivité réelle

*1. Au préalable on effectue un étalonnage de la sonde*

Pour cela, on entre la valeur de la conductivité d'une solution étalon de concentration donnée de KCl par exemple.

(voir tableau CONDUCTIVITE A 20°C DES SOLUTIONS ETALONS DE CHLORURE DE POTASSIUM -page 10) et on entre en donnée la valeur de la conductivité.

Exemple : une solution de normalité N/20 ou 0,05N (qu'on obtient en diluant 5 mL de solution normale (N) dans de l'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir 100 mL de solution) possède une conductivité de 6,0 mS/cm à 20 °C

*Remarque : le coefficient (ou constante) de cellule se trouve ainsi déterminé(e) par le rapport entre la conductivité  $\kappa$  de la solution et la conductance  $G = I/U$  mesurée par l'appareil.*

- La constante de cellule de la sonde utilisée est voisine de 1

*2. On peut donc effectuer la mesure de conductivité réelle d'une solution à la même température que celle de l'étalonnage, la mesure de la conductivité est alors affichée par l'appareil.*

b) Valeur de la conductivité ramenée à 25 °C

Il faut tenir compte du coefficient de température qui est d'environ 2 à 2,5 % par °C et se ramener ainsi à une valeur de conductivité standard à 25 °C.

(voir tableau VARIATION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -page 10)

### **5. En conclusion** : à la température de 20 °C :

L'eau pure a une résistivité de l'ordre de 25 MΩ.cm, et une conductivité de 0,04 μS.cm<sup>-1</sup>

L'eau obtenue par déminéralisation a couramment une résistivité de 18 MΩ.cm

L'eau potable du réseau urbain de distribution a une résistivité de l'ordre de 1000 à 5000 MΩ.cm (200 à 1000 μS.cm<sup>-1</sup>) ( 90% des puisages effectués en France).

Remarques : La résistivité de l'eau potable est sujette à variations comme toute ses autres caractéristiques ; la fourchette proposée n'est qu'indicative.

La France a modifié sa réglementation en matière de qualité de l'eau par le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001, "relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles".

Ce texte met en conformité le droit français avec la directive européenne du 3 novembre 1998. Une remise à jour des textes français et européens était en effet devenue nécessaire, pour actualiser les normes de qualité, (les travaux préparatoires à leur établissement datant d'une vingtaine d'années) et tenir compte de l'évolution des connaissances scientifiques et médicales.

Depuis décembre 2003 ont été établies de nouvelles normes, pour plus de "précaution" ce nouveau décret est encore plus centré sur des impératifs purement sanitaires. L'eau du robinet ne doit pas contenir un nombre ou une concentration de micro-organismes ou de substances susceptibles de constituer un danger potentiel pour la santé des personnes. Comme la nouvelle directive européenne, la nouvelle réglementation française traduit donc un renforcement du principe de précaution, en matière de qualité de l'eau.

Extrait du décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 (Annexe I) : il **impose une conductivité entre 180 et 1000 μS.cm<sup>-1</sup>, une valeur de pH entre 6,5 et 9.**

### **6. Bibliographie**

La conductivité. Théorie et pratique (Yokogawa).

Georges ASCH. Les capteurs en instrumentation industrielle (Dunod)

Bulletins de l'Union des Physiciens n° 829, 834, etc...

#### Sites internet.

[http://perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/aquatech/index\\_1.htm](http://perso.wanadoo.fr/bernard.pironin/aquatech/index_1.htm) (données physiques)

<http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/chromion.pdf>

<http://www.cieau.com/toutpubl/plan/index.htm>

**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 potassium .....74.56g 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	843.6
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