

TITRAGE PAR CONDUCTIMETRIQUEObjectif:

Titration de l'acide chlorhydrique par de la soude et titration des ions chlorures par les ions argent (I) par mesure de la conductivité des électrolytes (voir TP sur l'étude d'une cinétique).

1) Principe de la mesure

Dans un dictionnaire on trouve les définitions suivantes :

Dosage : détermination de la concentration ou de la quantité d'un constituant contenu dans une solution.

Titration : opération qui consiste à verser un volume ou une masse déterminée de réactif dans un volume connu de la solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique.

En général, on utilise le terme **titrage** pour tout dosage mettant en œuvre une réaction chimique.

La réaction mis en jeu doit satisfaire les critères suivants (ainsi que toute réaction utilisée pour un titrage) :

⇒ Elle doit être **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu.

⇒ Elle doit être **quasi-totale** c'est-à-dire quantitative.

⇒ Elle doit être **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un bref laps de temps.

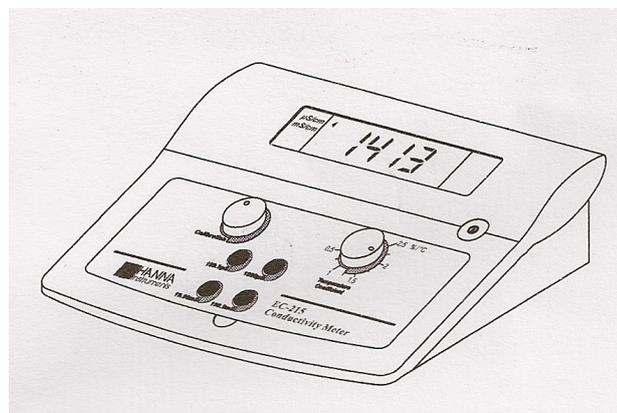
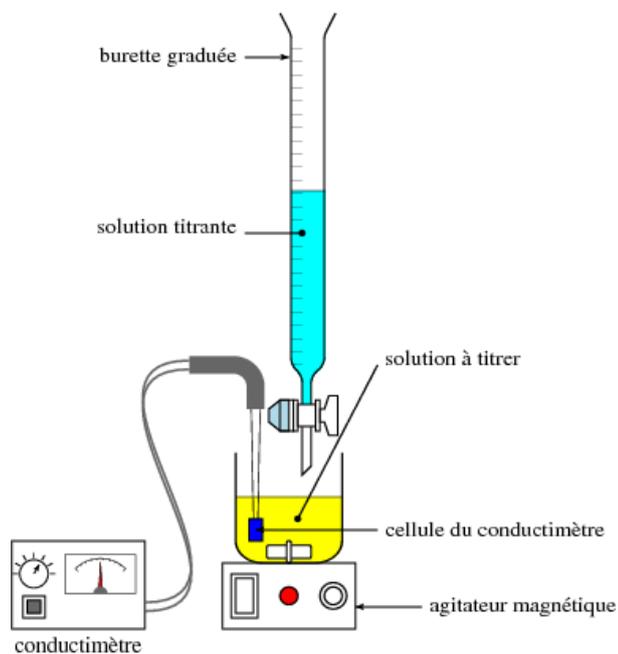
L'équivalence est le concept clé pour déterminer la concentration de la solution inconnue.

L'équivalence est l'instant où les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

L'équivalence doit être facile à repérer. Pour ce faire, dans ce TP, nous allons **observer la brusque variation de la conductivité** de la solution à l'équivalence.

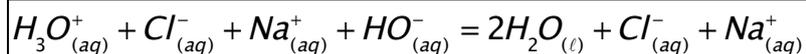
Nous utilisons le conductimètre de la société Hanna Instruments. L'étalonner si cela n'est pas déjà réalisé. Il faut se référer au « Instruction Manual », calibration page 10. Les valeurs seront reportées dans Regressi que l'on utilisera aussi pour obtenir les courbes $G = f(V_{\text{versé}})$. Placer la cellule loin des parois et de l'agitateur et bien la faire tremper.

RECOMMANDATION : Lire l'annexe 1 avant de commencer.



2) Titrage par la soude de l'acide chlorhydrique

La réaction de titrage est la réaction **acide-base** suivante :



Bien que les ions Cl^- et Na^+ soient spectateurs d'un point de vue chimique, ils participent à la conduction de la solution. A l'équivalence on a : $V_{H_3O^+} [H_3O^+] = V_{HO^-}^{eq} [HO^-]$, on a apporté autant de moles de HO^- qu'il y avait de moles de H_3O^+ dans la solution à doser.

Le but étant, à partir de la détermination expérimentale de $V_{HO^-}^{eq}$, de trouver $[H_3O^+]$ qui est inconnue.

 Remplir la burette avec la solution de soude $[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

 Rincer la cellule à l'eau distillée.

 Pipeter 10 mL d'acide à doser, les couler dans un bécher et ajouter, avec une fiole jaugée, 100 mL d'eau distillée pour une bonne immersion de la cellule. $V = 110 \text{ mL}$.

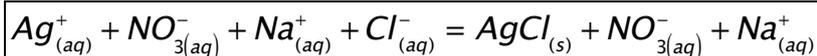
 Introduire l'agitateur magnétique et la cellule; bien régler le tout.

 Lire la conductivité de la solution initiale puis verser la soude. Chaque 1/2 mL, lire G ou σ ($G = \sigma$ si $K_{cell} = 1$ après étalonnage) pour le volume V_{HO^-} versé de soude. Reporter dans REGRESSI.

 Construire la courbe $G \times (V + V_{HO^-})$ en fonction de V_{HO^-} (voir annexe 2). Interpréter, déterminer le volume versé à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide.

3) Titrage des ions chlorures (solution NaCl) par les ions argent (I) (solution AgNO₃)

La réaction de titrage est la réaction de **précipitation** suivante :



Bien que les ions NO_3^- et Na^+ soient spectateurs d'un point de vue chimique, ils participent à la conduction de la solution.

A l'équivalence on a : $V_{Cl^-} [Cl^-] = V_{Ag^+}^{eq} [Ag^+]$, on a apporté autant de moles de Ag^+ qu'il y avait de moles de Cl^- dans la solution à doser.

Le but étant, à partir de la détermination expérimentale de $V_{Ag^+}^{eq}$, de trouver $[Cl^-]$ qui est inconnue.

 Suivre la même procédure que pour le titrage acide base pour déterminer la concentration des ions chlorure sachant que $[Ag^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

ANNEXE 1 : Rappel sur le principe de la conductimétrie

Un conductimètre mesure la résistance ou la conductance, d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface S , distantes de ℓ , plongeant dans la solution :

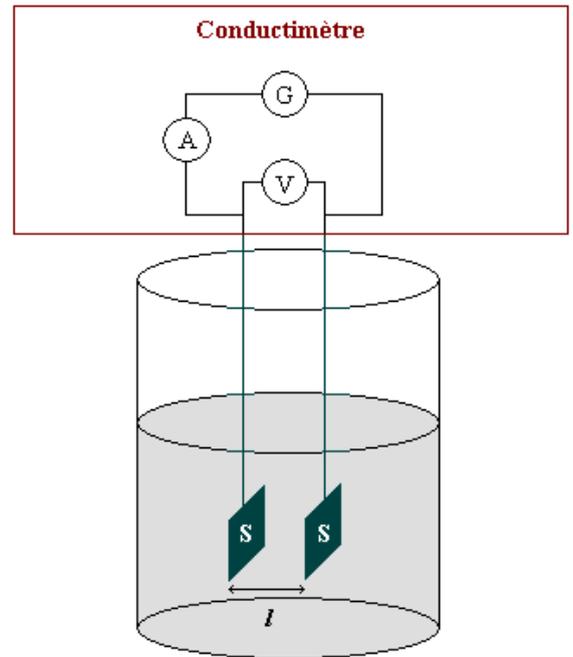
$$R = \frac{\ell}{S} \times \rho$$

R = résistance en Ω , ρ = résistivité en $\Omega.m$ et G la conductance en S (siemens), $1 S = 1 \Omega^{-1}$.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times \sigma = \frac{\sigma}{k_{cell}}$$

$k_{cell} = \frac{\ell}{S}$ constante de cellule en m^{-1} et

$\sigma = 1/\rho$ conductivité en $S.m^{-1}$.



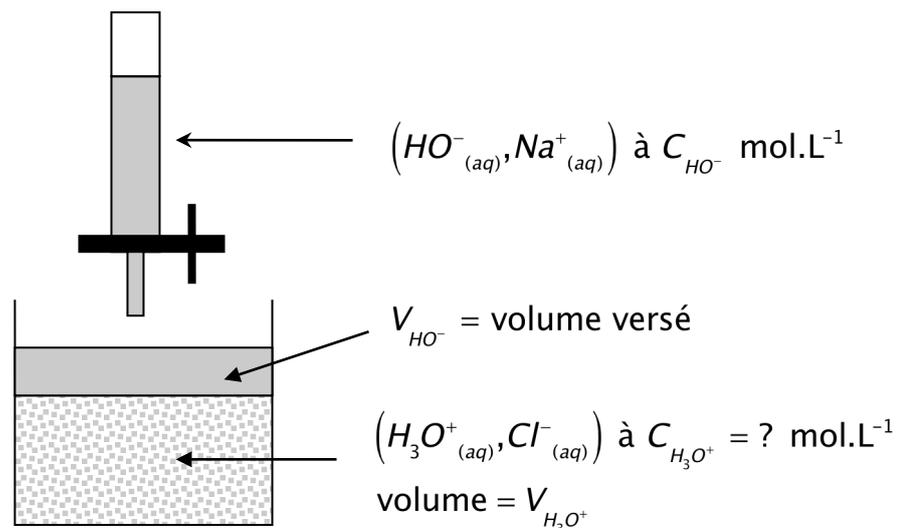
Dans une solution, la conductivité est assurée par la **présence d'ions** qui sont les porteurs de charge mobiles et **non par les électrons**. La conductivité dépend de tous les ions en solution :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|$$

λ_i = conductivité molaire équivalente de l'ion i en $S.m^2.mol^{-1}$, C_i = concentration de l'ion i en $mol.m^{-3}$ et z_i = nombre de charge de l'ion i .

En toute rigueur, la conductivité molaire équivalente d'un ion varie avec la concentration de cet ion. Mais on néglige cette variation pour les solutions diluées.

ANNEXE 2 : Calcul de la conductivité



On considère le titrage de l'acide chlorhydrique par de la soude.

A l'équivalence $V_{H_3O^+} C_{H_3O^+} = V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-}$.

	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$	+	$Na^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$2H_2O_{(l)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$	+	$Na^+_{(aq)}$
Initialement	$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		0		0		×		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		0
$V_{HO^-} < V_{HO^-}^{eq}$	$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+} - V_{HO^-} C_{HO^-}$		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		$V_{HO^-} C_{HO^-}$		≈ 0		×		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		$V_{HO^-} C_{HO^-}$
$V_{HO^-} > V_{HO^-}^{eq}$	≈ 0		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		$V_{HO^-} C_{HO^-}$		$V_{HO^-} C_{HO^-} - V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		×		$V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$		$V_{HO^-} C_{HO^-}$

On cherche à exprimer la conductivité de la solution avant et après l'équivalence.

• Pour $V_{HO^-} < V_{HO^-}^{eq}$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{avant}} &= \lambda_{H_3O^+} \frac{V_{H_3O^+} C_{H_3O^+} - V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \lambda_{Na^+} \frac{V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \lambda_{Cl^-} \frac{V_{H_3O^+} C_{H_3O^+}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} \\ &= \lambda_{H_3O^+} \frac{V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-} - V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \lambda_{Na^+} \frac{V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \lambda_{Cl^-} \frac{V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} \end{aligned}$$

On a utilisé le fait qu'à l'équivalence $V_{H_3O^+} C_{H_3O^+} = V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-}$. On obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{avant}} &= \left(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+} \right) \frac{V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-} \right) \frac{V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} \\ &= -A \times \frac{V_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \frac{B}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} \quad \text{avec } A \text{ et } B > 0. \end{aligned}$$

Ainsi $\sigma \times (V_{H_3O^+} + V_{HO^-}) = -A \times V_{HO^-} + B$ est une fonction de V_{HO^-} de pente négative.

($G = \sigma$ si $K_{cell} = 1$ après étalonnage)

• Pour $V_{HO^-} > V_{HO^-}^{eq}$

On procède de même :

$$\sigma_{\text{après}} = \left(\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+} \right) \frac{V_{HO^-} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} + \left(\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-} \right) \frac{V_{HO^-}^{eq} C_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} = A' \times \frac{V_{HO^-}}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} - \frac{B'}{V_{H_3O^+} + V_{HO^-}} \quad \text{avec } A' \text{ et } B' > 0.$$

L'intersection des deux droites est telle que $\sigma_{\text{avant}} = \sigma_{\text{après}}$. Cela n'est possible que pour $V_{HO^-} = V_{HO^-}^{eq}$ d'où le volume équivalent.

Je vous laisse faire la même chose pour le titrage des ions argent.