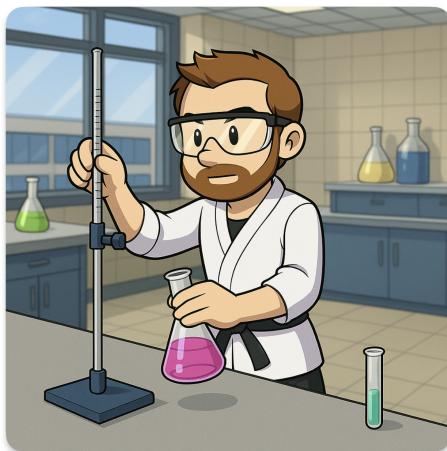


DOSAGE PAR TITRAGE ET CONDUCTIMÉTRIE

Cours

v1.1

Lycée de Cachan – 63 Avenue du Président Wilson 94230 Cachan - Académie de Créteil

Compétences visées:

- Identifier et exploiter la réaction support du titrage.
- recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence.
- Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.
- Titrages directs, indirects, titrages simples, successifs et simultanés.

Table des matières

I Conductance et conductivité d'une solution	3
A Conductance d'une solution	3
B Conductivité d'une solution	4
C Loi de Kohlrausch	4
II Titrage	6
A Rappels sur le dosage par titrage	6
A-1 Schéma d'un titrage	6
A-2 Définitions	6
B L'équivalence	7
C Construction du tableau d'avancement lors d'un titrage	8
C-1 Quelques précautions	8
C-2 Exemple de réaction	8
III Titrage conductimétrique	10

I Conductance et conductivité d'une solution

A Conductance d'une solution

Formule : Conductance d'une solution

Pour savoir si une solution peut conduire le courant électrique, on utilise un **conductimètre**. Cet appareil est composé de deux électrodes plongées dans la solution.

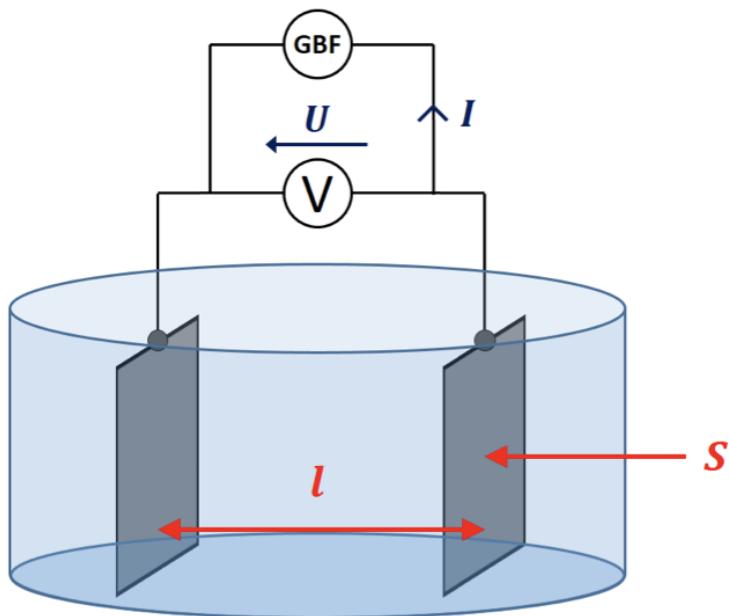


FIGURE 1 – cellule conductimétrique - *lycee d'adultes*

On définit la **conductance** G comme l'inverse de la résistance :

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

La conductance s'exprime en **siemens** (S).

Remarque

La conductance dépend des caractéristiques des électrodes (surface et distance entre les deux plaques). Il faut donc utiliser une **autre grandeur** pour caractériser la capacité d'une solution à être conductrice : la **conductivité**.

Propriété : Établissement de cette grandeur

- plus la **surface** des électrodes est grande, plus elles peuvent capter d'ions : la conductance augmente ;
- plus la **distance** entre les électrodes est grande, plus le trajet des ions est long : la conductance diminue.

B Conductivité d'une solution

♥ Formule : Conductivité

La **conductivité** σ d'une solution permet de quantifier sa capacité à conduire le courant électrique. Elle est liée à la conductance G mesurée par le conductimètre selon la relation :

$$\sigma = G \times \frac{l}{S}$$

où :

- σ est la **conductivité** en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$),
- G est la **conductance** mesurée (en S),
- l est la **distance entre les électrodes** (en m),
- S est la **surface d'une électrode** (en m^2).

💡 Remarque

Souvent, on utilise $k = \frac{l}{S}$ pour alléger la notation.



Exercice 1 Déterminer la conductivité à partir de la conductance (★)

Une sonde conductimétrique est immergée dans une solution ionique de chlorure de potassium $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$. La **conductance mesurée** est : $G = 5,8 \text{ mS}$.

La constante de cellule k de la sonde vaut : $k = 1,1 \text{ cm}^{-1}$.

Q1 Exprimer puis calculer la **conductivité** σ de cette solution.

C Loi de Kohlrausch

▣ Définition : Conductivité molaire ionique infiniment diluée

Dans une solution, les porteurs de charges sont les **ions**. Plus une solution contient d'ions, meilleure est sa conductivité.

Chaque ion possède également une capacité propre à transporter la charge électrique : on appelle cela la **conductivité molaire ionique**, notée λ_i pour l'ion i . Elle s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

⚠ Attention : Infiniment diluée ?

Les valeurs de λ_i sont tabulées et ne sont valables que pour des concentrations inférieures à 10^{-2} mol/L .

♥ Formule : Loi de Kohlrausch

La **loi de Kohlrausch** permet de calculer la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions dissous :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [i] \quad (1)$$

où :

- σ est la **conductivité** de la solution, en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$;
- λ_i est la **conductivité molaire ionique** de l'ion i , en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $[i]$ est la **concentration molaire** de l'ion i , en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.



Exercice 2 Exploiter la loi de Kohlrausch (★ ★)

Trois solutions d'hydroxyde de sodium contenant les ions Na^+ (aq) et HO^- (aq) sont étudiées de concentration molaire c .

Solution	Conductivité σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	Concentration c (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	0,144	?
2	?	0,10
3	?	$25 \cdot 10^{-3}$

☰ Données

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \lambda_{\text{HO}^-} = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q1 Compléter les données manquantes pour chacune d'elles.



Exercice 3 Déterminer la conductivité d'un mélange (★ ★ ★)

Un bécher contient un volume $V_1 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de potassium contenant les ions K^+ (aq) et Cl^- (aq), de concentration $c_1 = 3,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute dans ce bécher un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium contenant les ions Na^+ (aq) et Cl^- (aq), de concentration $c_2 = 5,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

☰ Données

Conductivités molaires ioniques (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \quad \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \quad \lambda_{\text{K}^+} = 7,4$$

Q1 Identifier tous les ions présents dans le mélange.

Q2 Calculer la concentration molaire de chaque ion dans le mélange final.

Q3 Déterminer la conductivité σ du mélange.

II Titrage

A Rappels sur le dosage par titrage

A-1 Schéma d'un titrage

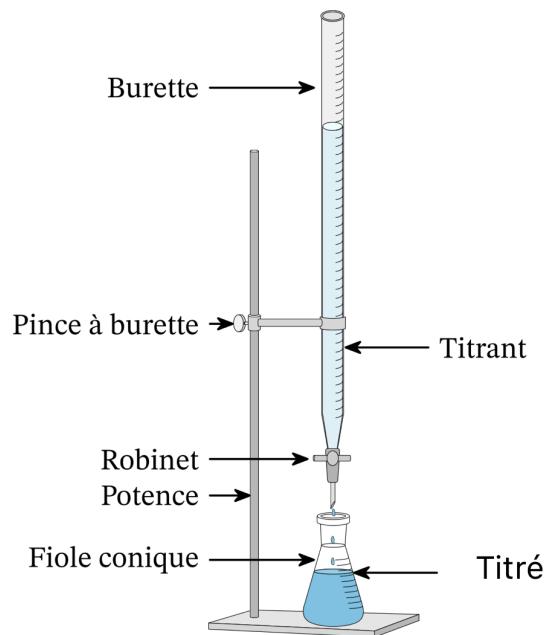


FIGURE 2 – Schéma d'un titrage - *nagwa.com*

A-2 Définitions

■ Définition : Titrage, titrant, titré

Un **titrage** est une méthode destructive pour déterminer la concentration d'une espèce dans un échantillon. Elle repose sur l'utilisation d'une réaction de titrage et dont l'avancement peut être suivi en temps réel.

On distingue l'espèce **titrée**, celle dont on veut déterminer la concentration, et l'espèce **titrante**, le réactif qui permet la réaction de titrage.

■ Propriété : Réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être :

- **Rapide**, il faut que la réaction se fasse entièrement entre chaque mesures.
- **Quantitative** (ou totale, donc de constante d'équilibre $K \gg 1$).
- **Unique**, elle doit être la seule réaction à se produire (*RP*).

B L'équivalence

Définition : Equivalence

L'équivalence est le moment où les réactifs titrant et titré ont été introduits en quantité stoechiométrique .

Rappel

Les quantités **stoechiométriques** indiquent qu'il y a autant de **quantité de matière** de titrant que de titré.

Formule : Formule caractéristique de l'équivalence

A l'équivalence pour une réaction du type :



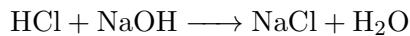
On peut écrire :

$$\xi_{eq} = \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$



Exercice 4 Calculs sur l'équivalence (★)

On introduit un volume $V_A = 15,0 \text{ mL}$ d'acide HCl de concentration $C_A = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, et on le titre avec une base $NaOH$ de concentration $C_B = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction est la suivante :



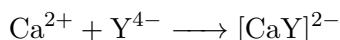
Q1 Quel sera le volume équivalent V_{eq} ?

Un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide H_2SO_4 est dosé avec une base de concentration $C_B = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent mesuré est $V_{eq} = 12,0 \text{ mL}$. La réaction est la suivante :



Q2 Déterminer la concentration C_A de l'acide sulfurique.

On souhaite titrer un volume $V_A = 25,0 \text{ mL}$ de solution de calcium Ca^{2+} de concentration connue $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent observé est $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$. La réaction est la suivante :



Q3 Déterminer la concentration C_B de la base Y^{4-} .

C Construction du tableau d'avancement lors d'un titrage

C-1 Quelques précautions

⚠ Attention : Un titrage à volume variable

Soit V_A le volume de solution **tirée**. Soit V_B le volume de solution **titrante**. Au fur et à mesure que l'on effectue le titrage, le volume de la solution totale est : $V_{tot} = V_A + V_B$.

Ainsi, le **tableau d'avancement doit se faire en quantité de matière et surtout pas en concentration !**

On utilisera alors $n_A = C_A \times V_A$ et $n_B = C_B \times V_B$ pour exprimer les quantités de matières.

💡 Remarque

Il est possible que dans des exercices, on vous indique :

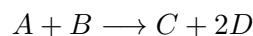
On considère que le volume de la solution "titrante + titrée" est constant.

Dans ce cas, vous pouvez faire un tableau d'avancement en concentration.

C-2 Exemple de réaction

💡 Exemple

On considère une réaction de titrage du type :



A est le **réactif titré**, de quantité initiale n_A^0 . On introduit **B (réactif titrant)** lors du titrage à la concentration C_B . Pour chaque volume V versé, on peut tracer une ligne dans le tableau d'avancement. Il faut distinguer **4 situations** :

- $V = 0 \text{ mL}$: le titrage n'a pas commencé.
- $V < V_{eq}$: le **réactif titrant est limitant**.
- $V = V_{eq}$: les deux réactifs sont limitants.
- $V > V_{eq}$: le **réactif titré est limitant**.

Il y a donc quatre états finaux à considérer qui sont associés au même état initial (V introduit).

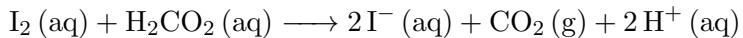
	A	B	C	2D
État Initial	n_A^0	0	0	0
$V = 0 \text{ mL}$	n_A^0	0	0	0
$V < V_{eq}$	$n_A^0 - C_B V$	$C_B V$	$C_B V$	$2C_B V$
$V = V_{eq}$	0	$C_B V_{eq}$	$C_B V_{eq}$	$2C_B V_{eq}$
$V > V_{eq}$	0	$C_B (V - V_{eq})$	$C_B V_{eq}$	$2C_B V_{eq}$

TABLE 1 – Tableau d'avancement en **quantité de matière** d'un titrage

**Exercice 5****Titrage d'une solution d'acide méthanoïque (★ ★)**

On réalise le titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide méthanoïque H_2CO_2 (aq) de concentration en quantité de matière c_1 inconnue, par une solution de diiode I_2 (aq) de concentration $c_2 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur de la solution titrée est observé quand on a versé un volume $V_{\text{eq}} = 15,8 \text{ mL}$ de solution de diiode.

☰ Données

- I_2 (aq) (jaune orangé) / I^- (aq) (incolore)
- CO_2 (g) (incolore) / H_2CO_2 (aq) (incolore)

Q1 Avec quelle verrerie mesurer 20,0 mL de la solution à titrer ? Pourquoi ?

1. Schématiser le montage du titrage.
2. Légender les éléments du montage, ainsi que les solutions en utilisant les termes « solution titrée » et « solution titrante ».

Q2 Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence ? Justifier.

Q3 Établir un tableau d'avancement présentant les états du système initial, avant l'équivalence et à l'équivalence.

Q4 Quel est l'avancement à l'équivalence ξ_{eq} ?

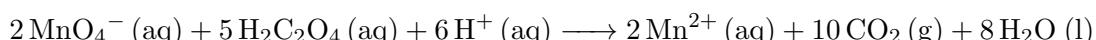
Q5 Calculer alors la concentration en quantité de matière de l'acide méthanoïque.

**Exercice 6****Ions permanganate (★ ★)**

Les ions permanganate MnO_4^- (aq) oxydent lentement l'eau. C'est pourquoi la concentration en quantité de matière d'une solution aqueuse de permanganate de potassium K^+ (aq) + MnO_4^- (aq) diminue lentement au cours du temps. Il est donc indispensable de déterminer cette concentration lorsque la solution n'est pas récente.

Pour cela, on titre un échantillon de 10,0 mL d'une solution violette acidifiée de permanganate de potassium par une solution incolore d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) de concentration $c' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de titrage est :



Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 19,8 \text{ mL}$.

Q1 Expliquer avec vos mots en une ou deux phrases ce qu'est l'équivalence.

Q2 Comment est-elle repérée pour cette réaction ?

Q3 En s'aidant d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement à l'équivalence ξ_{eq} .

Q4 En déduire la quantité de matière d'ions permanganate contenue dans l'échantillon.

Q5 Calculer alors la concentration en quantité de matière c de la solution.

III Titrage conductimétrique

Propriété : Suivi conductimétrique

Lors d'un titrage conductimétrique, on mesure l'évolution de la conductivité σ de la solution au fur et à mesure que l'on verse l'espèce titrante. On trace alors la courbe représentative de la conductivité σ en fonction du volume versé V_B de solution titrante.

Méthode : Trouver le volume à l'équivalence

1. Faire l'inventaire des espèces ioniques présentes dans le milieu avant et après l'équivalence, y compris les ions spectateurs.
2. En tenant compte de la stoechiométrie de la réaction de titrage, étudier comment évoluent les concentrations des différentes espèces ioniques listées précédemment.
3. Utiliser la loi de Kohlrausch et les résultats de l'étape précédente pour prévoir si la conductivité de la solution doit augmenter ou diminuer avant et après l'équivalence.

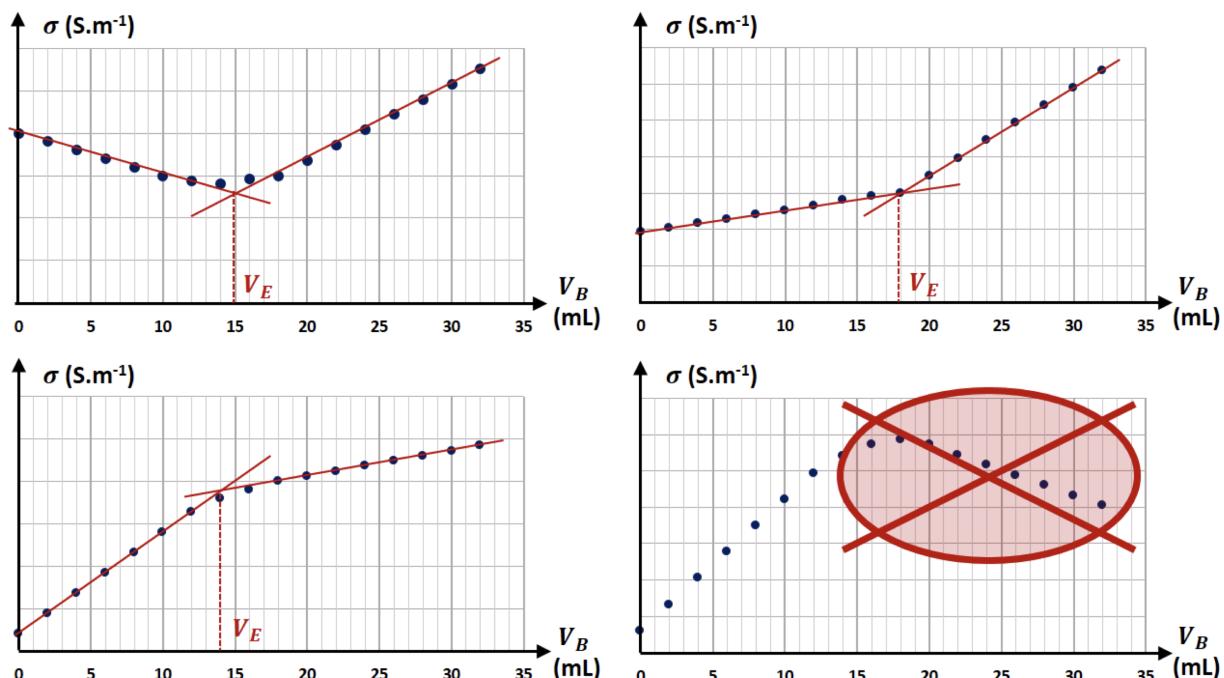


FIGURE 3 – Exemples de courbes obtenues lors de titrages conductimétriques - *lyceedadultes*

Pour déterminer le volume équivalent V_E du titrage conductimétrique, on trace les demi-droites asymptotes avant et après l'équivalence. L'abscisse du point d'intersection de ces demi-droites nous donne la valeur de V_E .

**Exercice 7 Contrôles de la qualité d'un lait - Bac S 2014 Pondichéry (★ ★)**

La mammite est une maladie fréquente dans les élevages de vaches laitières. Il s'agit d'une inflammation de la mamelle engendrant la présence de cellules inflammatoires et de bactéries dans le lait. La composition chimique et biologique du lait est alors sensiblement modifiée. La concentration de lactose diminue, tandis que la concentration en ions sodium et en ions chlorure augmente. Cette altération du lait le rend impropre à la consommation.

Dans le lait frais normal, la concentration massique en ions chlorure est comprise entre $0,8\text{ g.L}^{-1}$ et $1,2\text{ g.L}^{-1}$. Pour un lait « mammiteux », cette concentration est égale ou supérieure à $1,4\text{ g.L}^{-1}$.

Dans un laboratoire d'analyse, une technicienne titre $20,0\text{ mL}$ de lait mélangé à 200 mL d'eau déminéralisée par une solution de nitrate d'argent $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ de concentration molaire $C = 5,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. Les ions argent réagissent avec les ions chlorure Cl^- pour former un précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$. Le titrage est suivi par conductimétrie. Le volume équivalent déterminé par la technicienne est $V_{\text{eq}} = 11,6(1)\text{ mL}$.

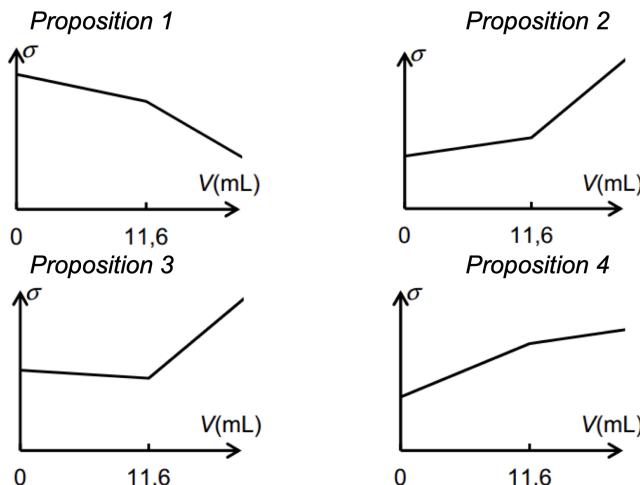
☰ Données

Ion	Ag^+	Cl^-	NO_3^-
$\lambda^\circ(\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$	6,19	7,63	7,14

TABLE 2 – Conductivités molaires ioniques

Q1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

Q2 Parmi les représentations graphiques suivantes, quelle est celle qui représente l'allure de l'évolution de la conductivité σ du mélange en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé ? Justifier. (*Proposition 1, 2, 3, 4 à fournir en illustration*)



Q3 Le lait analysé est-il « mammiteux » ? Une réponse argumentée et des calculs rigoureux sont attendus.