

Dosage des ions chlorure par conductimétrie
But de la manipulation :

On se propose de déterminer par titrage conductimétrique la concentration en ions chlorure présents dans un sel régénérant pour lave-vaisselle.

1. Le titrage conductimétrique

- ✓ Remplir la burette graduée avec la solution de nitrate d'argent de concentration $C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- ✓ Prélever un volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de solution S de sel régénérant dont la concentration massique en solide commercial est $C_m = 1,00 \text{ g.L}^{-1}$
- ✓ Mettre la solution prélevée dans un bécher de 250 mL et ajouter environ 200 mL d'eau distillée
- ✓ Étalonner le conductimètre avec l'étalon de conductivité $\sigma(\text{KCl}) = 12,88 \text{ mS.cm}^{-1}$
- ✓ Placer la cellule conductimétrique dans le bécher et mettre l'agitation en marche
- ✓ Relever les valeurs de la conductivité de la solution obtenue en versant la solution titrante dans le bécher. Faire une mesure à chaque mL versé jusqu'à 20 mL.

V (mL)	0								
$\sigma \text{ (mS.cm}^{-1}\text{)}$									

2. Exploitation des mesures

- a. Justifier l'ajout d'une grande quantité d'eau distillée dans le bécher (envisager deux arguments).
 - b. Indiquer la verrerie utilisée pour prélever la solution S et l'eau distillée.
 - c. Tracer la courbe donnant la conductivité de la solution en fonction du volume de solution titrante versée.
 - d. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
 - e. Définir l'équivalence.
 - f. Construire le tableau d'évolution de la réaction de titrage, en déduire la relation entre la quantité de matière d'ions Cl^- initialement présents dans le bécher et la quantité de matière d'ions Ag^+ ajoutés à l'équivalence.
 - g. Déterminer la concentration molaire $[\text{Cl}^-]$ puis la concentration C_S en chlorure de sodium de la solution S de sel régénérant.
 - h. Calculer la masse molaire du chlorure de sodium puis la concentration massique C_{mS} en chlorure de sodium de la solution S.
 - i. Calculer le pourcentage massique en chlorure de sodium dans le sel régénérant.
- Conclure.
- j. Écrire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques des ions, des concentrations C_S et C et des volumes V_S , V et V_{eau} .
Envisager les trois cas : avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence.
 - k. Justifier l'allure de la courbe.

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$. $\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Ag}^+} = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

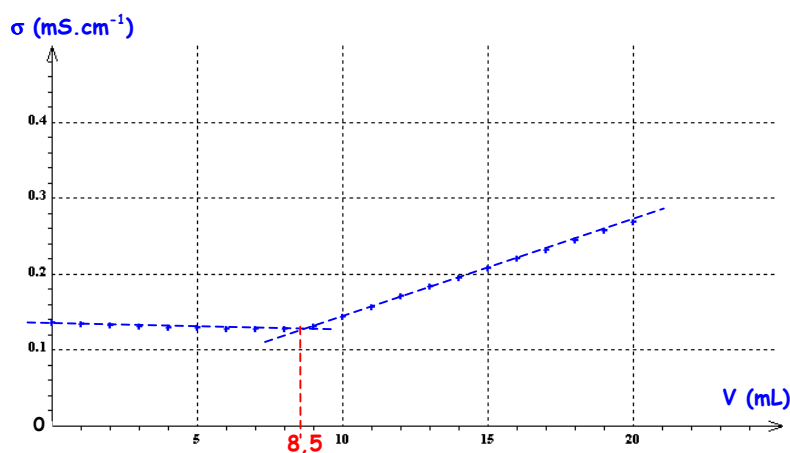
Correction du TP

Tableau donnant la conductivité de la solution pour différentes valeurs du volume de solution titrante versée :

V (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8		
σ (mS.cm⁻¹)	0,135	0,134	0,133	0,131	0,130	0,129	0,128	0,127	0,127		
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0,131	0,143	0,157	0,171	0,183	0,195	0,208	0,220	0,232	0,245	0,257	0,269

Exploitation des mesures

- On ajoute une grande quantité d'eau pour que la **sonde soit correctement immergée** et pour **minimiser la variation de conductivité** consécutive à la dilution due à l'ajout de solution titrante.
- Pour prélever la solution S on utilise une **pipette jaugée de 10,0 mL**, pour l'ajout d'eau on utilise une **éprouvette graduée**.
- Courbe représentant les variations de la conductivité en fonction du volume de solution titrante :



Le volume versé à l'équivalence est l'abscisse du point d'intersection des deux droites :

$$V_E = 8,5 \text{ mL.}$$

- L'équation de la réaction de titrage est : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.
- L'équivalence est marquée par le **changement de réactif limitant**.
- Tableau d'évolution de la réaction de titrage :

Équation chimique		$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$		
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)		
État initial	0	$n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$	$n(\text{Cl}^-)_i$	0
État intermédiaire	x	$n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} - x$	$n(\text{Cl}^-)_i - x$	x
État final	$x_{\text{éq}}$	$n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} - x_{\text{éq}}$	$n(\text{Cl}^-)_i - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

À l'équivalence on a les relations :

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{éq}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} \text{ et}$$

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{éq}} = n(\text{Cl}^-)_i - x_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = n(\text{Cl}^-)_i$$

d'où $n(\text{Cl}^-)_i = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$.

g. Détermination des concentrations molaires $[Cl^-]$ puis C_S

$$\checkmark [Cl^-] = \frac{n(Cl^-)_i}{V_s} = \frac{n(Ag^+)_{\text{versé}}}{V_s} = \frac{C \cdot V_E}{V_s} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 8,5 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\checkmark C_S = [Cl^-] = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ car l'équation de mise en solution du chlorure de sodium dans l'eau : } NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) \text{ étant totale } n(Cl^-) = n(NaCl).$$

h. Masse molaire du chlorure de sodium : $M(NaCl) = M(Na) + M(Cl) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Concentration massique C_{mS} en chlorure de sodium de la solution S :

$$C_{mS} = M(NaCl) \times C_S = 58,5 \times 1,70 \cdot 10^{-2} = 0,99 \text{ g.L}^{-1}.$$

i. Pourcentage massique en chlorure de sodium dans le sel régénérant :

$$\mathcal{P} = \frac{C_{mS}}{C_m} \times 100 = \frac{0,99}{1,00} \times 100 = 99 \%. \text{ Le sel régénérant est du chlorure de sodium}$$

quasiment pur.

j. Expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques des ions, des concentrations C_S et C et des volumes V_S , V et V_{eau} .

✓ Avant l'équivalence : les ions Ag^+ réagissent avec les ions Cl^-

$$\sigma_1 = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_S \cdot V_S}{V_S + V + V_{\text{eau}}} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{C_S \cdot V_S - CV}{V_S + V + V_{\text{eau}}} + \lambda_{NO_3^-} \cdot \frac{CV}{V_S + V + V_{\text{eau}}} \text{ avec } V < V_E.$$

✓ À l'équivalence : les ions Cl^- ont disparus avec les ions Ag^+

$$\sigma_2 = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_S \cdot V_S}{V_S + V_E + V_{\text{eau}}} + \lambda_{NO_3^-} \cdot \frac{CV_E}{V_S + V_E + V_{\text{eau}}}.$$

✓ Après l'équivalence : les ions Ag^+ ajoutés ne réagissent plus

$$\sigma_3 = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_S \cdot V_S}{V_S + V + V_{\text{eau}}} + \lambda_{Ag^+} \cdot \frac{CV - CV_E}{V_S + V + V_{\text{eau}}} + \lambda_{NO_3^-} \cdot \frac{CV}{V_S + V + V_{\text{eau}}} \text{ avec } V > V_E.$$

k. Si on néglige la variation de volume due à l'ajout de solution titrante $V_S + V + V_{\text{eau}} \approx C^{\text{ste}}$ on peut considérer que la conductivité évolue de la façon suivante :

✓ Avant l'équivalence les ions NO_3^- remplacent les ions Cl^- ce qui entraîne une **diminution de la conductivité** car $\lambda_{NO_3^-} < \lambda_{Cl^-}$.

✓ À l'équivalence la conductivité est due à la seule présence des ions Na^+ et NO_3^- , **la conductivité prend une valeur minimale.**

✓ Après l'équivalence les ions Ag^+ et NO_3^- apportés par la solution titrante contribuent à **l'augmentation de la conductivité de la solution.**