

# Tp X10 COMPARAISON DE DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION D'UN POINT D'EQUIVALENCE

Le port d'une blouse correctement attachée est obligatoire au laboratoire de chimie.

## But de la manipulation :

Réaliser simultanément deux méthodes de suivi de titrage et comparer les résultats pour déterminer la méthode la mieux adaptée.

### 1. Préparation de la solution S à titrer.

- On désire préparer un volume  $V_1 = 250,0$  mL d'une solution S de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) contenant 0,25 g de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$ . A l'aide du matériel nécessaire (balance, coupelle, spatule), réaliser la pesée.
- Préparer la solution dans une fiole jaugée de 250 mL, puis la transvaser entièrement dans un bécher en verre de 400 mL.

1. La masse molaire du chlorure d'ammonium étant égale à  $53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , déterminer la concentration molaire apportée  $c_1$  des ions ammonium dans la solution S.

### 2. Titrages pH-métrique et conductimétrique de la solution S.

On désire réaliser simultanément deux méthodes de suivi de titrage (par conductimétrie et pHmétrie) et comparer les résultats pour déterminer la méthode la mieux adaptée.

2. Indiquer, sur un schéma annoté, le dispositif expérimental à mettre en place.

- Introduire, dans une burette, la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire apportée  $c_2 = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Le conductimètre et le pHmètre sont déjà étalonnés. Vérifier que le conductimètre est sur le calibre  $20 \text{ ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ .
- Dans le bécher contenant la solution S, installer la sonde pH-métrique et la cellule conductimétrique.
- Mettre en place l'agitateur magnétique et le barreau magnétique. Mettre l'agitation en route.
- Verser la solution titrante mL par mL et commencer à tracer point par point, sur la feuille de papier millimétrée, les graphes représentant l'évolution du pH et de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

**Il est inutile de réduire les volumes de solution titrante au voisinage de l'équivalence.**

**Attention:** afin de gagner du temps, il ne faut pas consigner les valeurs des mesures effectuées dans des tableaux, mais tracer directement les deux graphes sur les feuilles de papier millimétré.

- Arrêter l'expérience pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium versé égal à 18 mL.
- Tracer à main levée l'allure de la courbe obtenue par mesure de pH, et tracez à l'aide d'une règle, les deux droites obtenues par mesure de la conductivité.

### 3. Exploitation des mesures.

3.1. Ecrire l'équation de la réaction de titrage des ions ammonium par les ions hydroxyde.

3.2. Exprimer puis calculer la constante de réaction K correspondante. Conclure.

**Données :** couples acide/base :  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  :  $\text{p}K_e = 14,0$      $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{p}K_A = 0,0$      $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$  :  $\text{p}K_A = 9,4$

3.3. Quelles autres caractéristiques doit présenter cette réaction pour être adaptée à un dosage

3.4. Quelle est à l'équivalence la relation entre la quantité de matière en ions hydroxyde introduits et la quantité de matière en ions ammonium initialement présents ? Calculer le volume équivalent attendu  $V_{\text{Eqt}}$ .

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

3.5. Quelle est l'origine de la conductivité initiale de la solution ?

3.6. Avant l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité  $\sigma_1$ , du mélange.

3.7. 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  $D_1$  ?

3.8. En vous aidant des réponses données aux questions précédentes, et en utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques (voir tableau des données ci-contre) et en négligeant la variation de volume du mélange réactionnel au cours du titrage, justifier que  $\sigma$  diminue légèrement avant d'avoir atteint l'équivalence.

3.9. Après l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité  $\sigma_2$ , du mélange.

3.10. 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  $D_2$  ?

3.11. En vous aidant des réponses données aux questions précédentes, et en utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques (voir tableau des données ci-contre) et en négligeant la variation de volume du mélange réactionnel au cours du titrage, justifier que  $\sigma$  augmente plus fortement après avoir atteint l'équivalence.

**Conductivités molaires ioniques exprimées en  $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$  à  $25^\circ C$**

Ion	oxonium	hydroxyde	ammonium	chlorure	sodium
$\lambda$	349,8	198,6	73,5	76,3	50,1

On rappelle que :

- l'expression de la conductivité  $\sigma$  d'une solution contenant  $n$  ions  $X_i$  monochargés différents, dont la concentration molaire effective est  $[X_i]$  et dont la conductivité molaire ionique est  $\lambda_i$  s'écrit :

$$\sigma = \lambda_1 [X_1] + \lambda_2 [X_2] + \dots + \lambda_n [X_n] = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_i [X_i] ;$$

- dans les conditions de l'expérience la conductance  $G$  est proportionnelle à la conductivité  $\sigma$ .

3.12. Quel événement correspond au point particulier apparaissant sur la courbe  $\sigma = f(V)$  qui se trouve à l'intersection des deux droites?

3.13. Déterminer, en utilisant cette courbe, le volume  $V_E$  de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

3.14. Calculer l'écart relatif entre volume équivalent attendu et volume équivalent expérimental:  $\left| \frac{V_E - V_{Eatt}}{V_{Eatt}} \right|$  Commenter

3.15. Rappeler la méthode qui permet de déterminer le volume équivalent  $V_E$  pour la courbe pH-métrique.

3.16. Expliquer pourquoi dans ce cas, la courbe par suivi pH-métrique n'est pas utilisable même en augmentant le nombre de mesures autour du point d'équivalence ?

3.17. Peut-on utiliser un indicateur coloré pour repérer l'équivalence ? Si oui choisir l'indicateur utilisable parmi les trois ci-dessous et justifier votre choix. Sinon, expliquer pourquoi.

**Indicateurs colorés proposés :**

Indicateur coloré	Bleu de bromothymol	Phénolphtaléine	Jaune d'alizarine
Couleur « acide »	Jaune si pH < 6 ;	Incolore si pH < 8, 2	Jaune si pH < 10,1
Zone de virage	Vert pour 6 < pH < 7,6	Rose pâle pour 8,2 < pH < 9,8	Orange pour 10,1 < pH < 12,1
Couleur « basique »	Bleu pour pH > 7,6	Rose violacé si pH > 9,8	Rouge si pH > 12,1

**Nettoyer le matériel utilisé et le ranger avant de quitter la salle.**