

# Le titrage conductimétrique des ions sulfate dans l'eau minérale de Contrexéville : pas si simple !

par Stéphan LAMPERT

Lycée Christophe Colomb - 94370 Sucy-en-Brie

slampert@free.fr

## RÉSUMÉ

*Dans cet article, nous nous sommes intéressés au titrage des ions sulfate d'une eau minérale par les ions baryum suivi par conductimétrie. Malgré le caractère classique de la courbe de titrage obtenue, nous avons remarqué une singularité : le sens de variation de la conductivité avant l'équivalence. Après quelques hypothèses infructueuses, le phénomène peut être expliqué par l'existence de paires d'ions non dissociées.*

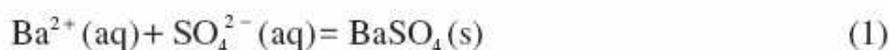
## INTRODUCTION

L'enseignement de la spécialité physique-chimie en terminale S repose essentiellement sur la pratique expérimentale. Dans la partie chimie, sur le thème « Effectuer des contrôles de qualité », l'occasion est donnée de montrer aux élèves un des derniers domaines où l'on réalise encore des titrages dans l'industrie notamment agroalimentaire. Au sein de ce thème, les produits utilisés doivent essentiellement être issus de la vie quotidienne ou de l'industrie. Parmi ceux-ci, l'eau minérale présente l'avantage d'une assez grande polyvalence : détermination du TAC (Titre alcalimétrique complet) en ions hydrogéné-carbonate  $\text{HCO}_3^-$  (aq), de la dureté D en ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  (aq) et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  (aq), vérification du titre en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (aq) par la méthode de Mohr, en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) par conductimétrie. C'est ce dernier contrôle qui a été réalisé avec les élèves d'une classe de terminale S.

## 1. LE TITRAGE DES IONS SULFATE $\text{SO}_4^{2-}$ (aq) PAR LES IONS BARYUM $\text{Ba}^{2+}$ (aq) SUIVI PAR CONDUCTIMÉTRIE

### 1.1. Réaction du titrage

Nous avons mis en évidence expérimentalement (cf. figure 1, page ci-après) la réaction de précipitation entre les ions baryum  $\text{Ba}^{2+}$  (aq) et les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq). Le précipité blanc apparaît quasi instantanément dans le bécher. L'équilibre de précipitation intervenant s'écrit :



À  $T = 298 \text{ K}$ , pression atmosphérique et force ionique nulle, le produit de solubilité vaut  $K_s = 10^{-9,97}$ , soit une constante de réaction pour l'équilibre (1) précédent :

$$K_{R,1} = \frac{1}{K_s} = 10^{9,97} ;$$

soit :  $K_{R,1} = 9,33 \cdot 10^9 \gg 1$  ; équilibre fortement déplacé dans le sens direct et donc réaction quasi totale. De plus, elle semble quasi instantanée et présente donc les principales caractéristiques d'une réaction de titrage. Comme la réaction chimique consomme des espèces ioniques, une grandeur physique nous permettant de repérer facilement l'équivalence peut être la conductivité de la solution.

*Remarque* : La force ionique  $I$  traduit l'influence de la longue portée et de la forte intensité de l'interaction coulombienne entre ions. On donne  $I$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [i] \cdot z_i^2$$

## 1.2. Éléments de conductivité

Rappelons que la conductance  $G$  en Siemens (S) d'une portion de solution située entre les plaques de platine de la cellule de conductimétrie est reliée à la conductivité  $\sigma$  de la solution en Siemens par mètre ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) par :

$$G = k \times \sigma ;$$

avec :  $k$  constante de cellule (en m).

L'étalonnage du conductimètre consiste à corriger la valeur affichée de  $G$  afin qu'elle soit égale à  $\sigma$ . Cet étalonnage est réalisé en plongeant la cellule dans une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) à  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de conductivité connue à  $T = 298 \text{ K}$ . On ajuste la valeur lue au conductimètre avec celle de  $\sigma$  donnée dans les tables (cf. [4]). Le conductimètre indique alors la conductivité de la solution qui est donnée par :

$$\sigma = \sum_i [i] \lambda_i^0 ;$$

avec :  $[i]$  la concentration en ions  $i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$\lambda_i^0$  la conductivité molaire à dilution infinie (en  $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$\sum_i$  la sommation sur tous les ions  $i$  de la solution.

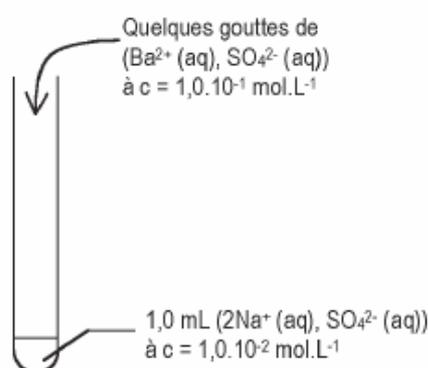


Figure 1 : Mise en évidence de la réaction de titrage

### 1.3. Prédiction de l'allure de la courbe de titrage

Au cours d'un titrage conductimétrique, pour déterminer l'allure de la courbe de conductivité, il faut bien distinguer **tous** les ions (même les ions spectateurs notés simplement ions ci-dessous) initialement contenus dans la burette de ceux du bécher (en gris dans l'équation ci-dessous). Ainsi, on peut réécrire l'équation de la réaction de titrage (1) sous la forme :



Les ions « spectateurs » présents dans l'eau minérale contribuent à la conductivité et sont notés (ions) ci-dessus. On peut dès lors prévoir l'allure de la courbe de conductivité en négligeant la dilution ; ce qui se justifie par l'emploi d'un grand volume de solution à titrer devant le volume équivalent. On obtient alors des portions de droite pour  $\sigma$  avant et après l'équivalence :

- ♦ **Avant l'équivalence**, on a remplacé, dans le bécher, une mole d'ion sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  par deux moles d'ions chlorure  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ . Or, les conductivités ioniques molaires à dilution infinie sont données (en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 16,0 ; \lambda_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} = 7,63$$

La conductivité de la solution devrait donc légèrement diminuer puisque  $16,0 > 2 \times 7,63 = 15,3$ .

- ♦ **Après l'équivalence**, tous les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  ont précipité et les ions baryum  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  et chlorure  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  ajoutés font augmenter la conductivité (avec une pente plus importante en valeur absolue qu'avant l'équivalence). À titre indicatif, on donne :  $\lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} = 12,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nous devrions donc obtenir la figure 2.

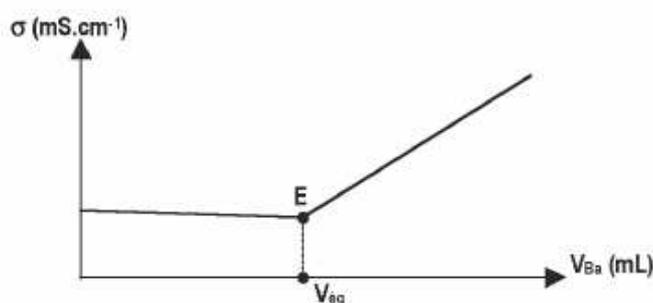


Figure 2 : Allure de la courbe attendue du titrage conductimétrique.

**Remarque :** La prévision qualitative de l'évolution de la conductivité lors d'un titrage conductimétrique figure dans les compétences exigibles du programme de spécialité de la classe de terminale S.

Le titrage conductimétrique (réalisé à l'aide du conductimètre CTA Initio de JEULIN) de 100 mL d'une solution de sulfate de sodium ( $2\text{Na}^{+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) à  $c = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (concentration égale à celle de l'ion sulfate dans l'eau de Contrexéville) par la solution de chlorure de baryum ( $\text{Ba}^{2+}, 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ) à  $c_{\text{Ba}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donne d'ailleurs l'allure prévue (cf. figure 3, page ci-après).

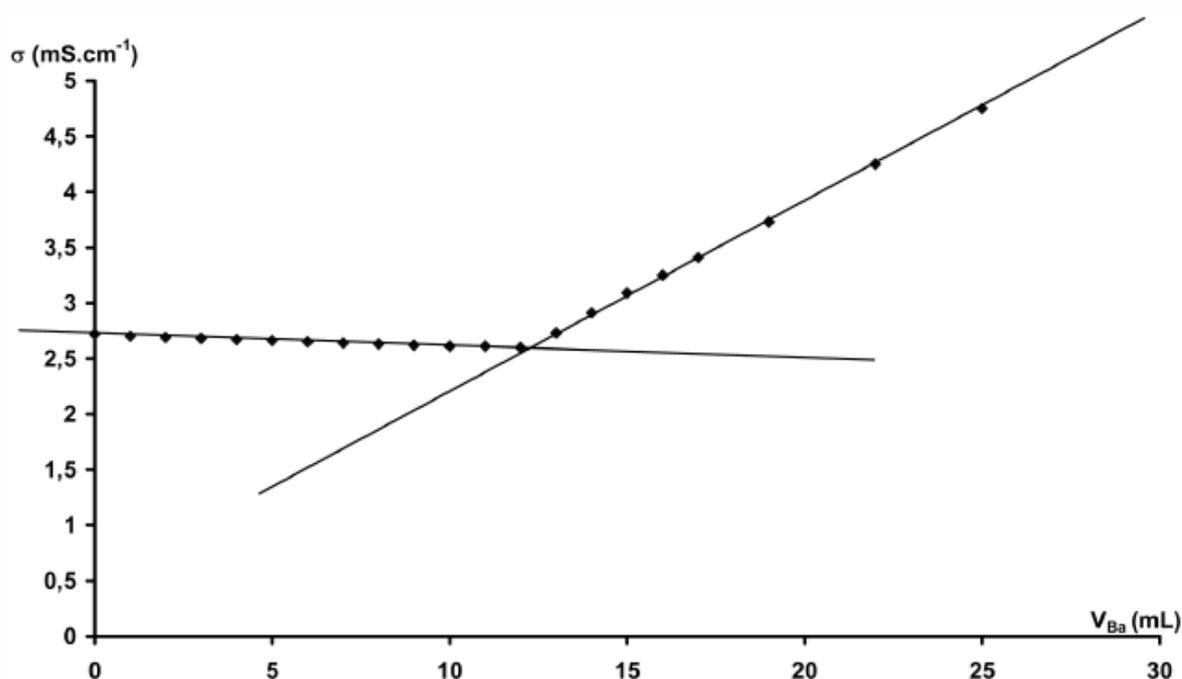


Figure 3 : Titration conductimétrique de  $(2\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$  par  $(\text{Ba}^{2+}, 2\text{Cl}^-)$ .

#### 1.4. Résultats : premiers problèmes

On a réalisé le titrage de 100 mL d'eau de Contrexéville par une solution de chlorure de baryum à  $c_{\text{Ba}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le conductimètre et la cellule de conductimétrie ont été préalablement étalonnés avec une solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure 4.

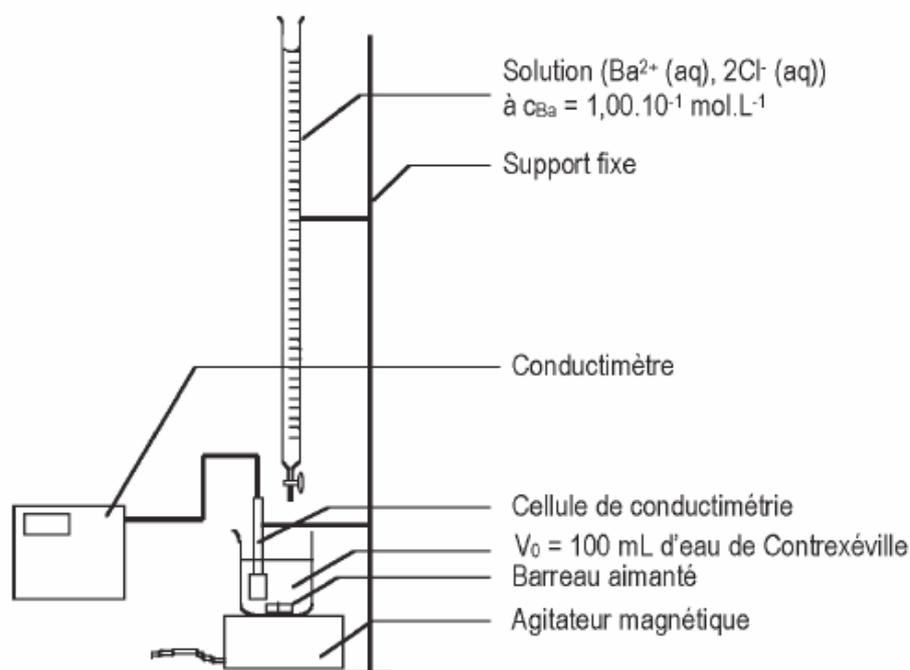


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental de titrage conductimétrique.

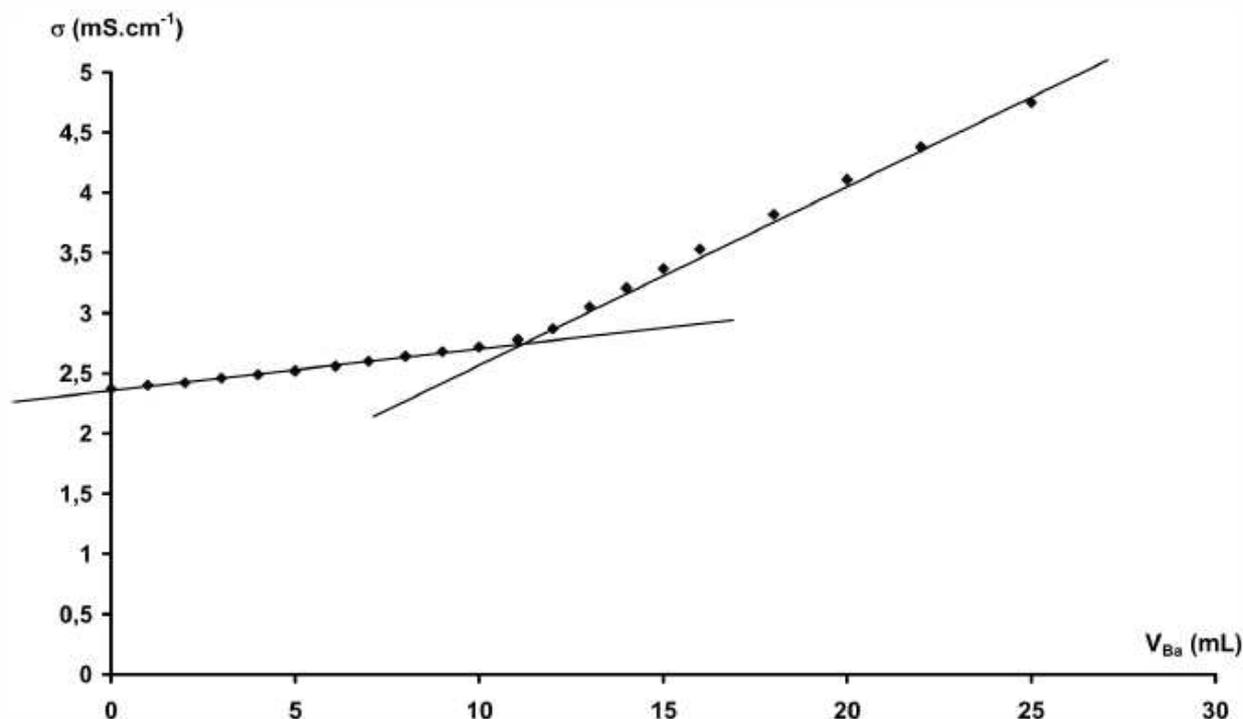


Figure 5 : Titrage conductimétrique de l'eau de Contrexéville par  $(Ba^{2+}, 2Cl^-)$ .

La courbe obtenue présente un certain nombre d'écarts par rapport à ce qui est attendu :

- ◆ La conductivité de la solution, avant l'équivalence, augmente significativement avec le volume de solution titrante ajouté alors qu'on s'attendait à une légère diminution.
- ◆ Les valeurs de la conductivité de la solution sont très inférieures à celles attendues (elles sont même inférieures à celles du titrage de la solution de sulfate de sodium). Pour  $V_{Ba} = 0$  mL, la conductivité de l'eau de Contrexéville serait :

$$s = [Ca^{2+}] \cdot \lambda_{Ca^{2+}}^{\circ} + [Mg^{2+}] \cdot \lambda_{Mg^{2+}}^{\circ} + [Na^{+}] \cdot \lambda_{Na^{+}}^{\circ} + [K^{+}] \cdot \lambda_{K^{+}}^{\circ} + [SO_4^{2-}] \cdot \lambda_{SO_4^{2-}}^{\circ} + [HCO_3^{-}] \cdot \lambda_{HCO_3^{-}}^{\circ} + [Cl^{-}] \cdot \lambda_{Cl^{-}}^{\circ} + [NO_3^{-}] \cdot \lambda_{NO_3^{-}}^{\circ}$$

Ce qui donne, en utilisant les valeurs données sur l'étiquette (cf. figure 6) :

$$\sigma = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Expérimentalement, on lit :

$$\sigma = 2,37 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- ◆ Enfin, en se référant aux indications de la bouteille :

$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{1,187}{96,0} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc, à l'équivalence :

$$n_{Ba^{2+}, \text{ajoutés}} = n_{SO_4^{2-}, \text{initiaux}}$$

$$c_{Ba^{2+}} \cdot V_{eq} = c_{SO_4^{2-}} \cdot V_0$$

Eau sulfatée calcique et magnésienne. Minéralisation en mg/l :

calcium : 486	magnésium : 84	sodium : 9,1	potassium : 3,2
sulfate : 1187	hydrogencarbonate : 403	chlorure : 10	nitrate : 2,7

Source Contrex. Résidu sec à 180°C : 2125 mg/l.

Figure 6 : Composition figurant sur l'étiquette des bouteilles d'eau de Contrexéville

$$1,00 \cdot 10^{-1} \times V_{\text{eq}} = 1,23 \cdot 10^{-2} \times 100 ; \text{ soit } V_{\text{eq}} = 12,3 \text{ mL.}$$

Cette valeur de volume équivalent n'est jamais atteinte et l'on obtient plutôt un résultat à 10 % par défaut autour de 11,0 mL.

*Remarque :* Il n'existe *a priori* aucune réaction parasite entre les réactifs et les produits de la réaction de titrage et les autres ions de l'eau minérale (ions calcium, magnésium, sodium, potassium, chlorure, sulfate, nitrate et hydrogénocarbonate).

## 2. PISTES D'INVESTIGATIONS ET SOLUTION

### 2.1. Aspect cinétique

Devant un tel problème, le premier réflexe du chimiste est d'envisager un ralentissement cinétique de la réaction de titrage. En effet, si à chaque ajout de réactif titrant, la précipitation est lente,  $\sigma$  n'atteint pas sa valeur d'équilibre et la conductivité semble augmenter. Cette hypothèse ne permet cependant pas d'expliquer l'écart par défaut sur  $V_{\text{eq}}$  ni les valeurs de  $\sigma$ .

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, le titrage a été refait plusieurs fois, en attendant plusieurs minutes (cinq puis dix et enfin quinze minutes) après chaque ajout. Les résultats restent tous identiques aux précédents.

Nous avons également réalisé un suivi temporel de la conductivité en un point du titrage à  $V_{\text{Ba}} = 10,0 \text{ mL}$  et comparé les résultats obtenus dans le cas de l'eau de Contrexéville et de la solution de sulfate de sodium (*cf.* figure 7).

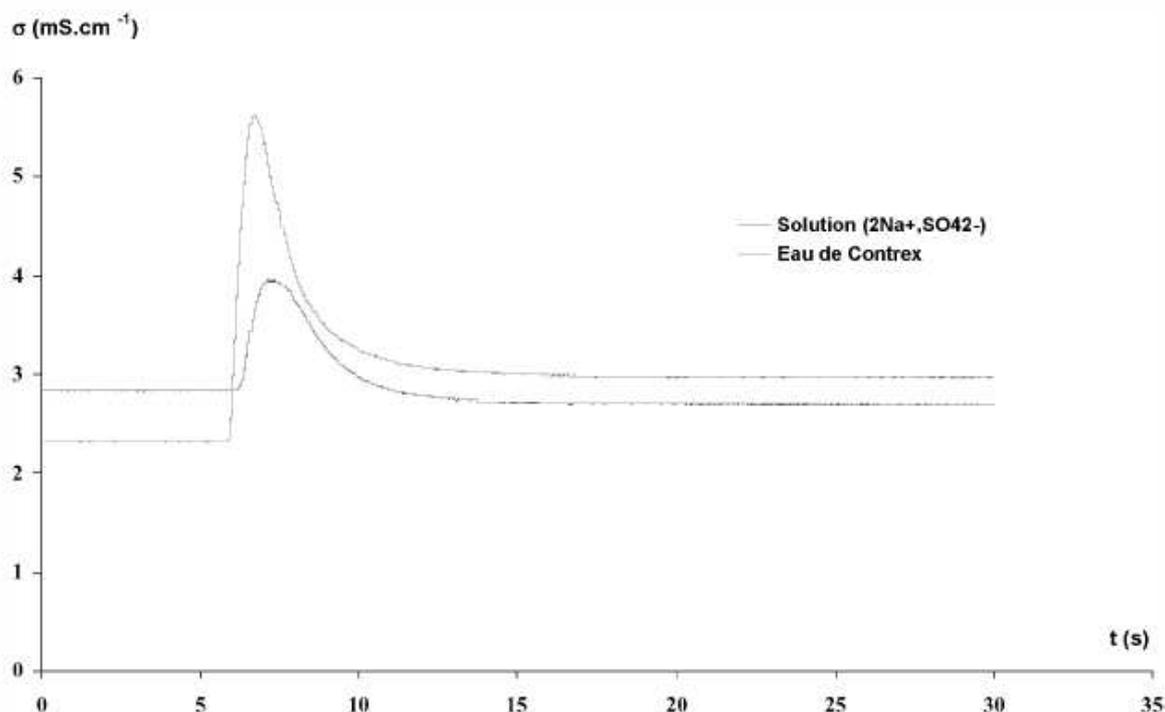


Figure 7 : Conductivité de la solution en fonction du temps lors de l'ajout rapide de 10,0 mL de solution titrante.

À part les différences de niveaux des paliers de conductivité avant et après l'ajout, on ne constate aucune différence notable sur les durées des états transitoires (de l'ordre de 5 s).

La réaction de précipitation est donc bien quasi instantanée et l'hypothèse cinétique ne peut être évoquée pour expliquer les écarts mentionnés plus haut.

## 2.2. Intervention de la force ionique

L'activité d'un soluté dans un solvant est une grandeur caractéristique de ce soluté. Lorsqu'une solution est suffisamment diluée (usuellement telle que  $c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et qu'elle contient peu d'ions, on peut considérer comme négligeables les interactions des ions hydratés entre eux. Les activités des ions peuvent alors être assimilées aux concentrations.

Par contre, lorsque la concentration molaire est plus élevée ou en présence d'une grande variété d'ions, la longue portée et la forte intensité de l'interaction électrostatique entre les ions sont à l'origine d'écarts de ces solutions à l'idéalité (donnée par la loi de Henry). On introduit alors le facteur (sans dimension) d'activité  $\gamma_i$  de l'ion  $i$  tel que :

$$a_i = \gamma_i \cdot [i] \quad ; \quad \text{où } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } [i] \rightarrow 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La théorie de Debye-Hückel propose une formule empirique pour le calcul de  $\gamma_i$  à 25 °C :

$$\log \gamma_i = -0,509 \cdot (z_i)^2 \cdot \sqrt{I}$$

où  $I$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est la force ionique de la solution définie au début :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [i] \cdot z_i^2$$

Elle est nulle à dilution infinie, reste faible pour les solutions à ions monochargés de faible concentration et devient importante pour les mélanges complexes de sels à concentrations plus élevées (cas de l'eau minérale).

Pour l'équilibre (1), on a donc :

$$K_R = \frac{1}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \times \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{9,97}$$

Soit :

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \times \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{9,97}$$

On comprend dès lors que si les facteurs d'activité sont  $\ll 1$ , la concentration en ions  $\text{Ba}^{2+}$  restants peut ne plus être négligeable. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la conductivité avant l'équivalence en raison de la présence non négligeable de ces ions. En réalité, dans l'eau minérale de Contrexéville :

$$I = 0,0603 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on trouve :

$$\gamma_{\pm} \approx 0,45$$



L'existence de cette paire d'ions hydratés dans l'eau minérale peut expliquer l'augmentation apparemment paradoxale de la conductivité de la solution avant l'équivalence. En effet, cette paire d'ions étant neutre, elle ne participe pas à la conductivité de la solution. Au cours du titrage, seuls les ions sulfate libres  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) réagissent avec les ions baryum  $\text{Ba}^{2+}$  (aq). Cependant, après chaque ajout d'ions baryum, la concentration en ions sulfate libre diminue et l'équilibre (2) est alors déplacé dans le sens direct afin de satisfaire au critère d'évolution spontané (ou à la loi de Le Châtelier). Les ions sulfate sont donc remplacés par les ions chlorures, mais aussi par d'autres ions sulfates et calcium issus de la dissociation de la paire d'ions : la conductivité augmente donc en conséquence.

La paire d'ions est aussi à l'origine des valeurs surprenantes de conductivité constatées. En effet, comme elle est non chargée, elle ne participe pas à la conductivité globale de la solution et il est donc normal que les valeurs de  $\sigma$  avant l'équivalence soient plus faibles que celles prévues sans en tenir compte.

On a en début de titrage :

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}]} \quad (\text{loi d'action de masse});$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}] &= 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}] &= 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{conservation de la matière})$$

Après calcul, on obtient :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}] &= 6,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ [\text{Ca}^{2+}] &= 5,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 5,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Soit une conductivité, en reprenant le calcul du § 1.4. voisine de  $2,0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  plus proche des  $2,34 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  expérimentalement constatés (l'erreur résiduelle serait d'ailleurs levée par un calcul complémentaire des coefficients d'activité faisant intervenir la force ionique).

Afin de vérifier expérimentalement cette hypothèse, nous avons réalisé le titrage d'une solution de sulfate de sodium et chlorure de calcium introduits dans les mêmes proportions que celles de l'eau minérale. Les résultats trouvés sont analogues à ceux de l'eau minérale (*cf.* figure 8, page ci-après).

Dans une volonté d'accélérer le mélange des réactifs, on a également réalisé un titrage sous agitation très vigoureuse qui a conduit aux résultats prévus par la théorie (graphique analogue à celui de la figure 3 aux valeurs de conductivité près). Ce résultat trouve lui aussi son explication : l'agitation mécanique vigoureuse de la solution permettant sans doute de rompre l'interaction entre les ions d'une paire.

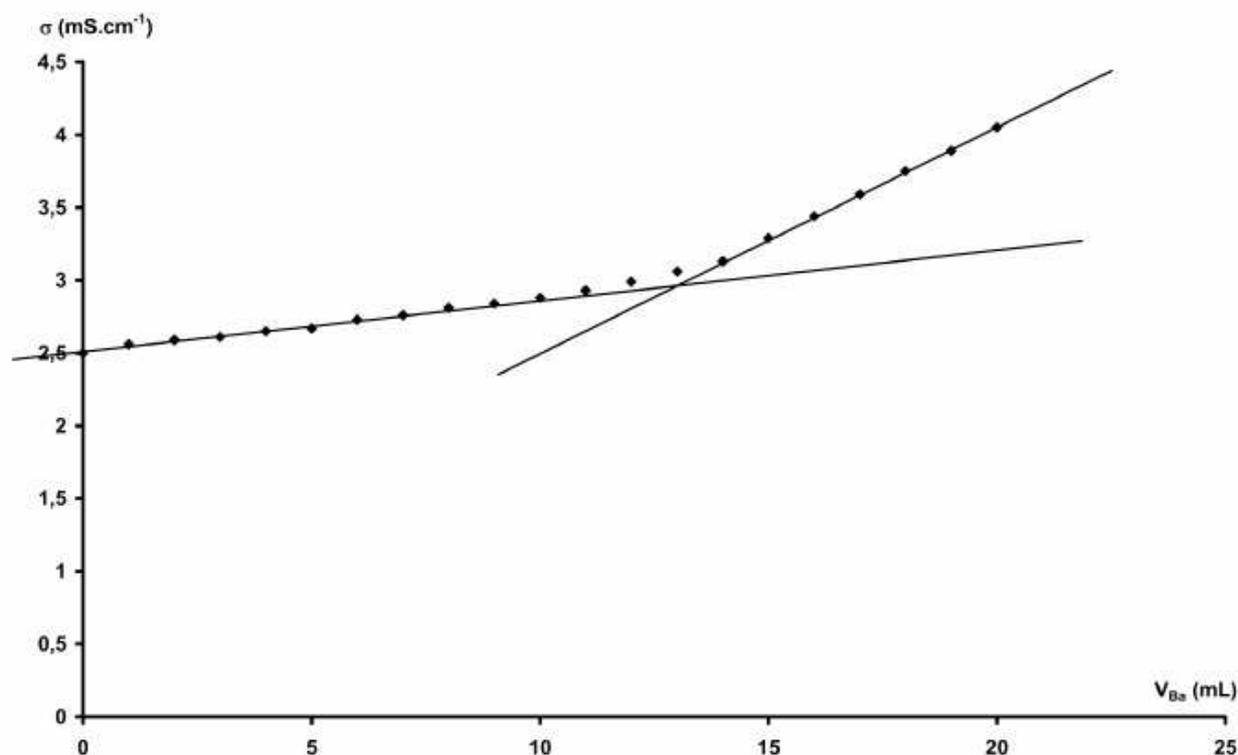


Figure 8 : Conductivité du mélange ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{Cl}^-$ ) en fonction du volume de solution titrante

## CONCLUSION

Nous avons pu expliquer dans cet article le comportement inhabituel de la courbe de titrage à l'aide de l'intervention de paires d'ions hydratées. Je voudrais adresser mes remerciements à Madame Hélène MESTDAGH<sup>(1)</sup> (responsable du centre d'Orsay de préparation au CAPES de physique-chimie) qui a orienté mes recherches sur la solution de ce problème. Ce travail montre que, même au travers de manipulations simples réalisables dans n'importe quel lycée par des élèves de premières et de terminales, nous sommes souvent (lorsqu'on veut aller au fond des choses) confrontés à un problème de niveau supérieur.

Les élèves ne manquent pas de se questionner sur ce comportement expérimental contradictoire avec leur approche prévisionnelle. Pour s'affranchir de ce problème (seule une explication qualitative est envisageable à ce niveau), il faudrait choisir une eau minérale à faible teneur en ions calcium, mais qui conserve une quantité de matière raisonnable en ions sulfate pour avoir des variations de  $\sigma$  significative (notamment vis-à-vis de la précision du conductimètre) : l'eau de Vauban (d'après [5], à essayer...). On pourrait également envisager de réaliser le titrage à chaud (50-60 °C), l'agitation thermique s'opposant à la formation de la paire d'ions. Il faudrait alors étalonner le conductimètre à chaud, disposer d'un bain thermostaté (ou d'un bécher double paroi) et attendre l'équilibre thermique avant chaque mesure...

(1) Laboratoire de chimie physique de l'Université Paris-Sud à Orsay.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] BRENON-AUDAT F., RAFFLENEAU F., PREVOTEAU D. *TP commentés - Chimie inorganique et générale*. Paris : Dunod, 2001. Chap. 5, p. 212-214.
- [2] BERLEMONT N. « Analyse partielle de l'eau de Contrexéville ». *Bull. Un. Phys.*, décembre 1979, vol. 74, n° 619, p. 345-350.
- [3] ATKINS P.W. *Chimie Physique*. Paris : De Boek Université, 2000. Équilibres électrochimiques, p. 243-253 et Molécules en mouvement, p. 737-743.
- [4] BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Paris : Dunod, 1996. Partie F : Solutions aqueuses, électrochimie, solvants non aqueux, p. 159-269.
- [5] LE MARÉCHAL J.-F. et NOWAK-LECLERCQ B. *La chimie expérimentale*. Paris : Dunod, 2000. Dosage d'une eau minérale, p. 33-47.
- [6] DURANDEAU J.-P. et DURUPHTY A. (Dir). *Physique Chimie enseignement de spécialité*. Paris : Hachette, 2002.



**Stéphane LAMPERT**  
Professeur de physique-chimie  
Lycée Christophe Colomb  
Sucy-en-Brie (Val-de-Marne)