

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

On utilise l'interface d'acquisition ORPHY GTI.

→ Brancher directement la sonde conductimètre (0–3 mS) sur la carte ORPHY.

→ Etalonner la sonde avec une solution de  $KCl$  à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  (voir la notice pour la table de conductivité de  $KCl$  en fonction de la température). La mesure se fait sur la voie EA2 et dans capteur choisir conductimètre.

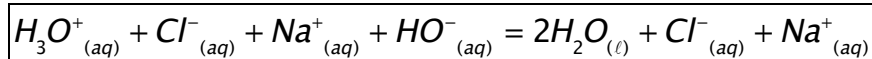
→ Mode : clavier; abscisse=volume.

→ Après avoir fini le dosage, passer dans Regressi pour le traitement des données.

Recommandations: Placer la cellule loin des parois et de l'agitateur. Ne pas emprisonner de bulles d'air sur les plaques de platine.


2) Titration par la soude de l'acide chlorhydrique

La réaction de titration 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 à  $0.01 \text{ mol.l}^{-1}$ .

 Rincer la cellule à l'eau distillée.

 Pipeter 10 mL d'acide ( $0.005 \text{ mol.l}^{-1}$ ) 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.  $V = 110 \text{ mL}$ .

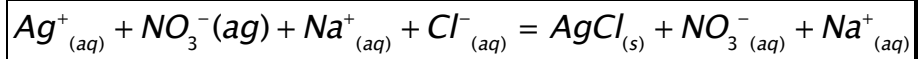
 Introduire l'agitateur magnétique et la cellule; bien régler le tout.

 Lire la conductivité de la solution initiale puis verser la soude. Chaque 1 / 2 mL, lire  $G$  ou  $\sigma$  ( $G = \sigma$  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) Titration des ions chlorures (solution NaCl) par les ions argent (I) (solution AgNO<sub>3</sub>)

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 ( $[Ag^+] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ( $[Cl^-] = 0.006 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### 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  $\ell$ , plongeant dans la solution :

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

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

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

$k_{cell} = \frac{\ell}{S}$  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 :

$$\boxed{\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|}$$

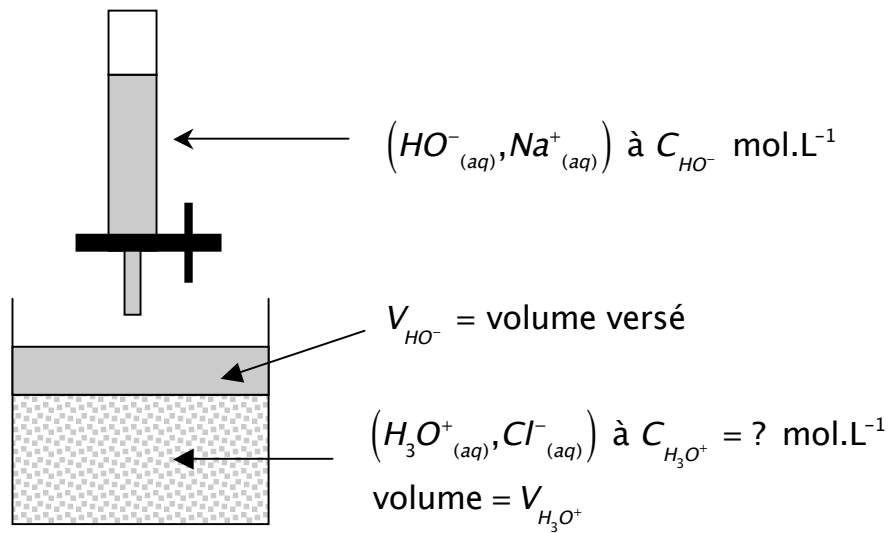
$\lambda_i$  = conductivité molaire équivalente de l'ion  $i$  en  $S.m^2.mol^{-1}$ ,  $C_i$  = concentration de l'ion  $i$  en  $mol.m^{-3}$  et  $z_i$  = nombre de charge de l'ion  $i$ .

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 :

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

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



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

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 :

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

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 :

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

$A' \text{ et } B' > 0.$

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.