

Tp X09 COMPARAISON DE DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION D'UN POINT D'EQUIVALENCE

CORRECTION

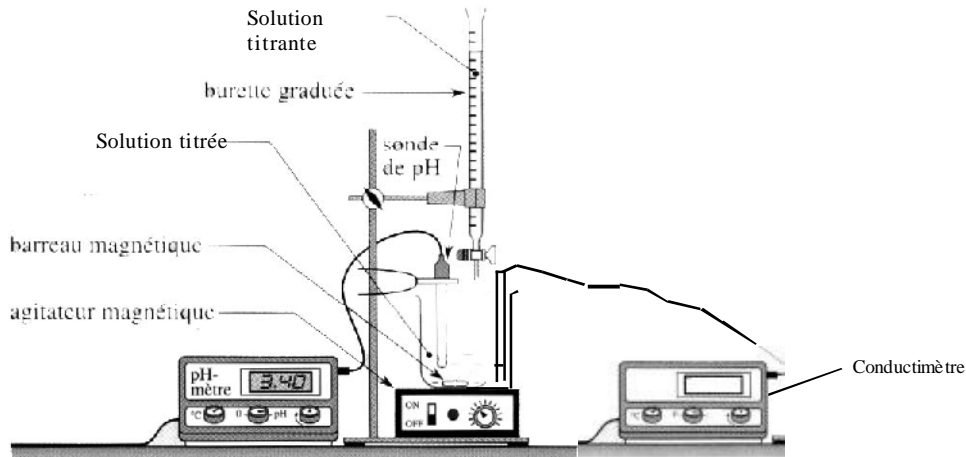
1. Réalisation de la solution S à titrer

Pour déterminer la concentration molaire apportée c_1 des ions ammonium dans la solution S, on applique la relation:

$$c_1 = \frac{n_1}{V_1} = \frac{m_1}{M \times V_1} = \frac{0,25}{250,0 \times 10^{-3} \times 53,5} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Schéma annoté du dispositif expérimental à mettre en place avec une sonde pHmétrique ET une sonde conductimétrique



3. Exploitation des mesures.

3.1. L'équation de la réaction de titrage des ions ammonium par les ions hydroxyde: $\text{NH}_4^+_{(Aq)} + \text{HO}^-_{(Aq)} \longrightarrow \text{NH}_3_{(Aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(Liq)}$

3.2. La constante de réaction K correspondante:
$$K = \frac{[\text{NH}_3_{(Aq)}]_{(Eq)}}{[\text{NH}_4^+_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{HO}^-_{(Aq)}]_{(Eq)}} = \frac{[\text{NH}_3_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}]_{(Eq)}}{[\text{NH}_4^+_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{HO}^-_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}]_{(Eq)}}$$

soit
$$K = \frac{[\text{NH}_3_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}]_{(Eq)}}{[\text{NH}_4^+_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{HO}^-_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}]_{(Eq)}} = \frac{1}{[\text{HO}^-_{(Aq)}]_{(Eq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(Aq)}]_{(Eq)}} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-9,4}}{10^{-14}} = 10^{4,6} \gg 10^{14}$$

La réaction est donc totale.

3.3. En plus d'être totale, il faut qu'elle soit univoque et instantanée.

3.4. Al'équivalence $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{NH}_4^+}$ soit $c_1 V_1 = c_2 V_2$ soit $V_2 = 9,35 \text{ mL}$

3.5. Al'origine, le milieu réactionnel est uniquement une solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(Aq)}, \text{Cl}^-_{(Aq)}$) de sorte que seuls les ions $\text{NH}_4^+_{(Aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(Aq)}$ sont responsables de la conductivité de la solution. $\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}]$

3.6. Avant l'équivalence, on peut écrire: $\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}]$

3.7. & 3.8. $\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}] = B + D_1$ avec:

$B = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}]$ terme constant si on néglige l'effet de dilution car les ions chlorure ne participent à aucune réaction;

$D_1 = \lambda_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}]$ diminue car NH_4^+ est consommé «remplacé» par les ions Na^+ . Mais ces derniers sont moins bons conducteurs que les ions ammonium NH_4^+ ($\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Cl}^-}$).... par conséquent la conductivité σ diminue.

Après l'équivalence, on peut écrire: $\sigma = \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}]$ augmente, car les ions OH^- et Na^+ apportés par la soude ne réagissent pas entre eux ni avec les ions Cl^- de sorte que la conductivité ne peut qu'augmenter.

3.9. Après l'équivalence, on peut écrire: $\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}]$

3.10. & 3.11. $\sigma = \sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}] = B + D_2$ avec:

$B = \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-_{(Aq)}]$ terme constant si on néglige l'effet de dilution car les ions chlorure ne participent à aucune réaction;

$D_2 = \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-_{(Aq)}] + \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+_{(Aq)}]$ augmente car les ions OH^- ne peuvent plus réagir avec les ions ammonium NH_4^+ totalement consommés à l'équivalence et les ions Na^+ sont toujours spectateur.... par conséquent la conductivité σ augmente.

3.12. L'événement correspond au point particulier apparaissant à l'intersection des deux droites sur la courbe $\sigma = f(V)$ est le point d'équivalence.

3.13. En utilisant cette courbe, le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence vaut $V_E = 9,9$ mL

3.14. Calculer l'écart relatif :
$$\left| \frac{V_E - V_{Eatt}}{V_{Eatt}} \right| = \left| \frac{9,5 - 9,35}{9,35} \right| = 1,6 \%$$

L'écart relatif est acceptable, de sorte que le dosage est assez bien mené.

3.15. La méthode qui permet de déterminer le volume équivalent V_E pour la courbe pH-métrique est la méthode des tangentes.

3.16. 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, car le saut de pH n'est pas assez marqué.

3.17. De fait, on ne peut pas utiliser un indicateur coloré pour repérer l'équivalence car le saut de pH n'est pas assez marqué.