

Chapitre 11

Dosages conductimétriques

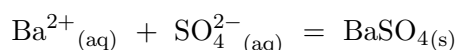
EXERCICES

11.1 N°5 p. 146 : Dosage des ions chlorures

11.2 N°2 p. 145 : Dosage conductimétrique

11.3 Titrage des ions sulfate dans une eau

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 ($\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Disposer la cellule conductimétrique, verser la solution de chlorure de baryum mL par mL, en relevant

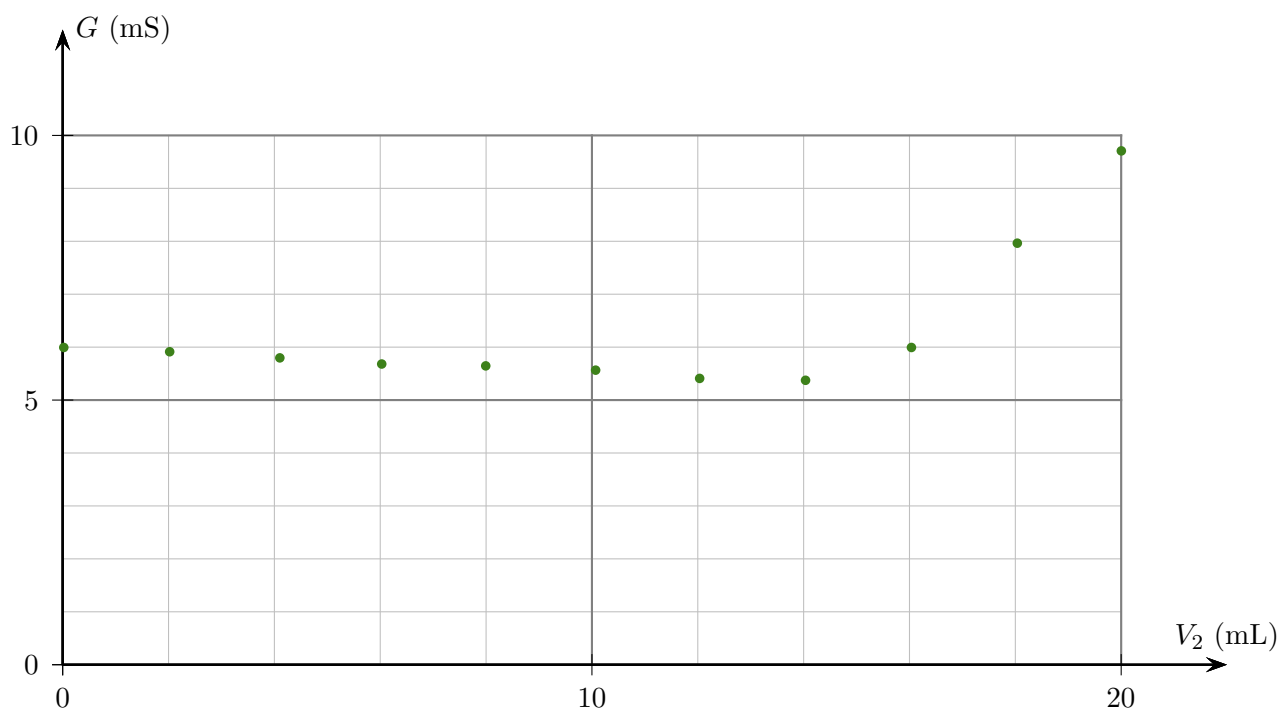
la conductance G et en traçant la courbe $G = f(V_2)$, courbe reproduite ci-dessous.

- 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 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ des ions sulfate dans l'eau minérale.

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

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

11.4 N°12 p. 150 : Dosage du lait



Corrigé 11

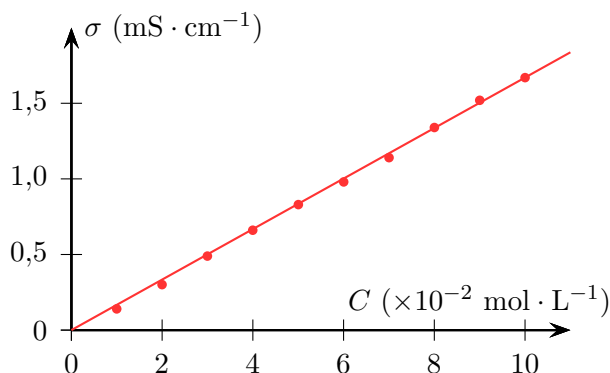
Dosages conductimétriques

11.1 N°5 p. 146 : Dosages des ions chlorures

Cet exercice est corrigé à la fin de votre livre.

11.2 N°2 p. 145 : Dosage par étalonnage

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 :

$$k = \frac{1,67 \times 10^{-3} \times 10^2}{10 \times 10^{-2} \times 10^3}$$

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

La conductivité mesurée vaut :

$$\sigma = 14,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

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

La concentration molaire C vaut donc :

$$C = \frac{\sigma}{k} = \frac{1,42}{1,67 \times 10^{-3}}$$

$$C = 0,850 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

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

$$C_m = CM = 0,850 \times (23,0 + 35,5)$$

$$C_m = 49,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 : $C_m = 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La concentration molaire vaut donc :

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

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

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

11.3 Titrage des ions sulfate dans une eau

a. Un grand b cher 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.

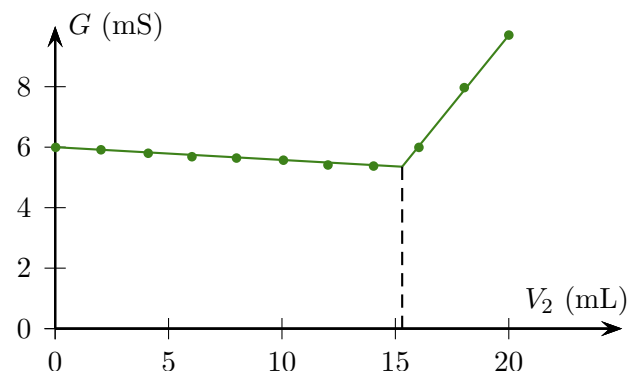
b. Avant l'équivalence, les ions baryum, en défaut par rapport aux ions sulfate provenant de l'eau minérale, sont absents de la solution. Donc les seuls ions présents sont : les ions sulfate, oxonium, hydroxyde, chlorure.

Les ions sulfate disparaissent progressivement, remplacés par des ions chlorure provenant de la solution titrante versée. Si on compare les conductivités de ces ions, $1,6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ contre $2 \times 7,6 \times 10^{-3} = 1,52 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 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 :

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

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

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

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 :

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

11.4 N°12 p. 150 : Dosage du lait

★ ★
★