

Chapitre 5

Dosage par titrage

5.1	Conductance et conductivité d'une solution	26
5.1.1	Conductance d'une solution	26
5.1.2	Conductivité d'une solution	27
5.1.3	Loi de Kohlrausch	27
5.2	Titration avec suivi conductimétrique	27
5.2.1	Rappels sur le dosage par titrage	27
5.2.2	Principe du titrage conductimétrique	28
5.2.3	Analyse de la courbe de titrage conductimétrique	28
5.3	Titration avec suivi pH-métrique	29
5.3.1	Principe du titrage pH-métrique	29
5.3.2	Détermination du volume équivalent	30

CE chapitre est dans la continuité de ce qui a été vu en classe de première sur les **dosages** : par **étalonnage** et par **titrage**. Ici, il est question de développer les différentes techniques de suivi expérimental et d'exploitation d'un titrage.

Le plan est le suivant :

- Conductance et conductivité d'une solution
- Titrage avec suivi conductimétrique
- Titrage avec suivi pH-métrique

5.1 Conductance et conductivité d'une solution

5.1.1 Conductance d'une solution

Pour mesurer la capacité d'une solution à conduire l'électricité, on utilise un **conductimètre** ou **cellule conductimétrique**. Il s'agit d'un appareil constitué de deux électrodes planes que l'on plonge l'une en face de l'autre dans la solution. La tension U entre les deux électrodes est liée à l'intensité du courant électrique par la loi d'Ohm : $U = RI$ (avec R la résistance en ohms Ω). La conductance G est alors définie comme l'inverse de la résistance : $G = \frac{1}{R}$. Elle s'exprime en **siemens** (S). La figure 5.1 présente le schéma d'une cellule conductimétrique.

Conductance d'une solution

La **conductance** G d'une solution est, d'après la loi d'Ohm, le rapport entre l'intensité I du courant parcourant la solution, et la tension U entre les bornes des deux électrodes du conductimètre :

$$G = \frac{I}{U}$$

G la conductance (en S)

I l'intensité (en A)

U la tension (en V)

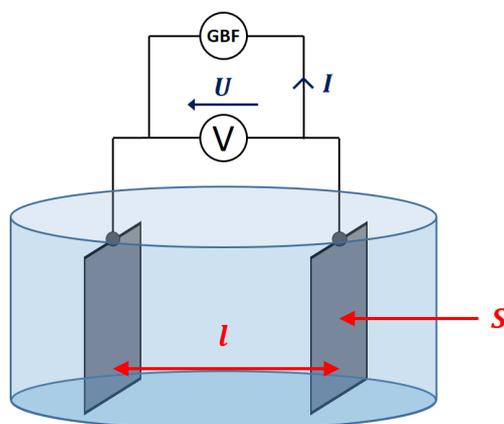


Figure 5.1 – Schéma représentant une cellule conductimétrique avec ses deux électrodes planes

5.1.2 Conductivité d'une solution

La conductance G dépend des paramètres géométriques des électrodes : leur surface S et la largeur l qui les sépare (voir schéma 5.1). Ainsi, la véritable grandeur qui permet de caractériser, de manière intrinsèque, la capacité d'une solution à être conductrice, est la **conductivité** σ .

Conductivité d'une solution

La **conductivité** σ d'une solution est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = G \frac{l}{S}$$

σ la conductivité (en S.m^{-1})

G la conductance (en S)

l la largeur entre les électrodes (en m)

S la surface d'une électrode (en m^2)

5.1.3 Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution est sa capacité à laisser circuler un courant électrique. Or, dans une solution, les porteurs de charges sont les ions. Plus la quantité d'ions présents est grande, meilleure sera la conductivité. De plus, chaque type d'ion possède, par nature, une capacité intrinsèque plus ou moins grande à agir en tant que porteur de charge. Ce paramètre est appelé la **conductivité molaire ionique**, λ_i pour l'espèce i , et s'exprime en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution dépend des concentrations $[X_i]$ et des conductivités molaires ioniques λ_i des ions X_i présents, suivant la relation ci-dessous :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

σ la conductivité (en S.m^{-1})

λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$[X_i]$ la concentration molaire de l'ion X_i (en mol.L^{-1})

Remarque : Cette loi n'est valable que pour des concentrations inférieures à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

5.2 Titration avec suivi conductimétrique

5.2.1 Rappels sur le dosage par titrage

Pour rappel, le principe d'un dosage est de déterminer la concentration inconnue d'une espèce en solution. On peut réaliser un dosage par titrage, c'est-à-dire en faisant réagir l'espèce dont on cherche la concentration (**espèce titrée**) avec une autre espèce de concentration connue (**espèce titrante**). Le but est de verser goutte à goutte l'espèce titrante jusqu'à ce que les deux réactifs titrant et titré soient en **proportions stoechiométriques** : on dit qu'on a atteint **l'équivalence du titrage**.

Une réaction de titrage doit être **unique**, **totale** et **rapide**.

A l'équivalence, on obtient la relation suivante : $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$ où A désigne l'espèce titrée, de coefficient stoechiométrique a dans l'équation de la réaction, et B l'espèce titrante de coefficient stoechiométrique b . On obtient alors la quantité de matière (et donc la concentration) cherchée de l'espèce titrée.

D'un point de vue expérimental, il faut pouvoir mesurer un paramètre qui témoigne de l'instant où

l'équivalence est atteinte. Trois approches sont enseignées au lycée :

- Suivi colorimétrique (*Programme de première*).
- Suivi conductimétrique (*Programme de terminale*).
- Suivi pH-métrique (*Programme de terminale*).

5.2.2 Principe du titrage conductimétrique

Lors d'un titrage, une transformation chimique a lieu, donc les quantités de matières des réactifs et des produits évoluent au cours du temps. Ainsi, les concentrations des espèces ioniques présentes changent au cours de la réaction. La conductivité d'une solution étant directement reliée à ces concentrations, la conductimétrie apparaît comme un moyen pour suivre l'évolution de la réaction et déterminer l'équivalence d'un titrage.

Titrage conductimétrique

Lors d'un **titrage conductimétrique**, on mesure l'évolution de la conductivité σ de la solution au fur et à mesure que l'on verse l'espèce titrante. On trace alors la courbe représentative de la conductivité σ en fonction du volume versé V_B de solution titrante.

5.2.3 Analyse de la courbe de titrage conductimétrique

Interprétation d'une courbe de titrage conductimétrique

1. Faire l'inventaire des espèces ioniques présentes dans le milieu **avant et après l'équivalence, y compris des ions spectateurs**.
2. En tenant compte de la stoechiométrie de la réaction de titrage, étudier **comment évoluent les concentrations des différentes espèces ioniques** listées précédemment.
3. Utiliser la loi de Kohlrausch et les résultats de l'étape précédente pour **prévoir si la conductivité de la solution doit augmenter ou diminuer avant et après l'équivalence**.

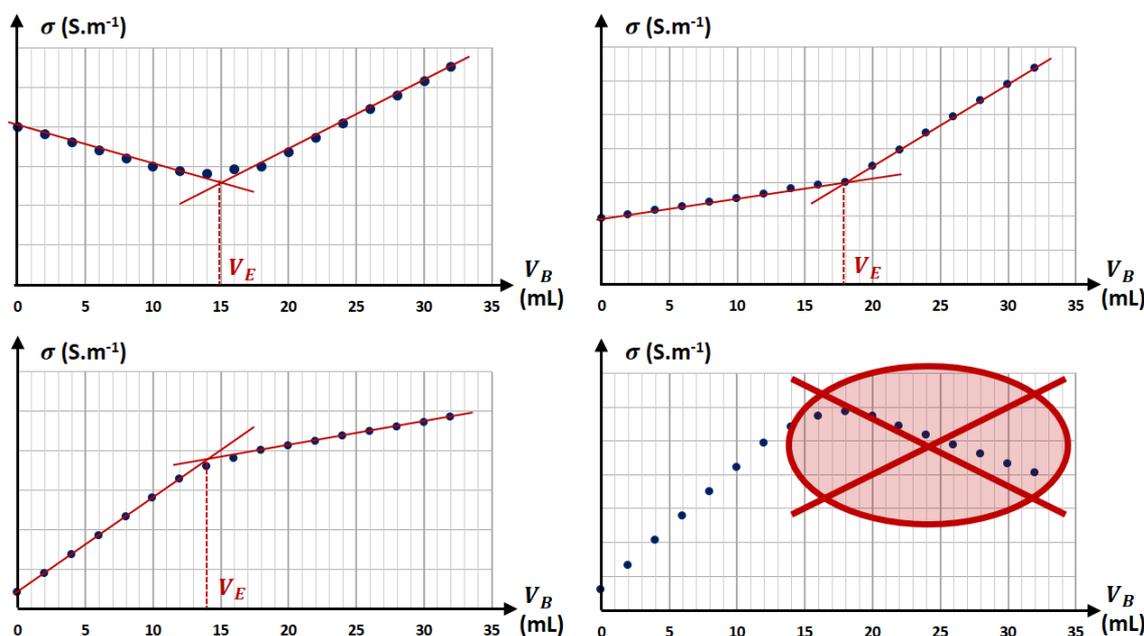


Figure 5.2 – Exemples de courbes obtenues lors de titrages conductimétriques, représentant la conductivité σ en fonction du volume V_B versé de solution titrante

Les courbes de la figure 5.2 représentent les différentes situations que l'on peut obtenir lors de titrages conductimétriques. Elles sont toutes constituées de deux **demi-droites asymptotiques** ayant un

coefficient directeur différent.

Détermination du volume équivalent

Pour déterminer le volume équivalent V_E du titrage conductimétrique, on trace les demi-droites asymptotes avant et après l'équivalence. L'abscisse du point d'intersection de ces demi-droites nous donne la valeur de V_E (voir figure 5.2).

Exemple : On considère le dosage d'un volume $V_A = 20,0$ mL d'ions diiode I_2 , par une solution titrante de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c_B = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction dont l'équation bilan support du titrage est la suivante :



Bilan des ions avant l'équivalence :

Avant l'équivalence, l'espèce titrante $S_2O_3^{2-}$ est limitante donc n'est pas présente dans le milieu réactionnel (elle réagit instantanément et disparaît). Les ions Na^+ versés avec la solution titrante sont spectateurs et s'accumulent dans le milieu. Les ions $S_4O_6^{2-}$, produits de la réaction, s'accumulent également.

Au global, la quantité d'ions augmente dans le milieu réactionnel : la conductivité de la solution augmente avant l'équivalence.

Bilan des ions après l'équivalence :

Après l'équivalence, l'espèce titrante $S_2O_3^{2-}$ est en excès donc elle s'accumule dans le milieu réactionnel, tout comme les ions Na^+ qui continuent à être versés en même temps. En revanche, la réaction étant terminée (le réactif titré est épuisé après l'équivalence), il n'y a plus de formation d'ions $S_4O_6^{2-}$.

Au global, la quantité d'ions augmente dans le milieu réactionnel : la conductivité de la solution augmente après l'équivalence.

Évolution de la conductivité :

La conductivité de la solution augmente avant et après l'équivalence. Les ions Na^+ s'accumulent de la même manière avant et après l'équivalence, donc ce ne sont pas eux qui vont expliquer la différence de pente pour les deux demi-droites. Par contre, la différence entre les deux est qu'avant ce sont les ions $S_4O_6^{2-}$ qui s'accumulent alors qu'après ce sont les ions $S_2O_3^{2-}$. Or les conductivités ioniques molaires de ces deux espèces sont telles que $\lambda(S_4O_6^{2-}) < \lambda(S_2O_3^{2-})$, et leurs coefficients stoechiométriques sont respectivement de 1 et 2. La conductivité augmente alors davantage après l'équivalence qu'avant. Cette situation correspond à la courbe en haut à droite de la figure 5.2.

5.3 Titration avec suivi pH-métrique

5.3.1 Principe du titrage pH-métrique

Titrage pH-métrique

Lorsque la réaction de titrage est une réaction **acido-basique**, on peut mesurer l'évolution du pH en fonction du volume versé V_B de solution titrante, et tracer la courbe correspondante.

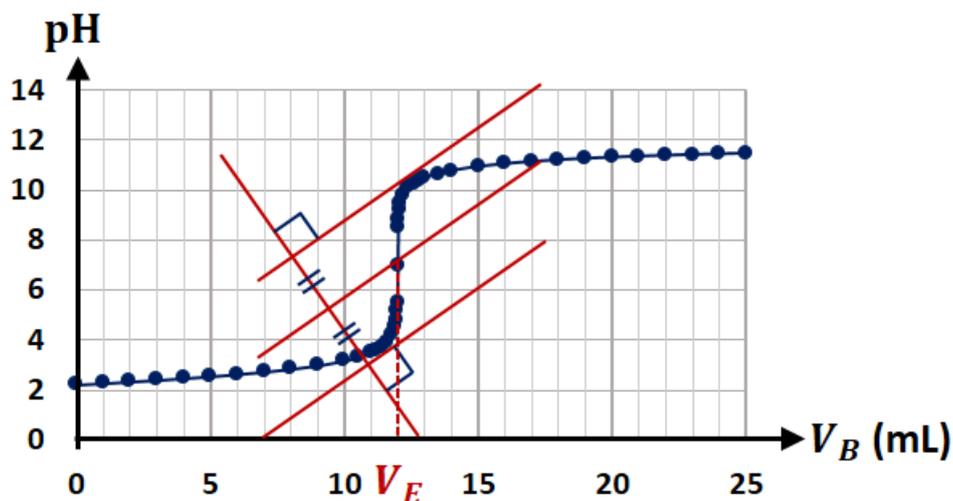
Si l'espèce titrée est une base et l'espèce titrante un acide, on obtient une courbe décroissante du pH en fonction du volume versé. Dans le cas inverse, la courbe est croissante.

5.3.2 Détermination du volume équivalent

Détermination du volume équivalent

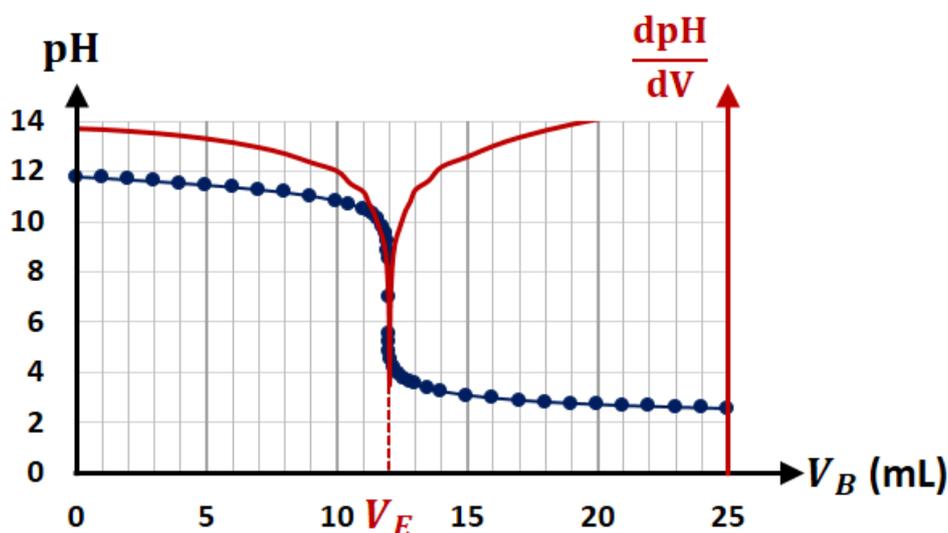
Pour déterminer le volume équivalent V_E du titrage pH-métrique, il existe deux méthodes détaillées sur les figures 5.3 et 5.4.

- Méthode des tangentes
- Méthode de la dérivée



Méthode des tangentes

Figure 5.3 – Courbe obtenue lors du titrage avec suivi pH-métrique d'un acide par une base. Le volume équivalent est déterminé par la méthode des tangentes.



Méthode de la dérivée

Figure 5.4 – Courbe obtenue lors du titrage avec suivi pH-métrique d'une base par un acide. Le volume équivalent est déterminé par la méthode de la dérivée.