

TP C9 CORRECTION	Titration d'une solution d'ions oxonium par conductimétrie
---------------------	---

I. Comprendre le principe d'un titrage par conductimétrie :

1) Expérience 1:

1.1. Conductivité $\sigma_1 = 3,87 \text{ mS.cm}^{-1}$ de la solution contenant 10,0 mL de solution d'acide chlorhydrique et 100 mL d'eau distillée.

1.2. Les ions présents en solution qui assurent le passage du courant sont l'ion **oxonium** H_3O^+ et l'ion **chlorure** $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

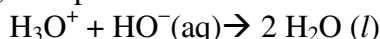
2) Expérience 2:

2.1. Après ajout de $V_B = 1,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium, conductivité $\sigma_2 = 3,57 \text{ mS.cm}^{-1}$.

2.2. L'ajout de soude a fait **baissier la conductivité σ** de la solution.

3) Interprétation 1: Pourquoi σ diminue ? **Partie théorique faite à la maison avant le TP**

Lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium, il se produit la transformation chimique suivante:



3.1. L'ion oxonium H_3O^+ joue le rôle d'**acide** (capable de céder un proton H^+).

Il appartient au couple acide1/base1 : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

3.2. L'ion hydroxyde HO^- joue le rôle de **base** (capable de gagner un proton H^+).

Il appartient au couple acide2/base2 : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.

3.3. Les ions chlorure Cl^- et sodium Na^+ sont des ions spectateurs.

3.4. On a
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$$

3.5. équation chimique		H_3O^+	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	\longrightarrow	$2 \text{H}_2\text{O} (l)$
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial (la soude est présente et n'a pas encore réagi)	0	$n_A = c_A \cdot V_A$		$n_B = c_B \cdot V_B$		beaucoup
En cours de transformation	x	$c_A \cdot V_A - x$		$c_B \cdot V_B - x$		beaucoup

Après ajout de $V_B = 1,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium

équation chimique		H_3O^+	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	\longrightarrow	$2 \text{H}_2\text{O} (l)$
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	$n_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}$ $n_A = 1,0 \times 10^{-3}$		$n_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \times 1,0 \cdot 10^{-3}$ $n_B = 0,10 \times 10^{-3}$		beaucoup
En cours de transformation	x	$1,0 \times 10^{-3} - x$		$0,10 \times 10^{-3} - x$		beaucoup
État final	$x_{\text{max}} = 0,10 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3} - 0,10 \times 10^{-3} =$ $0,90 \times 10^{-3}$		0		beaucoup

3.6. Si H_3O^+ est le réactif limitant : $1,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Si HO^- est le réactif limitant: $0,10 \times 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0$ soit $x_{\text{max}} = 0,10 \times 10^{-3} \text{ mol}$

HO^- est le réactif limitant car il conduit à l'avancement maximal le plus faible.

3.7. Lors de l'ajout de soude, il y a des ions H_3O^+ initialement présents en solution qui ont été consommés.

$x_{\text{max}} = 0,10 \times 10^{-3}$ mol d' H_3O^+ ont disparu

3.8. Des ions HO^- sont apparus, mais ils ont réagi immédiatement avec les ions oxonium.

Des ions Na^+ sont apparus, et ils restent en solution.

Il apparaît $x_{\text{max}} = 0,10 \times 10^{-3}$ mol d'ions Na^+ .

3.9. Au niveau microscopique, à chaque fois qu'un anion HO^- et qu'un cation Na^+ arrivent dans le milieu réactionnel, un ion oxonium est **consommé**.

Tout se passe comme si l'ion Na^+ apporté remplaçait l'ion H_3O^+ dans la solution.

3.10. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue ; $[\text{Cl}^-]$ reste constante ; $[\text{Na}^+]$ augmente

3.11. Il y a disparition de $0,10 \times 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ qui possède une conductivité molaire ionique λ élevée, et il y a apparition de $0,10 \times 10^{-3}$ mol d'ions Na^+ de conductivité molaire ionique peu élevée.

Donc la conductivité σ diminue.

Les ions HO^- introduits, étant totalement consommés, ne jouent aucun rôle sur la baisse de la conductivité.

4) Notion d'équivalence: Expérience 3

4.1. La conductivité a encore diminué lors de l'ajout de soude.

Ajout de 10,0 mL de soude $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (+100 mL eau)

4.2. équation chimique		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
Etat initial	0	$n_A = 1,0 \times 10^{-3}$	$n_B = 1,0 \times 10^{-3}$	beaucoup
En cours de transformation	x	$1,0 \times 10^{-3} - x$	$1,0 \times 10^{-3} - x$	beaucoup
Etat final	$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3}$	0	0	beaucoup

4.3. Lorsque l'on ajoute un volume $V_B = 10,0 \text{ mL}$ d'hydroxyde de sodium, les ions réactifs sont alors totalement consommés. Il n'y a pas de réactifs en excès. On a atteint les **proportions stœchiométriques**.

5) Au delà de l'équivalence: Expérience 4

5.1. La conductivité de la solution augmente.

5.2. Ajout de 15,0 mL de soude $c_B = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique $c_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ + eau)

équation chimique		$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	0	$n_A = 1,0 \times 10^{-3}$	$n_B = 1,5 \times 10^{-3}$	beaucoup
En cours de transformation	x	$1,0 \times 10^{-3} - x$	$1,5 \times 10^{-3} - x$	beaucoup
État final	$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3}$	0	$0,5 \times 10^{-3}$	beaucoup

5.3. H_3O^+ est limitant car il est totalement consommé, alors qu'il reste de ions HO^- dans l'état final.

5.4. Lorsque l'équivalence est dépassée, il y a **changement de réactif limitant**.

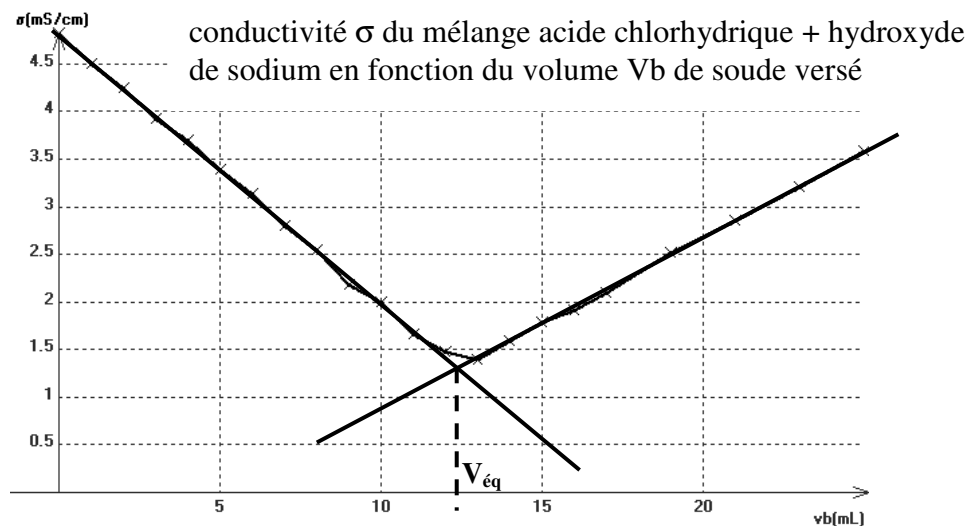
6) Interprétation 2: Pourquoi σ augmente au delà de l'équivalence?

6.1. Lorsque l'équivalence est dépassée, les ions HO^- et Na^+ ajoutés ne réagissent plus. Ils s'accumulent en solution.

6.2. Les ions HO^- et Na^+ étant de plus en plus nombreux en solution, leur concentration augmente. Alors la conductivité de la solution augmente au fur et à mesure de l'ajout de soude.

II. Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium:

a)



b) Sur le graphe, on distingue deux parties.

1^{ère} partie: La courbe est une droite décroissante. La conductivité de la solution décroît au fur et à mesure de l'ajout de soude.

2^{ème} partie: La courbe est une droite croissante. La conductivité de la solution croît au fur et à mesure de l'ajout de soude.

c) Interprétation:

Pour la première partie: avant l'équivalence

Il se produit la réaction suivante : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Les ions HO^- (réactif limitant) sont totalement consommés à chaque ajout.

Ils n'interviennent pas dans la valeur de σ .

Une partie des ions H_3O^+ initialement présents sont consommés, ces ions possèdent une grande conductivité molaire ionique λ . En disparaissant, ils entraînent une baisse de la conductivité σ de la solution.

Des ions Na^+ sont ajoutés mais leur faible conductivité molaire ionique ne compense pas la disparition des H_3O^+ et n'empêche donc pas la conductivité σ de diminuer.

Pour la deuxième partie: au-delà de l'équivalence

La quantité d'ions H_3O^+ est devenue négligeable.

Les ions Na^+ et HO^- ajoutés ne réagissent pas. Ils "s'accumulent" en solution, leurs concentrations molaires augmentent, et donc la conductivité σ de la solution augmente. (ceci d'autant plus que λ_{HO^-} est élevée).

d) Détermination du volume équivalent:

On prolonge les droites obtenues, elles se coupent pour $V_B = V_{\text{eq}}$. On trouve $V_{\text{eq}} = 12,5 \text{ mL}$.

e) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initiale}} = n_{\text{HO}^- \text{ versée}}$$

f) concentration molaire de la solution d'acide:

soit $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{\text{eq}}$ *utiliser les lettres de l'énoncé*

$$\text{donc } c_A = \frac{c_B \cdot V_{\text{eq}}}{V_A}$$

$$c_A = \frac{2,0 \cdot 10^{-1} \times 12,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$