

ELEMENTS DE CORRECTION DU TP n°2

Titrage d'un mélange par conductimétrie

Votre compte-rendu doit être concis. Ce qui suit est volontairement plus détaillé que ce qui doit apparaître dans votre propre compte-rendu afin de bien préciser quelles manipulations et quels raisonnements vous devez avoir menés.

Objectifs

Une solution aqueuse « S » contient de l'acide chlorhydrique HCl (environ 0,05 mol/L) et du chlorure de sodium NaCl (environ 0,025 mol/L). Le but est de déterminer la concentration exacte de chacun des solutés.

Principe de la démarche

Les espèces présentes dans la solution « S » (en plus de l'eau) sont H_3O^+ (issus de HCl), Na^+ (issus de NaCl) et Cl^- (issus de HCl et NaCl).

Pour déterminer des concentrations, il faut penser à réaliser un titrage. Etant donné le matériel et les produits disponibles, on ne peut réaliser qu'un titrage conductimétrique (en particulier, nous n'avons pas d'indicateur coloré).

Avec les solutions à notre disposition nous pouvons réaliser :

- un titrage des ions H_3O^+ par la soude
- un titrage des ions Cl^- par le nitrate d'argent.

Cependant il faut remarquer que la concentration de la solution de nitrate d'argent n'est qu'approximative. Cela ne permet pas d'obtenir la concentration en ions chlorures précisément. Il est donc nécessaire d'étalonner la solution de nitrate d'argent par un titrage supplémentaire.

Avec les produits à notre disposition la seule solution est de préparer une solution de NaCl à partir d'une masse pesée précisément et de réaliser un titrage avec la solution de nitrate d'argent.

Titrage des ions oxonium

Equation de la réaction de titrage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

Même si l'énoncé ne fournit pas d'indication à ce sujet, notre « culture chimique » nous permet de dire que cette réaction est totale et rapide, ce qui autorise à l'utiliser pour un titrage. Elle fait intervenir des ions, ce qui nous invite à penser qu'un titrage conductimétrique est possible...

Proposition de protocole :

- Introduire la soude dans la burette
- Introduire un volume E de solution « S » prélevé à la pipette jaugée dans un bécher de 400 mL
- Ajouter un grand volume d'eau distillée (environ 300 mL) et un barreau aimanté
On ajoute un grand volume d'eau pour s'affranchir des effets de dilution au cours du titrage (sinon on n'aurait pas des portions de droites).
- Réaliser le titrage en relevant la conductivité tous les millilitres (jusqu'à 10 mL après l'équivalence environ) (ne pas resserrer les points autour de l'équivalence)

Remarque : on peut tout à fait faire le contraire et mettre la solution « S » dans la burette (mais l'allure des courbes sera différente).

Détermination du volume E :

Il faut choisir un volume qui corresponde à une équivalence vers le milieu de la burette (10 à 15 mL environ). Pour cela on utilise la concentration approximative fournie par l'énoncé.

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-) \quad \text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot E = [\text{HO}^-] \cdot V_{\text{eq}} \quad \text{Soit } E = [\text{HO}^-] \cdot V_{\text{eq}} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Pour un volume équivalent choisi de 10 mL on obtient $E = 10 \text{ mL}$.

Pour un volume équivalent choisi de 15 mL on obtient $E = 15 \text{ mL}$.

D'après les pipettes à notre disposition on choisit de prélever $E = 10,0 \text{ mL}$.

Prévision de l'allure de la courbe :**⚠ En conductimétrie : ne pas oublier les ions spectateurs !**

- Avant l'équivalence : Les ions H_3O^+ disparaissent au fur et à mesure du titrage, cependant pour chaque disparition d'un ion H_3O^+ , on a l'ajout dans la solution d'un ion Na^+ . Or $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Na}^+)$, donc la conductivité diminue.
- Après l'équivalence : On ajoute des ions, la conductivité augmente

Il est POSSIBLE de résumer les considérations ci-dessus dans un tableau (faire apparaître tous les ions présents, même les spectateurs) :

Concentration dans le bécher	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
H^+	↘	0
Na^+	↗	↗
Cl^-	→	→
HO^-	0	↗
σ (conductivité)	↘ ($\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Na}^+)$)	↗

Allure de la courbe $\sigma(V)$:

L'équivalence est déterminée à partir du changement de pente.

Remarque : Bien raisonner sur les espèces présentes à un instant t du titrage **DANS LE BECHER** et pas dans la burette

Exploitation des courbes avec un logiciel au choix (Regressi, Latis,...) :

On fait une modélisation de chaque portion de courbe par une droite. *Eviter de prendre en compte dans les modélisations les points proches de l'équivalence qui ne sont manifestement pas alignés aux autres.*

Le volume équivalent correspond au volume au niveau de l'intersection des deux droites.

Exploitation de V_{eq} :

On reprend la formule $[\text{H}_3\text{O}^+].E = [\text{HO}^-].V_{\text{eq}}$. Cette fois-ci on utilise la valeur déterminée pour V_{eq} pour déterminer la valeur précise de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-].V_{\text{eq}}/E$

Si tout va bien on doit trouver une valeur proche de 0,05 mol/L. On peut donner normalement cette valeur avec 3 chiffres significatifs (mais cela dépend de la verrerie que vous avez utilisée).

Etalonnage de la solution de nitrate d'argent

Equation de la réaction de titrage : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$

Cette réaction est totale et rapide, ce qui autorise à l'utiliser pour un titrage. Elle fait intervenir des ions, ce qui nous invite à penser qu'un titrage conductimétrique est possible là encore...

Détermination de la masse de NaCl à utiliser :

Le raisonnement est le même que pour le titrage précédent : il faut que la masse soit choisie pour conduire à un volume équivalent adapté à la burette (entre 10 et 15 mL).

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) \quad \text{Soit } [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} = m(\text{NaCl})/M(\text{NaCl}) \quad \text{Soit } m(\text{NaCl}) = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}}.M(\text{NaCl})$$

Un choix de 10 mL pour le volume équivalent correspond à une masse de 15 mg. Cette masse est trop faible pour être pesée avec une bonne précision avec nos balances. Il faut donc procéder autrement.

Préparons par exemple une solution contenant 300 mg dans la fiole jaugée de 100 mL. Puis prélevons 5 mL de cette solution à l'aide d'une pipette jaugée (soit 1/20^{ème}).

Remarque la masse doit être pesée « approximativement de façon précise », c'est-à-dire que si nous pesons une masse qui est légèrement différente, ce n'est pas grave (le volume équivalent ne sera pas exactement de 10 mL de toute façon), par contre il faut connaître la masse qui a été pesée de façon précise pour avoir le plus de précision possible dans le résultat.

Proposition de protocole :

- Introduire la solution de nitrate d'argent dans la burette
- Peser précisément une masse d'environ 300 mg de NaCl et l'introduire dans la fiole jaugée de 100 mL.
- Compléter au trait de jauge et homogénéiser.
- Prélever $E = 5$ mL à l'aide d'une pipette jaugée de la solution ainsi préparée.
- Introduire le volume E prélevé dans un bécher de 400 mL
- Ajouter un grand volume d'eau distillée (environ 300 mL) et un barreau aimanté
- Réaliser le titrage en relevant la conductivité tous les millilitres (jusqu'à 10 mL après l'équivalence environ).

Prévision de l'allure de la courbe :

- Avant l'équivalence : Les ions Cl^- disparaissent au fur et à mesure du titrage, cependant pour chaque disparition d'un ion Cl^- , on a l'ajout dans la solution d'un ion NO_3^- . Or $\lambda(\text{NO}_3^-) < \lambda(\text{Cl}^-)$, donc la conductivité diminue (elle diminuera très peu car la différence de conductivité molaire ionique est faible).
- Après l'équivalence : On ajoute des ions, la conductivité augmente

Concentration dans le bécher	Avant l'équivalence	Après l'équivalence
Cl^-	\searrow	0
Na^+	\rightarrow	\rightarrow
H^+	\rightarrow	\rightarrow
NO_3^-	\nearrow	\nearrow
Ag^+	0	\nearrow
σ (conductivité)	$\searrow \lambda(\text{NO}_3^-) < \lambda(\text{Cl}^-)$	\nearrow

Allure de la courbe $\sigma(V)$
pente.



L'équivalence est déterminée à partir du changement de

Exploitation de V_{eq} :

D'après ce qui a été dit plus haut : $[\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} = (V_{\text{pipette}}/V_{\text{fiole}}).m(\text{NaCl})/M(\text{NaCl})$.

Cette fois-ci on utilise la valeur déterminée pour V_{eq} et celle de la masse exacte pesée pour déterminer la valeur précise de $[\text{Ag}^+]$.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(V_{\text{pipette}}/V_{\text{fiole}}).m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}).V_{\text{eq}}}$$

Si tout va bien on doit trouver une valeur proche de 0,05 mol/L. On peut donner normalement cette valeur avec 3 chiffres significatifs (mais cela dépend de la verrerie et de la balance que vous avez utilisées).

A partir de maintenant on utilisera cette valeur pour la concentration en nitrate d'argent dans le reste de nos calculs.

Titrage des ions chlorures de la solution « S »

Equation de la réaction de titrage : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$

Proposition de protocole :

- Introduire la solution de nitrate d'argent dans la burette
- Prélever un volume E à l'aide d'une pipette jaugée de la solution « S ».
- Introduire le volume E prélevé dans un bécher de 400 mL
- Ajouter un grand volume d'eau distillée (environ 300 mL) et un barreau aimanté
- Réaliser le titrage en relevant la conductivité tous les millilitres (jusqu'à 10 mL après l'équivalence environ).

Détermination du volume E :

Il faut choisir un volume qui corresponde à une équivalence vers le milieu de la burette (10 à 15 mL environ).

Pour cela on utilise la concentration approximative fournie par l'énoncé.

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) \quad \text{Soit } [\text{Cl}^-].E = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} \quad \text{Soit } E = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} / [\text{Cl}^-]$$

Pour un volume équivalent choisi de 10 mL on obtient $E = 3,3$ mL.

Pour un volume équivalent choisi de 15 mL on obtient $E = 5$ mL.

D'après les pipettes à notre disposition on choisit de prélever $E = 5,00$ mL.

Prévision de l'allure de la courbe :

La même que pour l'étalonnage du nitrate d'argent

Exploitation de V_{eq} :

D'après ce qui a été dit plus haut : $[\text{Cl}^-].E = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}}$. Cette fois-ci on utilise la valeur déterminée pour V_{eq} pour déterminer la valeur précise de $[\text{Cl}^-]$. $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+].V_{\text{eq}} / E$

Détermination de la concentration en acide chlorhydrique et en chlorure de sodium

D'après l'équation de dissolution de HCl dans l'eau : $C_{\text{HCl}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$

D'après les deux équations de dissolution de NaCl et HCl dans l'eau : $[\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}} + C_{\text{NaCl}}$

Donc $C_{\text{NaCl}} = [\text{Cl}^-] - C_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$

D'après les solutions préparées par les préparateurs, vous avez dû trouver une concentration proche de 0,05 mol/L pour HCl et de 0,025 mol/L pour NaCl (concentration en chlorures de 0,075 mol/L).