

Chapitre 12

Dosages conductimétriques

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Dans votre livre Il n'y a pas de cours correspondant dans votre livre, car il s'agit de rappels de Première S. La fiche méthode 2, paragraphes 1 à 3, regroupe néanmoins toutes les explications sur les dosages, incluant les dosages conductimétriques. Le TP correspondant est celui proposé dans l'activité 5 page 144.

Conductance La conductance G , exprimée en siemens (symbole S), est l'inverse de la résistance R :

$$G = \frac{1}{R}$$

Conductance d'une solution La portion de solution électrolytique comprise entre des électrodes parallèles, de surface S et distantes de ℓ , a une conductance :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell}$$

σ est la conductivité de la solution, exprimée en $S \cdot m^{-1}$. Elle ne dépend ni du volume de solution, ni du système de mesure.

Conductimètre Appareil mesurant directement la conductivité σ d'une solution.

Certains conductimètres plus rudimentaires fournissent uniquement la conductance G de la solution comprise entre les deux électrodes de la cellule. Pour une cellule donnée,

$$G = K\sigma$$

où K est la constante de cellule. Pour une cellule formée de deux plaques identiques, de sur-

face S , parallèles et en vis-à-vis, distantes de ℓ , la constante de cellule est égale à :

$$K = \frac{S}{\ell}$$

même si certains utilisent la convention inverse ($K = \ell/S$). Si on reste sur cette convention, K est alors exprimée en mètres (m).

Conductivité d'un électrolyte La conductivité σ d'une solution ionique dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution, et de leur concentration molaire $[X_i]$:

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion X_i , donnée dans les tables.

Unités : σ en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré, par mole ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), $[X_i]$ en mole par mètres-cube ($mol \cdot m^{-3}$).

Dosage conductimétrique Comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductance varie lors d'un dosage, au fur et à mesure de disparition des ions titrants et titrés, et de l'apparition des produits de la réaction de dosage.

Dès que l'équivalence est dépassée, la conductance varie encore, cette fois en raison uniquement de l'ajout d'ions titrants, non consommés.

En relevant les valeurs indiquées par le conductimètre, on peut tracer les droites de la conductance en fonction du volume versé. Il se dessine alors deux droites adjacentes, en forme de V. Le point adjacent indique le volume à l'équivalence.

MOTS CLÉS

Conductance

Conductivité

Dosage conductimétrique

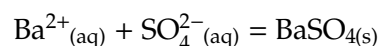
EXERCICES

12.1 N°5 p. 146 : Dosage conductimétrique des ions chlorures

12.2 N°2 p. 145 : Dosage par étalonnage conductimétrique

12.3 Titrage des ions sulfate dans une eau minérale

Le principe de ce titrage consiste à faire précipiter les ions sulfate par les ions baryum, selon la réaction d'équation :



Lors d'un titrage par précipitation, les concentrations des différentes espèces ioniques en solution varient. La conductance de la solution varie notablement. On trace la courbe de la conductance de la solution en fonction du volume de réactif versé.

Le mode opératoire est le suivant :

- Dans un grand bécher de 250 mL, verser 150 mL

d'eau distillée, mesurés avec une éprouvette, et 50 mL d'eau minérale Hépar©, mesurés à la pipette jaugée.

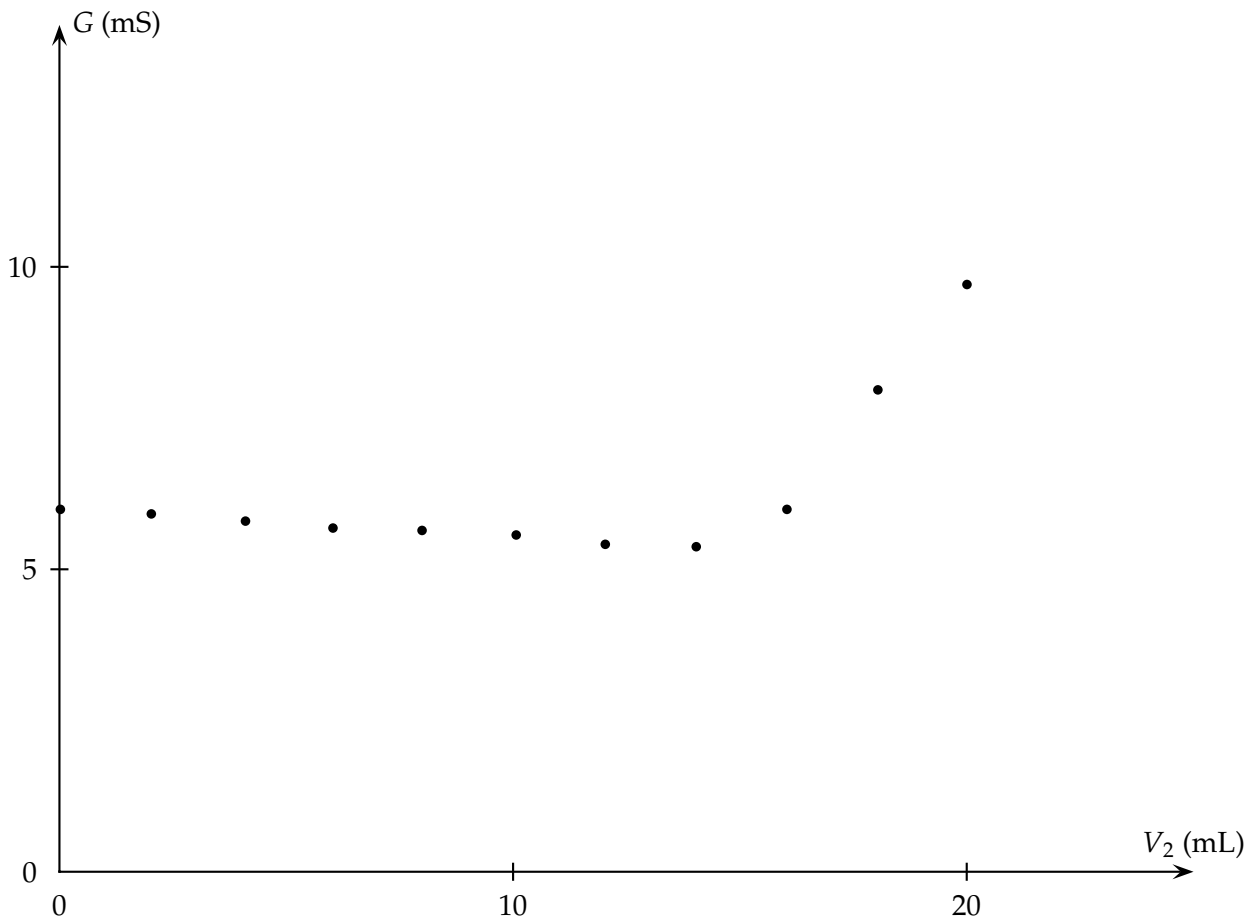
- Remplir la burette d'une solution S_2 de chlorure de baryum ($Ba^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$) de concentration $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Disposer la cellule conductimétrique, verser la solution de chlorure de baryum mL par mL, en relevant la conductance G et en traçant la courbe $G = f(V_2)$, courbe reproduite ci-dessous.
- Justifier l'emploi d'un grand bécher et l'ajout de 150 mL d'eau aux 50 mL d'eau minérale.
 - Quels sont les ions présents avant l'équivalence? Justifier la faible pente avant l'équivalence. Quelles espèces ioniques disparaissent et quelles espèces ioniques les remplacent?

- Quels sont les ions présents après l'équivalence? Pourquoi peut-on observer une forte pente après l'équivalence?
- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- En déduire la concentration en mg.L^{-1} des ions sulfate dans l'eau minérale.

Données pour les questions : conductivités molaires ioniques (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) :

Sulfate : $1,6 \cdot 10^{-2}$	Baryum : $1,8 \cdot 10^{-2}$
Chlorure : $7,6 \cdot 10^{-3}$	Oxonium : $3,5 \cdot 10^{-2}$
Hydroxyde : $2,0 \cdot 10^{-2}$	

12.4 N°12 p. 150 : Dosage conductimétrique des ions chlorure dans le lait



Corrigé 12

Dosages conductimétriques

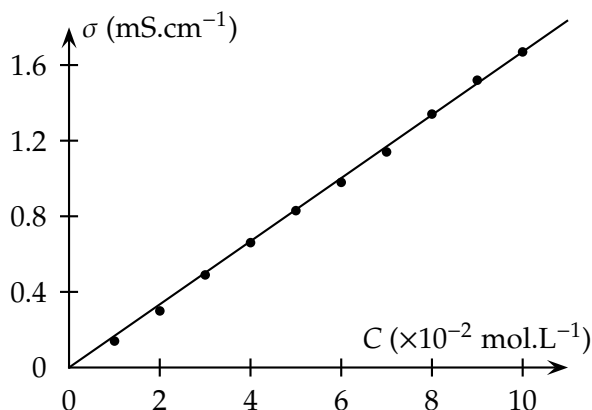
EXERCICES

12.1 N°5 p. 146 : Dosages conductimétrique des ions chlorures

Cet exercice est corrigé à la fin de votre livre.

12.2 N°2 p. 145 : Dosage par étalonnage conductimétrique

1. Courbe $\sigma = f(C)$:



2. À priori, la conductivité σ de la solution est proportionnelle à la concentration molaire C en ions chlorures : $\sigma = kC$.

La constante k est la pente de la droite d'étalonnage précédente :

$$k = \frac{1,67 \times 10^{-3} \times 10^2}{10 \cdot 10^{-2} \times 10^3} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ S.mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

La conductivité mesurée vaut :

$$\sigma = 14,2 \text{ mS.cm}^{-1} = 14,2 \times 10^{-3} \times 10^2 = 1,42 \text{ S.m}^{-1}$$

La concentration molaire C vaut donc :

$$C = \frac{\sigma}{k} = \frac{1,42}{1,67 \cdot 10^{-3}} = 0,850 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$$

c'est-à-dire $C = 0,850 \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration massique s'en déduit :

$$C_m = CM = 0,850 \times (23,0 + 35,5) = 49,7 \text{ g.L}^{-1}$$

3. L'étiquette indique une concentration massique de 0,9 %, c'est-à-dire 9 g de chlorure de sodium par litre (= 1 000 g) d'eau : $C_m = 9 \text{ g.L}^{-1}$.

La concentration molaire vaut donc :

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{9}{58,5} = 0,154 \text{ mol.L}^{-1}$$

Par lecture directe sur la droite d'étalonnage, on obtient $\sigma = 0,24 \text{ mS.cm}^{-1}$.

4. Les deux résultats ne coïncident pas, car à fortes concentrations, la conductivité n'est plus proportionnelle à la concentration.

12.3 Titrage des ions sulfate dans une eau minérale

a. Un grand bécher permet d'adapter le contenant au contenu. L'ajout d'eau distillée permet de bien immerger la cellule conductimétrique, et de se placer avec une solution diluée, pour laquelle le lien entre conductance et concentration est linéaire.

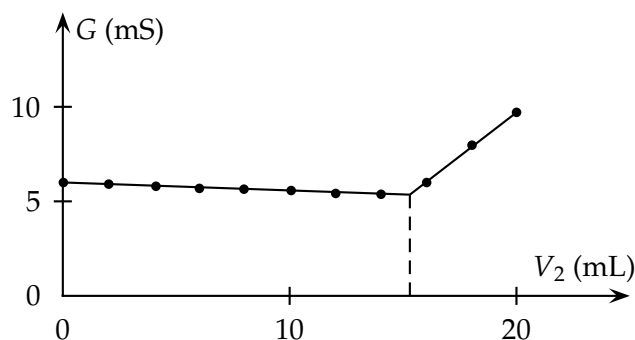
b. Avant l'équivalence, les ions baryum, en défaut par rapport aux ions sulfate provenant de l'eau minérale, sont absents de la solution. Donc les seuls ions présents sont : les ions sulfate, oxonium, hydroxyde, chlorure.

Les ions sulfate disparaissent progressivement, remplacés par des ions chlorure provenant de la solution titrante versée. Si on compare les conductivités de ces ions, $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ contre $2 \times 7,6 \cdot 10^{-3} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, deux ions chlorure remplacent un seul ion sulfate en provoquant une très faible diminution de la conductivité de la solution.

c. Après l'équivalence, il n'y a quasiment plus d'ions sulfate (les réactions de précipitation sont très souvent très fortement déplacées dans le sens de formation du précipité). Les ions baryum ajoutés ne sont plus consommés, et rien ne vient compenser l'apport supplémentaire d'ions chlorures. La conductivité de la solution augmente donc fortement.

d. Pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence, on modélise les mesures par deux droites, le point d'équivalence correspondant à l'intersection :

$$V_{2E} = 15,3 \text{ mL}$$



e. En notant c la concentration en ions sulfate inconnus et $V = 50 \text{ mL}$ le volume d'eau minérale Hépar versé :

$$cV = c_2V_2 \Rightarrow c = c_2 \frac{V_2}{V}$$

Application numérique :

$$c = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{15,3}{50} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On demande la concentration massique, ce qui nécessite de calculer la masse molaire des ions sulfate :

$$M = 32,0 + 4 \times 16,0 = 96 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le lien entre la concentration massique t et la

concentration molaire c est :

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = nM \Rightarrow t = cM$$

Application numérique :

$$t = 1,53 \cdot 10^{-2} \times 96 = 1,47 \text{ g.L}^{-1}$$

12.4 N°12 p. 150 : Dosage conductimétrique des ions chlorure dans le lait

★★
★