

Partie X3 - EFFECTUER DES CONTROLES DE QUALITE

Tp X11 - ETUDE D'UN SEL REGENERANT PAR CONDUCTIMETRIE

But de la manipulation. On se propose de déterminer la concentration massique en chlorure de sodium solide NaCl (s) présent dans un sel régénérant pour lave-vaisselle (Sun®). Pour cela, on fait un suivi conductimétrique du titrage par précipitation des ions chlorure d'une solution de sel régénérant, préparée à partir du solide commercial.

La solution titrante est une solution aqueuse de nitrate d'argent.

L'équation de la réaction support du titrage est : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$

La constante d'équilibre K associée à cette équation a pour valeur, à 25°C, $K = 5,0 \times 10^9$

Travail à effectuer

1. Préparation de la solution S à titrer.

1.1. On désire préparer un volume $V_1 = 250,0$ mL d'une solution S de sel régénérant de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) contenant 0,24 g de sel régénérant $\text{NaCl}_{(\text{s})}$. A l'aide du matériel nécessaire (balance, coupelle, spatule), réaliser la pesée de la poudre de sel régénérant.

1.2. Préparer la solution S dans une fiole jaugée de 250 mL.

1.3. On désire introduire dans un bécher en verre de 250 mL, un volume $V_s = 10,0$ mL de solution S ainsi que 200 mL environ d'eau distillée. Quelle verrerie, parmi celle proposée sur votre paillasse, utiliserez-vous pour prélever les 200 mL environ d'eau distillée.

1.4. Quelle verrerie, parmi celle proposée sur votre paillasse, utiliserez-vous pour prélever le volume $V_s = 10,0$ mL de solution S.

1.5. Préparer le mélange dans le bécher en verre de 250 mL.

2. Réalisation du titrage.

Préparer la suite du montage:

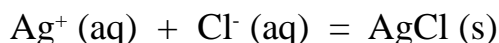
- Préparez la burette avec la solution titrante de nitrate d'argent de concentration connue $C_{\text{titrante}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Placer le bécher en verre de 250 mL (contenant un volume $V_s = 10,0$ mL de solution S ainsi que 200 mL environ d'eau distillée) sous la burette.
- Installez l'agitation et placez la cellule conductimétrique dans le bécher.
- Relevez la valeur de la conductivité avant tout ajout de solution titrante et reporter cette valeur sur le papier millimétré.
- Verser 1,0 mL de la solution titrante. Laisser l'agitation pour homogénéiser le milieu et stopper cette agitation afin de relever la valeur de la conductivité. Reportez cette valeur sur la feuille de papier millimétré, et commencer à tracer point par point la courbe de mesures.

Attention: afin de gagner du temps, il ne faut pas consigner les valeurs des mesures effectuées dans des tableaux, mais tracer directement le graphe sur la feuille de papier millimétré.

- Poursuivre la manipulation et verser la solution titrante de mL en mL. Relever, pour chaque ajout, la valeur de la conductivité. On arrêtera les mesures pour un volume total versé de solution titrante de 20,0 mL.
- Tracez la courbe d'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé.

3. Exploitation du titrage.

La transformation chimique est modélisée par la réaction entre les ions argent et les ions chlorure en solution aqueuse selon l'équation chimique :

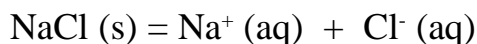


3.1. Combien de portions de droite ce graphe comporte-t-il ? Les tracer sur la feuille de papier millimétré.

3.2. Que représente l'abscisse du point d'intersection de ces deux droites ? En donner une définition. En déduire la valeur du volume équivalent.

3.3. A partir des données de l'énoncé et de la valeur du volume équivalent, déterminer la concentration des ions chlorures $[\text{Cl}^-]$.

Pour préparer cette solution régénérante, on dissout du chlorure de sodium NaCl dans de l'eau, selon l'équation:



3.4. Justifier que la concentration C_s en chlorure de sodium de la solution S est égale à $[\text{Cl}^-]$.

3.5. Déduisez-en le titre massique C_{ms} en chlorure de sodium de la solution S **Donnée:** Masse molaire $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

3.6. La valeur indiquée sur l'étiquette du produit est $C_{\text{ms théorique}} = 0,95 \text{ g/L}$. Calculer l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur

expérimentale: $\frac{|C_{\text{ms Exp}} - C_{\text{ms théorique}}|}{C_{\text{ms théorique}}}$ Commenter

4. Pour aller plus loin

4.1. Justifier par deux arguments, le fait que l'on rajoute un grand volume d'eau lors de la préparation de la solution à titrer.

4.2. Indiquer, sans justification, parmi les espèces ioniques suivantes :

- Ag^+ et NO_3^- (initialement présents dans la solution titrante de nitrate d'argent)
- et les ions Cl^- et Na^+ (initialement présents dans le sel régénérant)

celles qui sont présentes dans le bécher placé sous la burette: avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence.

4.3. Pourquoi dit-on que les ions NO_3^- remplacent les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ avant l'équivalence ?

4.4. Pourquoi peut-on dire que les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ sont en excès après l'équivalence.

On rappelle l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations molaires effectives $[X_i]$ des espèces ioniques X_i en solution : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ où λ_i est la conductivité molaire ionique des ions X_i

4.5. Avant l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité σ_1 , du mélange.

4.6. Cette conductivité peut s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec B terme pratiquement constant et D_1 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_1 ?

4.7. En vous aidant des réponses données aux questions précédentes, connaissant les valeurs des conductivités molaires ioniques suivantes $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda(\text{Ag}^+) = 61,9 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda(\text{NO}_3^-) = 71,4 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ justifier que σ diminue **très légèrement** avant d'avoir atteint l'équivalence ;

4.8. Après l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité σ_2 , du mélange.

4.9. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec B terme pratiquement constant et D_2 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_2 ?

4.10. En vous aidant des réponses données aux questions précédentes, connaissant les valeurs des conductivités molaires ioniques suivantes $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda(\text{Ag}^+) = 61,9 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda(\text{NO}_3^-) = 71,4 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ justifier que σ augmente après avoir atteint l'équivalence.

5. Retour théorique sur la réaction de dosage.

On rappelle que l'équation qui a lieu a pour équation: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$

Pour effectuer le dosage de ce Tp, on a prélevé un volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de concentration massique supposée $C_{\text{mS}} = 0,95 \text{ g/L}$ soit une concentration molaire $C_S = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et on dispose d'une solution titrante de nitrate d'argent de concentration connue $C_{\text{titrante}} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On suppose que l'on se place à l'instant du dosage où on a versé un volume $V_{\text{titrante}} = 2,0 \text{ mL}$.

5.1. Reproduire le tableau d'avancement sur votre copie et compléter avec les valeurs données.

Equation de la réaction		$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$
Etat du système	avancement en mol	quantité de matière en mol				
Etat initial	Etat du système	$n_0(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}) =$		$n_0(\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) =$		
Au cours de la transformation	x					
Etat final	x_f					

5.2. Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

5.3. Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_{ri} en fonction de C_S et C_{titrante} . Calculer alors le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

5.4. À partir de ce tableau, déterminer l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de C_S , C_{titrante} , V_S , V_{titrante} et de l'avancement final x_f . Attention au calcul des concentrations ... il faut tenir compte de l'effet de dilution.

5.5. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre à 25°C est $K = 5,0 \times 10^9$, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

Partie X3 - EFFECTUER DES CONTROLES DE QUALITE

Tp X11 - ETUDE D'UN SEL REGENERANT PAR CONDUCTIMETRIE

1. Préparation de la solution S à titrer.

1.3. La verrerie utilisée pour prélever les 200 mL environ d'eau distillée, sera une éprouvette graduée.

1.4. La verrerie utilisée pour prélever le volume $V_s = 10,0$ mL de solution S sera une pipette jaugée.

3. Exploitation du titrage.

3.1. On compte deux portions de droite distinctes sur ce graphe.

3.2. L'abscisse du point d'intersection de ces deux droites représente le volume de solution titrante à verser pour atteindre l'équivalence.

A l'équivalence, on change de réactif limitant. La valeur du volume équivalent est $V_{Eq} = 8,2$ mL.

3.3. On en déduit
$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V_s} = \frac{C_{Titrate} \times V_{Eq}}{V_s} = \frac{2,00 \times 10^{-2} \times 8,2}{10,0} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.4. Pour préparer cette solution régénérante, on dissout du chlorure de sodium NaCl dans de l'eau, selon l'équation
$$NaCl(s) = Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

A la vue de cette équation de dissolution, en tenant compte des coefficients stoechiométriques, on a bien $[Cl^-] = C_s$

3.5. On a donc $C_s = [Cl^-] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On peut alors en déduire le titre massique C_{ms} en chlorure de sodium de la solution S:

$$C_{ms} = C_s \times M(NaCl) = 1,6 \times 10^{-2} \times 58,5 = 0,96 \text{ g/L. ms}$$

3.6. On peut donc calculer l'écart relatif
$$\frac{C_{ms \text{ Exp}} - C_{ms \text{ théorique}}}{C_{ms \text{ théorique}}} = \left| \frac{0,96 - 0,95}{0,96} \right| = 0,01 = 1\%$$

4. Pour aller plus loin

4.1. On rajoute un grand volume d'eau lors de la préparation de la solution à titrer pour que lors du dosage le volume de solution titrante ajouté soit négligeable par rapport au grand volume initial présent dans le bécher, de sorte que l'effet de dilution sera négligé et donc considéré la concentration des ions spectateurs comme constantes (alors qu'en réalité, cette concentration va diminuer par effet de dilution).

4.2. Les espèces ioniques présentes dans le bécher placé sous la burette:

- pour $V < V_E$ on trouve les ions Na^+ , Cl^- et NO_3^- car les ions Ag^+ apportés par la burette sont instantanément consommés lors du dosage.
- pour $V = V_E$ on trouve les ions Na^+ et NO_3^- car les ions Cl^- présents initialement dans le becher sont totalement dosés
- pour un volume $V > V_E$ on trouve les ions Na^+ , Ag^+ et NO_3^- car les ions Ag^+ apportés par la burette ne peuvent plus réagir lors du dosage.

Les ions spectateurs sont les ions qui ne participent pas à la réaction de dosage c'est à dire les ions Na^+ et NO_3^-

4.3. Les ions NO_3^- remplacent les ions NO_3^- remplacent les ions Cl^- (aq) en terme de maintien de la neutralité électrique du milieu réactionnel. Des ions négatifs disparaissent sont remplacés par d'autres ions négatifs: la solution reste électriquement neutre.

4.4. Les ions Ag^+ (aq) sont en excès après l'équivalence, car ils ne peuvent plus réagir avec les ions chlorure qui ont été totalement dosés. A l'équivalence on a changé de réactif limitant: avant l'équivalence le réactif limitant est l'ion argent, après l'équivalence le réactif limitant est l'ion chlorure.

4.5. Avant l'équivalence, on peut écrire:
$$\sigma_1 = \lambda_{Na^+} [Na^+_{(Aq)}] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-_{(Aq)}] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-_{(Aq)}]$$

4.6. Cette conductivité peut s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec

$$B = \lambda_{Na^+} [Na^+_{(Aq)}] \text{ terme pratiquement constant}$$

$$\text{et } D_1 = \lambda_{Cl^-} [Cl^-_{(Aq)}] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-_{(Aq)}] \text{ terme variable au cours du titrage.}$$

4.7. σ diminue très légèrement avant d'avoir atteint l'équivalence car dans le terme variable D_1 on a la somme

- d'une conductivité qui dépend des ions chlorure et qui diminue car les ions chlorure sont consommés
- et d'une conductivité qui dépend des ions nitrate qui augmente car les ions nitrate sont spectateurs et ne participent pas à la réaction de dosage.

or la conductivité ionique molaire des ions chlorure étant légèrement supérieure à celle des ions nitrate, on en déduit que le terme D_1 est en légère diminution, ce qui explique la diminution lente de la conductivité.

4.8. Après l'équivalence, on peut écrire:
$$\sigma_2 = \lambda_{Na^+} [Na^+_{(Aq)}] + \lambda_{Ag^+} [Ag^+_{(Aq)}] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-_{(Aq)}]$$

4.9. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec

$$B = \lambda_{Na^+} [Na^+_{(Aq)}] \text{ terme pratiquement constant}$$

$$\text{et } D_2 = \lambda_{Ag^+} [Ag^+_{(Aq)}] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-_{(Aq)}] \text{ terme variable au cours du titrage.}$$

4.10. σ augmente nettement après l'équivalence car dans le terme variable D_2 on a la somme

□ d'une conductivité qui dépend des ions argent qui augmente car les ions argent ne sont plus consommés par la réaction de dosage et continuent à être apportés par la solution titrante, de sorte que la concentration en ions argent va augmenter;

□ et d'une conductivité qui dépend des ions nitrate qui augmente car les ions nitrate sont spectateurs et ne participent pas à la réaction de dosage.

on en déduit que le terme D_2 est nettement croissant, ce qui explique l'augmentation nette de la conductivité.

5. Retour théorique sur la réaction de dosage.

5.1. Voir ci-dessous.

Equation de la réaction		$\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} = \text{AgCl}_{(s)}$		
Etat du système	avancement en mol	quantité de matière en mol		
Etat initial	Etat du système	$n_0(\text{Ag}^+_{(aq)}) = c_t \cdot V_t$ $= 2,0 \times 10^{-2} \times 2,00 \times 10^{-2}$ $= 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$n_0(\text{Cl}^-_{(aq)}) = c_s \cdot V_s$ $= 1,6 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3}$ $= 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$	0
Au cours de la transformation	x	$c_t \cdot V_t - x$	$c_s \cdot V_s - x$	x
Etat final	x_f	$c_t \cdot V_t - x_f$	$c_s \cdot V_s - x_f$	x_f

5.2. La constante de réaction Q_r correspondante:
$$Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(Aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(Aq)}]}$$

5.3. La constante de réaction Q_{ri} correspondante:
$$Q_{ri} = \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(Aq)_i} \cdot [\text{Cl}^-_{(Aq)_i}]} = \frac{1}{C_{\text{titrante}} \cdot C_s} = 3,1 \times 10^3$$

5.4. La constante de réaction $K = \frac{1}{[\text{Ag}^+_{(Aq)_f} \cdot [\text{Cl}^-_{(Aq)_f}]} = \frac{1}{(V_s + V_t)^2} = 5,0 \times 10^9$

$$= \frac{1}{[(c_t \cdot V_t - x_f) \cdot V_t] \cdot [(c_s \cdot V_s - x_f) \cdot V_s]}$$

5.5. En vous aidant de la valeur de $Q_{ri} \ll K$, la transformation observée évolue bien dans le sens direct indiqué par l'équation bilan.

