

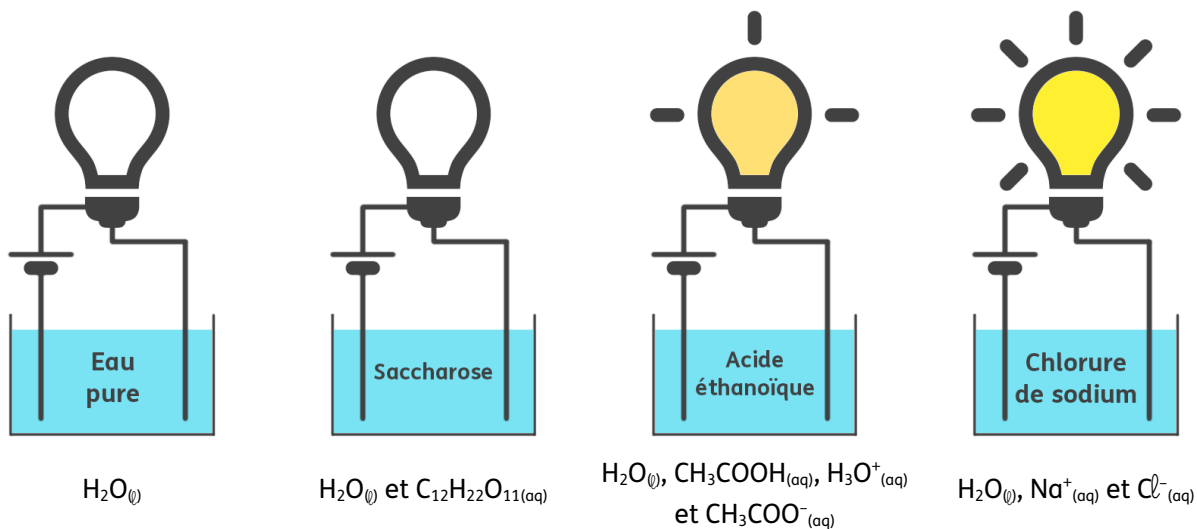
Cette séquence nécessite sur la notion de **dosage par titrage** (1^{ère}STL.C2D TE04) et de **dosage par étalonnage** (1^{ère}STL.C2D TE18)

Objectifs :

- Définir la conductivité d'une solution aqueuse, relier la conductance et la conductivité.
- Calculer la conductivité d'une solution à partir des conductivités ioniques molaires.
- Interpréter ou prévoir l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique à partir de données, sans tenir compte de l'effet de la dilution.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage conductimétrique.
- Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre à partir de mesures conductimétriques.
- Concevoir et mettre en œuvre un protocole de dosage conductimétrique pour déterminer la concentration d'une solution inconnue : par comparaison à une gamme d'étalonnage ; par titrage, la réaction support étant une réaction de précipitation ou une réaction acide-base.

1. Notion de conductivité

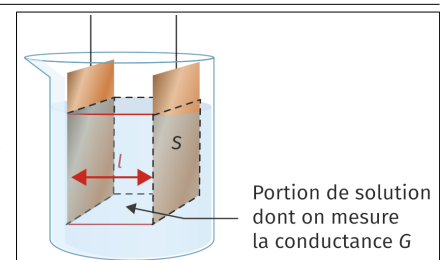
- La conductivité électrique d'une solution ionique traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Plus le passage du courant est facile, plus la solution est conductrice : elle présente une grande conductivité.



- La conductivité dépend :
 - ↳ de la concentration des différents ions de la solution.
 - ↳ de la température.
 - ↳ de la nature des ions de la solution, selon qu'ils sont plus ou moins petits, mobiles, chargés, etc. ...
- La conductivité d'une solution est notée σ (unité au paragraphe 2.2.)

2.1. Conductance d'une portion de solution

- On étudie une petite portion de solution en forme de cube.
 - ↳ Comme la solution est conductrice, cette portion de solution présente une « conductance ». C'est la capacité de la portion de solution à conduire le courant.
 - ↳ La conductance est notée G et se mesure en Siemens de symbole S .



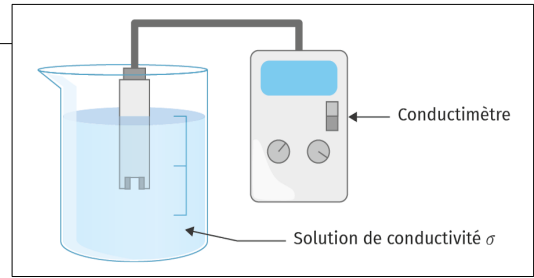
La conductance d'une portion de solution est proportionnelle à la conductivité de la solution :

$$G = K \times \sigma$$

2.2. Mesure de la conductivité

• Pour mesurer la conductivité d'une solution, on utilise une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre.

↳ Le conductimètre mesure la conductance de la portion de solution enserrée par la cellule conductimétrique, de surface S et de longueur l .



• Dans la formule $G = K \times \sigma$, K désigne la « constante de cellule » qui vaut : $K = \frac{S}{l}$

↳ Comme la constante de cellule K est le rapport d'une surface et d'une longueur, elle s'exprime en mètre. On en déduit que l'unité SI de la conductivité σ est le Siemens par mètre : $S \cdot m^{-1}$.

La conductivité σ d'une solution s'exprime en $S \cdot m^{-1}$ et se mesure à l'aide d'un conductimètre.

↳ Le conductimètre mesure une conductance, mais l'affichage nous indique une conductivité σ , en $mS \cdot cm^{-1}$ (millisiemens par centimètre) Pour que la valeur affichée soit exacte, il est nécessaire d'étalonner le conductimètre, ce qui revient à déterminer la constante de cellule.

3.1. Expression de la conductivité : cas d'une solution de chlorure de sodium

• Dans le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) la conductivité dépend des concentrations effectives en ion sodium $[Na^+_{(aq)}]$ et en ion chlorure $[Cl^-_{(aq)}]$

↳ La conductivité due aux ions sodium σ_{Na^+} est proportionnelle à $[Na^+_{(aq)}]$ et s'exprime :

$$\sigma_{Na^+} = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}]$$

où λ_{Na^+} , coefficient de proportionnalité, est la conductivité molaire ionique de l'ion sodium $Na^+_{(aq)}$.

↳ La conductivité due aux ions chlorure σ_{Cl^-} est proportionnelle à $[Cl^-_{(aq)}]$ et s'exprime :

$$\sigma_{Cl^-} = \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}]$$

où λ_{Cl^-} , coefficient de proportionnalité, est la conductivité molaire ionique de l'ion chlorure $Cl^-_{(aq)}$.

ion	λ en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
H_3O^+	34,98
HO^-	19,86
Br^-	7,81
I^-	7,68
Cl^-	7,63
K^+	7,35
NH_4^+	7,34
NO_3^-	7,142
Ag^+	6,19
Na^+	5,01
CH_3COO^-	4,09
$C_6H_5COO^-$	3,23

La conductivité molaire ionique est différente pour chaque ion et traduit la nature de l'ion (petit, mobile, chargé) Elle est notée λ et se mesure en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

• La conductivité de la solution aqueuse de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) est la somme des conductivités due à l'ion sodium $Na^+_{(aq)}$ et à l'ion chlorure $Cl^-_{(aq)}$:

$$\sigma = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-}$$

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}]$$

• En notant c_s la concentration en soluté apporté, et en se souvenant que : $[Na^+_{(aq)}] = [Cl^-_{(aq)}] = c_s$ on peut écrire la conductivité de la solution de chlorure de sodium :

$$\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c_s$$

La conductivité d'une solution diluée ($c_s < 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$) est proportionnelle à la concentration en soluté apporté dans le cas d'une solution ne contenant qu'un seul soluté ionique.

3.2. Loi de Kohlrausch

À température donnée, une solution diluée contenant les ions X_i de concentrations en quantité de matière $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_{X_i} a une conductivité σ qui vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \times [X_i]$$

↳ Attention aux unités :

	σ	c	λ
Unité SI	$S.m^{-1}$	$mol.m^{-3}$	$S.m^2.mol^{-1}$
Chimistes	$mS.cm^{-1}$	$mol.L^{-1}$	$mS.m^2.mol^{-1}$

4. Dosage par étalonnage conductimétrique

• Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration en quantité de matière c_x d'une espèce chimique dans une solution inconnue S_x , en comparant une grandeur physique de cette solution S_x avec la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons S_1, S_2, S_3, S_4 (...) de concentrations en quantité de matière connues c_1, c_2, c_3, c_4 (...)

• Lors d'un dosage par étalonnage conductimétrique, on mesure, à l'aide d'un conductimètre, la conductivité $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ (...) de plusieurs solutions contenant ce même soluté en concentrations en quantité de matière c_1, c_2, c_3, c_4 (...) puis on trace la courbe $\sigma_i = f(c_i)$

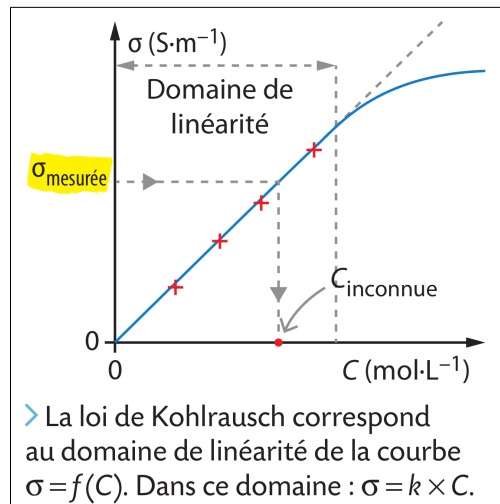
• On obtient une courbe dite d'étalonnage. On mesure la valeur de la conductivité σ_x de la solution S_x puis on la reporte sur le graphique. L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage correspond à la concentration c_x du soluté.

Expression simplifiée de la loi de Kohlrausch dans le cas d'un soluté unique en solution diluée :

$$\sigma = k \times c_{\text{soluté}}$$

↳ La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine.

Les grandeurs σ et c sont proportionnelles. Ce qui est en accord avec la loi de Kohlrausch pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ($c < 10^{-2} mol.L^{-1}$) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.

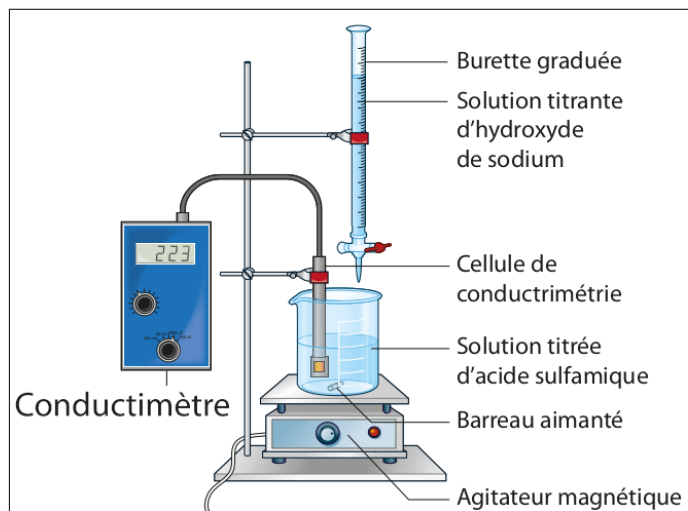


5.1. Dosage par titrage suivi par conductimétrie

• 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.

• Le montage qui permet de réaliser un dosage suivi par conductimétrie est celui du titrage colorimétrique, complété par une électrode de conductimétrie placée dans le bécher contenant la solution titrée.



5.2. Équivalence d'un titrage

On réalise le titrage suivi par pH métrie d'un diacide faible noté $AH_{2(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

Espèce titrée : Acide faible $AH_{2(aq)}$	Espèce titrante : Base forte $HO^-_{(aq)}$
Prise d'essais : $V_A = 20$ mL	À l'équivalence : V_E en mL
Concentration inconnue : c en $mol \cdot L^{-1}$.	Concentration : $c_B = 0,1$ $mol \cdot L^{-1}$.

- La réaction support du titrage est : $1 AH_{2(aq)} + 2 HO^-_{(aq)} \rightarrow A^{2-}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$
 - À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{n(OH^-)}{2}$.
 - Avec les notations adoptées, la quantité d'ions hydroxyde introduits à l'équivalence est : $n(OH^-) = c_B \times V_E$.
- D'après la relation à l'équivalence, il vient : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{c_B \times V_E}{2}$.

La quantité d'acide dans l'échantillon est : $n(AH_2) = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$

↳ Si par ailleurs, on note pour le diacide : $n(AH_2) = c \times V_A$, il vient : $c \times V_A = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$.

La concentration en acide AH_2 de l'acide dans la solution vaut donc : $c = \frac{1}{2} \times c_B \times \frac{V_E}{V_A}$.

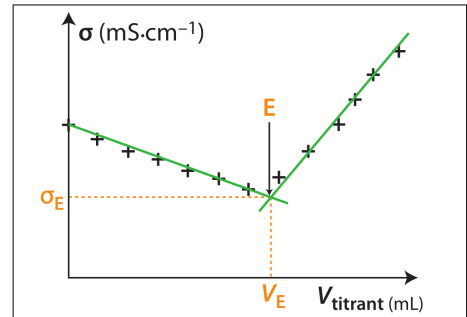
AN : Avec $V_E = 9,6$ mL, on trouve : $c = \frac{1}{2} \times 0,1 \times \frac{9,6}{20} = 24$ $mmol \cdot L^{-1}$.

5.3. Détermination du volume équivalent

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

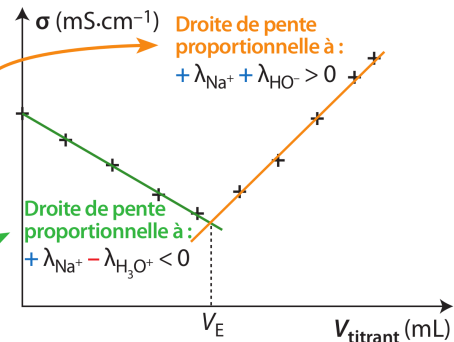
On mesure la valeur de la conductivité de la solution σ pour chaque volume V de solution titrante versée (tous les 1 mL), puis on trace la courbe de dosage $\sigma = f(V)$.

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_E est déterminée par l'abscisse du point équivalent E.



5.4. Interprétation qualitative

Ions	Évolution des quantités	
	$V < V_E$	$V > V_E$
Na^+	↗	↗
HO^-	ε	↗
H_3O^+	↘	ε
Cl^-	=	=



- Avant l'équivalence, tout se passe comme si les ions Na^+ remplaçaient les ions H_3O^+ . Comme $\lambda_{Na^+} < \lambda_{H_3O^+}$, la conductivité de la solution diminue.
- Après l'équivalence, on augmente la concentration en espèces ioniques dans la solution. La conductivité augmente.