

Activité expérimentale n° 3 – Titration du magnésium par suivi conductimétrique

► Introduction

Le magnésium est un élément minéral essentiel au fonctionnement des muscles et du système nerveux. À l'automne, certaines personnes font une « cure de fond » à base de chlorure de magnésium : elles consomment régulièrement une préparation contenant ce sel, dont la masse de magnésium apportée dépend de la concentration et du volume consommé.

Au laboratoire, on étudie une solution S de chlorure de magnésium en déterminant sa concentration par titrage conductimétrique, afin de vérifier l'apport en magnésium d'une telle cure.

Une cure de 30 jours, à raison d'un verre de 25 cL par jour d'une solution de même composition que S, couvrirait-elle les apports recommandés ?



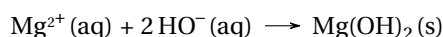
FIGURE 1 – Sachet de chlorure de magnésium en pharmacie

✓ Savoirs et savoir-faire

Savoirs	Savoir-faire / capacités
- Principe du titrage conductimétrique. - Volume équivalent V_E et relation stœchiométrique à l'équivalence. - Concentration en quantité de matière C_S. - Incertitude-type $u(C_S)$ et encadrement.	- Mettre en œuvre le protocole d'un titrage conductimétrique. - Déterminer le volume équivalent V_E sur la courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$. - Exploiter l'équation de la réaction pour déterminer une concentration. - Justifier l'évolution de la conductivité avant et après l'équivalence. - Calculer une incertitude-type et présenter le résultat sous la forme d'un encadrement.

Document 1 – Le chlorure de magnésium

- Pour une cure de fond, il faut ingérer environ 10 g de magnésium sur un mois. On étudie une solution S de chlorure de magnésium ($\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$), préparée à partir du solide hydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.
- Les ions Mg^{2+} et HO^{-} réagissent en solution aqueuse pour former un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium selon la réaction :



Document 2 – Protocole expérimental pour un titrage conductimétrique

- Remplir la burette avec la solution titrante d'hydroxyde de sodium ($C_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Prélever $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de solution titrée et ajouter environ 50 mL d'eau distillée.
- Mettre le bécher sous agitation puis plonger la cellule du conductimètre sans piéger de bulle d'air.
- Relever la conductivité σ pour des ajouts successifs de solution titrante, de millilitre en millilitre, jusqu'à 20 mL.
- Saisir les valeurs de σ et de $V_{\text{versé}}$ dans le tableur-grapheur et tracer $\sigma = f(V_{\text{versé}})$.
- Déterminer le volume de solution titrante V_E versé à l'équivalence.

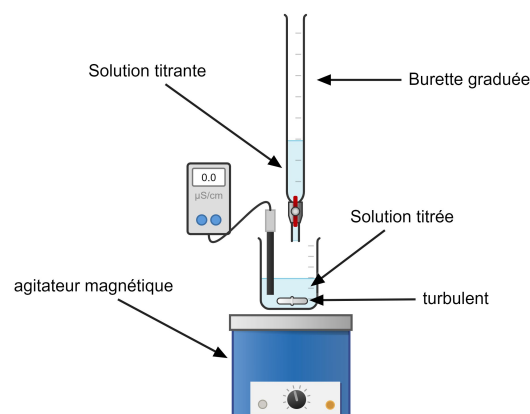


FIGURE 2 – Schéma du montage

Masses molaires
Divers
Conductivités molaires ioniques

$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Un verre à eau a une contenance d'environ 25 cL; les ions chlorure et sodium sont spectateurs
 $\lambda_{\text{Mg}^{2+}} = 10,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{HO}^{-}} = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Na}^{+}} = 5,00 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Activité expérimentale n° 3 – Titrage du magnésium par suivi conductimétrique

Document 3 – Déterminer le volume équivalent dans un titrage conductimétrique

La courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ forme deux portions quasi rectilignes, dont la pente change à l'équivalence : la réaction modifie la composition ionique du mélange.

Pour déterminer le volume équivalent :

- ⇒ modéliser les points situés avant l'équivalence par une première droite ;
- ⇒ modéliser les points situés après l'équivalence par une seconde droite ;
- ⇒ lire l'abscisse de leur point d'intersection : c'est V_E .

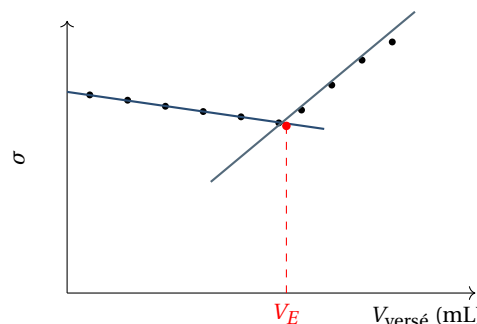


FIGURE 3 – Détermination graphique de V_E

Travail à effectuer

1. Compléter la figure 2 en y plaçant la nature des solutions titrantes et titrées.

✓ Correction

Sur la figure 2 :

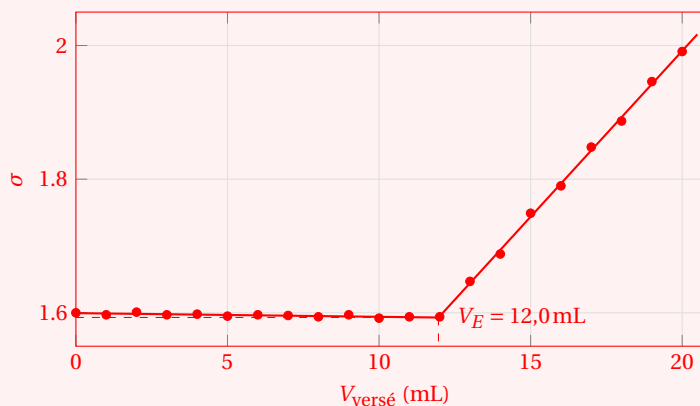
- **solution titrante** (dans la burette graduée) : la solution d'hydroxyde de sodium, contenant les ions Na^+ et HO^- , de concentration $C_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- **solution titrée** (dans le bécher) : la solution S de chlorure de magnésium, contenant les ions Mg^{2+} et Cl^- , dont on a prélevé $V_S = 10,0 \text{ mL}$ et à laquelle on a ajouté environ 50 mL d'eau distillée.

2. Étalonner le conductimètre puis mettre en œuvre le protocole et déterminer, avec l'aide du document 3, la valeur du volume équivalent notée V_E . Imprimer le graphique obtenu.

✓ Correction

La courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ présente deux portions quasi rectilignes : la conductivité reste pratiquement constante avant l'équivalence, puis augmente fortement après (l'allure de ces deux portions est justifiée aux questions 7 à 10). La modélisation de chaque portion par une droite donne leur intersection en V_E .

À titre d'exemple, la courbe obtenue lors d'une séance type et sa modélisation sont données ci-dessous : les deux droites se coupent pour $V_E \approx 12,0 \text{ mL}$.



$V_E = 12,0 \text{ mL}$



Rappel – Dissolution d'un solide ionique

Un solide ionique est un cristal formé de cations et d'anions régulièrement empilés ; il est électriquement neutre et sa formule statistique rend compte de cette neutralité.

Sa mise en solution dans l'eau se déroule en trois étapes :

- **dissociation** : les ions se détachent du réseau cristallin ;
- **solvatation (hydratation)** : chaque ion s'entoure d'un cortège de molécules d'eau polaires ;
- **dispersion** : les ions hydratés se répartissent dans tout le volume de la solution.

L'équation de dissolution traduit globalement ces étapes : le solide ((s)) donne des ions dissous ((aq)). Ajustée avec des

Activité expérimentale n° 3 – Titrage du magnésium par suivi conductimétrique

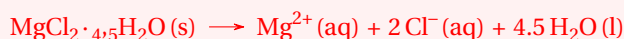
coefficients stœchiométriques, elle traduit la conservation des éléments chimiques et de la charge électrique. Une quantité n_0 de solide dissous fournit une quantité $\nu \times n_0$ de chaque ion, où ν est le coefficient de cet ion dans l'équation. Pour un solide **hydraté**, de formule $M_m X_n \cdot xH_2O$, l'eau de cristallisation rejoint le solvant : seuls les ions apparaissent dans l'équation de dissolution.

Exemples (rédigés en classe) :

3. Écrire l'équation de dissolution du chlorure de magnésium hydraté dans l'eau. Quel est le lien entre la quantité de matière de solide $n(MgCl_2 \cdot 4,5H_2O)$ dissous et la quantité de matière d'ions magnésium $n(Mg^{2+})$ obtenus ?

✓ Correction

L'eau de cristallisation rejoint le solvant ; seuls les ions apparaissent dans l'équation de dissolution :



Le coefficient stœchiométrique de l'ion Mg^{2+} vaut 1 : chaque mole de solide dissous libère une mole d'ions magnésium, soit

$$n(Mg^{2+}) = n(MgCl_2 \cdot 4,5H_2O)$$

(et $n(Cl^{-}) = 2 n(MgCl_2 \cdot 4,5H_2O)$).

🔄 Rappel – L'équivalence d'un titrage

Dans un titrage, l'**espèce titrée** (présente initialement dans le bécher) réagit avec l'**espèce titrante** (versée progressivement depuis la burette) selon une réaction unique, rapide et totale : la réaction de titrage.

Équivalence. L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation : ils sont alors tous deux entièrement consommés. Avant l'équivalence, l'espèce titrante est le réactif limitant ; après l'équivalence, c'est l'espèce titrée.

Relation à l'équivalence. Si l'équation de la réaction de titrage s'écrit $aA + bB \longrightarrow \dots$, avec B l'espèce titrante, alors

$$\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b} \quad \text{avec} \quad n_E(B) = C_B \times V_E \quad (V_E \text{ en litres})$$

où $n_i(A)$ est la quantité initiale d'espèce titrée et $n_E(B)$ la quantité d'espèce titrante versée à l'équivalence.

Activité expérimentale n° 3 – Titrage du magnésium par suivi conductimétrique

4. Quel est le lien entre la quantité de matière d'ions magnésium $n(\text{Mg}^{2+}(\text{aq}))$ dans la solution S et la quantité de matière d'ions hydroxyde HO^- versés à l'équivalence? En déduire la concentration en quantité de matière C_S de la solution S en chlorure de magnésium (exprimée en quantité de $\text{MgCl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ dissous par litre).

✓ Correction

La réaction de titrage s'écrit $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$: à l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, soit

$$\frac{n(\text{Mg}^{2+})}{1} = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{2} \quad \Rightarrow \quad n_E(\text{HO}^-) = 2 n(\text{Mg}^{2+})$$

Or $n(\text{Mg}^{2+}) = C_S \times V_S$ et $n_E(\text{HO}^-) = C_B \times V_E$, d'où :

$$C_S \times V_S = \frac{C_B \times V_E}{2} \quad \Rightarrow \quad C_S = \frac{C_B V_E}{2 V_S}$$

$$C_S = \frac{5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12,0 \times 10^{-3} \text{ L}}{2 \times 10,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $n(\text{MgCl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}^{2+})$, cette concentration est aussi celle de $\text{MgCl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ dissous.

L'incertitude-type sur cette concentration s'exprime par la relation

$$u(C_S) = C_S \sqrt{\left(\frac{u(V_S)}{V_S}\right)^2 + \left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2}$$

avec $u(V_S)$, incertitude sur le volume de solution S prélevé à la pipette jaugée (indiquée sur la pipette), et $u(C_B) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, incertitude sur la concentration de la solution titrante.

5. Calculer l'incertitude-type sur la concentration de la solution S et écrire le résultat sous la forme d'un encadrement $C_S = (C_{S\text{mesuré}} \pm u(C_S)) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en conservant deux chiffres significatifs sur la valeur d'incertitude que l'on arrondira à l'excès.

✓ Correction

La pipette jaugée de 10,0 mL est donnée à $\pm 0,02 \text{ mL}$: on prend $u(V_S) = 0,02 \text{ mL}$ (cette tolérance est celle indiquée sur la pipette utilisée en classe).

$$u(C_S) = C_S \sqrt{\left(\frac{u(V_S)}{V_S}\right)^2 + \left(\frac{u(C_B)}{C_B}\right)^2} = 3,00 \times 10^{-2} \sqrt{\left(\frac{0,02}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{5,0 \times 10^{-4}}{5,00 \times 10^{-2}}\right)^2}$$

$$u(C_S) = 3,00 \times 10^{-2} \sqrt{(2,0 \times 10^{-3})^2 + (1,0 \times 10^{-2})^2} = 3,00 \times 10^{-2} \sqrt{1,04 \times 10^{-4}}$$

$$u(C_S) = 3,06 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (\text{arrondi à l'excès})$$

$$C_S = (3,00 \pm 0,031) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{soit} \quad 2,97 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C_S \leq 3,03 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'incertitude relative sur C_B (1 %) est très supérieure à celle sur V_S (0,2 %) : c'est elle qui fixe la précision du résultat.

Activité expérimentale n° 3 – Titrage du magnésium par suivi conductimétrique

6. Une cure de fond consiste à boire un verre de 25 cL de solution S chaque jour pendant 30 jours. Calculer la masse de magnésium apportée par un verre, puis la masse totale apportée au cours de la cure. Comparer cette masse totale à celle nécessaire pour une cure de fond d'un mois (document 1) et conclure.

✓ Correction

Quantité d'ions magnésium dans un verre de $V = 25 \text{ cL} = 0,250 \text{ L}$:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = C_S \times V = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,250 \text{ L} = 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{verre}} = n(\text{Mg}^{2+}) \times M(\text{Mg}) = 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,182 \text{ g} = 182 \text{ mg}$$

Sur 30 jours : $m_{\text{cure}} = 182 \text{ mg} \times 30 = 5,47 \times 10^3 \text{ mg} \approx 5,5 \text{ g}$.

D'après le document 1, il faudrait ingérer environ 10 g de magnésium sur un mois.

$m_{\text{cure}} \approx 5,5 \text{ g} < 10 \text{ g}$: la cure n'apporte qu'environ 55 % du magnésium nécessaire, elle ne couvre donc pas les besoins d'une cure de fond d'un mois.

7. Justifier le fait que la conductivité de la solution ne soit pas nulle au début de la réaction.

✓ Correction

Avant tout ajout de solution titrante, le bécher contient déjà la solution S. D'après la **loi de Kohlrausch**, $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$: seuls les ions Mg^{2+} et Cl^- sont présents ($[\text{HO}^-] = [\text{Na}^+] = 0$), mais ce sont des porteurs de charge, donc

$$\sigma = \lambda_{\text{Mg}^{2+}} [\text{Mg}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \neq 0$$

(l'eau distillée ajoutée ne conduit pratiquement pas).

8. Justifier le fait que la conductivité de la solution ne soit pas nulle à l'équivalence.

✓ Correction

À l'équivalence, les ions Mg^{2+} et HO^- ont été entièrement consommés par la réaction (ils forment le précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$) : $[\text{Mg}^{2+}] \approx 0$ et $[\text{HO}^-] \approx 0$. En revanche, les ions Cl^- (spectateurs, jamais consommés) et les ions Na^+ apportés par la solution titrante sont toujours présents. La loi de Kohlrausch donne donc

$$\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] \neq 0$$

9. Compléter le tableau ci-dessous qui donne l'évolution de la concentration de chaque ion en solution au cours du titrage. On néglige l'effet de dilution induit par l'ajout de solution titrante.

Concentration	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
$[\text{Mg}^{2+}]$	diminue	quasi nulle
$[\text{Cl}^-]$	constante	constante
$[\text{HO}^-]$	quasi nulle	augmente
$[\text{Na}^+]$	augmente	augmente

✓ Correction

Avant l'équivalence, HO^- est le réactif limitant : il est entièrement consommé ($[\text{HO}^-] \approx 0$) et Mg^{2+} est progressivement consommé, donc $[\text{Mg}^{2+}]$ diminue. Cl^- et Na^+ ne participent pas à la réaction : $[\text{Cl}^-]$ reste constante (ion spectateur de la solution S) tandis que $[\text{Na}^+]$ augmente au fil des ajouts de solution titrante.

Après l'équivalence, Mg^{2+} a été entièrement consommé ($[\text{Mg}^{2+}] \approx 0$) alors que HO^- , désormais en excès, s'accumule : $[\text{HO}^-]$ augmente, comme $[\text{Na}^+]$ qui accompagne chaque ajout.

Activité expérimentale n° 3 – Titrage du magnésium par suivi conductimétrique

10. Avec l'aide du tableau, justifier l'évolution de la conductivité après l'équivalence.

✓ Correction

Loi de Kohlrausch : dans une solution diluée, la conductivité est la somme des contributions de tous les ions présents,

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

Avant l'équivalence : le HO^- versé est aussitôt consommé par les ions Mg^{2+} , il ne s'accumule donc pas. Chaque ion Mg^{2+} qui disparaît ($\lambda_{\text{Mg}^{2+}} = 10,6$) est remplacé par *deux* ions Na^+ apportés par la solution titrante ($2\lambda_{\text{Na}^+} = 2 \times 5,00 = 10,0$). Les deux contributions sont presque égales, la disparition des ions Mg^{2+} l'emportant de très peu : la conductivité diminue seulement très légèrement.

$$\sigma = \underbrace{\lambda_{\text{Mg}^{2+}} [\text{Mg}^{2+}]}_{\text{diminue } \searrow} + \underbrace{\lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]}_{\text{constante } \rightarrow} + \underbrace{\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]}_{=0} + \underbrace{\lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]}_{\text{augmente } \nearrow}$$

La première portion de la courbe est donc **quasi horizontale**.

Après l'équivalence : tous les ions Mg^{2+} ont disparu ; le HO^- versé n'est plus consommé et s'accumule, en même temps que les ions Na^+ . Comme $\lambda_{\text{HO}^-} = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ est très supérieure à $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,00 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, l'arrivée des ions HO^- l'emporte largement : la conductivité augmente fortement.

$$\sigma = \underbrace{\lambda_{\text{Mg}^{2+}} [\text{Mg}^{2+}]}_{=0} + \underbrace{\lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]}_{\text{constante } \rightarrow} + \underbrace{\lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]}_{\text{augmente } \nearrow} + \underbrace{\lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]}_{\text{augmente } \nearrow}$$

La seconde portion est donc une droite de pente positive, bien plus pentue que la première : c'est cette rupture de pente qui permet de repérer V_E sur la courbe.