

Dosages par titrage avec suivi conductimétrique

1. Les dosages par titrage direct

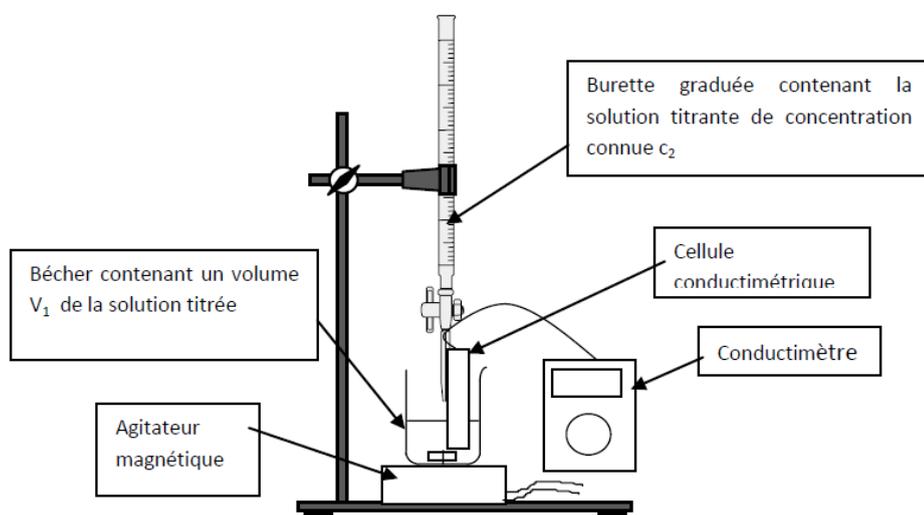
1.1 Principe

L'objectif d'un dosage est de déterminer avec précision la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique.

Lors d'un dosage par titrage direct, une transformation chimique se produit entre le **réactif titrant** de concentration connue et le **réactif titré** dont on cherche à déterminer la concentration.

La réaction chimique support du titrage doit être **rapide**, **totale** et **unique**.

1.2 Dispositif pour un titrage avec suivi par conductimétrie



2. Equivalence d'un titrage

2.1. Définition

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques.

2.2. Détermination de la concentration de l'espèce titrée :

Soit la réaction de titrage : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

À l'équivalence, la relation entre les quantités de réactifs $n(A)$ et $n(B)$ mises en jeu est

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$$

3. Suivi par conductimétrie

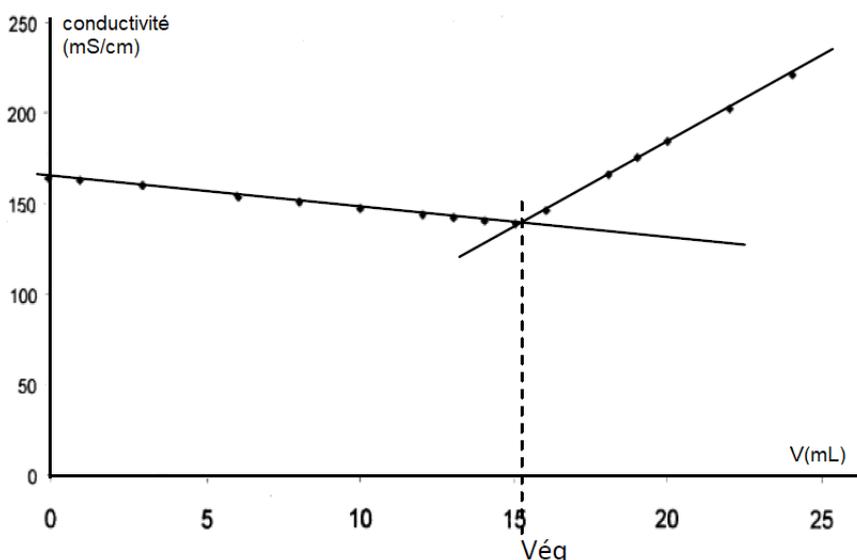
3.1. Principe

Lorsque des ions interviennent dans la réaction de titrage, un suivi conductimétrique est possible.

On mesure la valeur de la conductivité de la solution σ pour chaque volume V de solution titrante versée (de 1 mL en 1 mL), puis on trace la courbe de dosage $\sigma = f(V)$.

Les deux portions du graphique peuvent être modélisées par deux droites dont le point d'intersection est le point équivalent E.

La valeur du volume équivalent $V_{\text{éq}}$ est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.



3.2. Interprétation qualitative de l'allure de la courbe de titrage

On s'intéresse au titrage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

L'ajout d'un grand volume d'eau distillée dans le bécher permet de négliger les effets de la dilution dus aux ajouts successifs de nitrate d'argent et donc l'obtention de droites sur le graphique.

La réaction de précipitation est : $(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}, \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}) + (\text{Na}^+_{(\text{aq})}\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + (\text{Na}^+_{(\text{aq})}\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$

Afin d'expliciter l'évolution de la conductivité du mélange au cours du dosage, on établit le tableau suivant :

	Avant l'équivalence					Après l'équivalence				
Ions présents dans le bécher	$\text{H}_3\text{O}^+ ; \text{HO}^- ; \text{Na}^+ ; \text{Cl}^- ; \text{NO}_3^-$					$\text{H}_3\text{O}^+ ; \text{HO}^- ; \text{Na}^+ ; \text{Ag}^+ ; \text{NO}_3^-$				
Evolution des quantités de matière	→	→	→	↘	↗	→	→	→	↗	↗
Evolution de la conductivité de la solution	Or $\lambda(\text{Cl}^-) > \lambda(\text{NO}_3^-)$ donc la conductivité diminue					La conductivité augmente				

Conductivités molaires ioniques à 25 °C, dans l'eau :

$\lambda(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{NO}_3^-) = 7,14 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
 $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Ag}^+) = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Ces résultats sont en accord avec la courbe du dosage $\sigma = f(V)$. La conductivité du mélange diminue avant l'équivalence et augmente ensuite. La conductivité est minimale au point d'équivalence. Ainsi, le changement de l'évolution de la conductivité permet de repérer l'équivalence.