

Conductimétrie : titrage d'un déboucheur d'évier

1 Généralités

1.1 Les déboucheurs

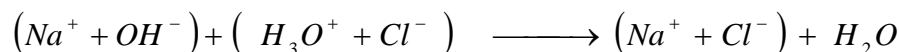
Les déboucheurs d'évier de type « DESTOP » liquide contiennent essentiellement de la soude caustique et un peu d'ammoniaque. L'étiquette indique qu'elle renferme 20% de base et une densité $d = 1,23$

Ces produits sont irritants pour la peau et très dangereux pour les yeux : il convient de le manipuler avec des gants et des lunettes de protection.

1.2 Calcul préalable

En supposant que le produit analysé ne renferme que de la soude caustique, nous allons déterminer les conditions expérimentales de cette étude.

L'équation de la réaction de titrage s'écrit :



Il apparaît qu'à l'équivalence il y a égalité entre le nombre de moles de soude ajoutée et d'acide engagé.

$$\frac{n_{\text{soude engagée}}}{1} = \frac{n_{\text{acide ajouté à l'équivalence}}}{1}$$

$$\text{soit : } \frac{\text{masse de soude pure}}{\text{masse molaire de la soude}} = \frac{C_A \cdot V_e}{1}$$

$$\text{ou } \frac{\text{masse de déboucheur} \times \text{pureté}}{\text{masse molaire de la soude}} = \frac{m \cdot \text{pureté}}{M} = C_A V_e$$

Si le titrage est effectué avec une solution décimolaire d'acide, pour observer une chute de burette à l'équivalence de 15 mL environ (entre 10 mL et 20mL), la masse de déboucheur à peser

$$\text{serait : } m = \frac{C_A \cdot V_e \cdot M}{\text{pureté}} = \frac{0,100 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{\text{pureté}} \approx \frac{6 \cdot 10^{-2}}{\text{pureté}}$$

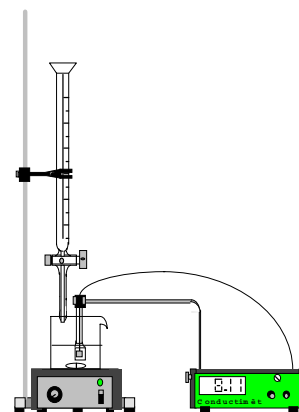
En supposant que le produit déboucheur est essentiellement constitué de soude, sa pureté serait voisine de 20%. La masse de produit déboucheur à peser serait : $m = \approx 0,3g$

Cette masse étant trop faible pour permettre une bonne précision lors de la pesée, nous peserons une masse $m' = 10 \cdot m \approx 3g$

Le produit serait introduit dans une fiole jaugée de 100 mL

On prélèvera ensuite à l'aide d'une pipette jaugée 10,0 mL de la solution

pour réaliser le titrage. La masse de produit dosée est ainsi : $m = \approx 0,3 \cdot 10^{-2} g$



2 Etude expérimentale

2.1 Mode opératoire

Nous nous proposons de titrer à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue, égale à $C_A = 0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$ un déboucheur pour évier du commerce.

La détermination de la constante de cellule ne présente ici aucun intérêt

Peser avec précision environ 3 g de détartrant liquide dans un petite bécher (100mL) : $m = \dots\dots\dots\text{g}$

Ajouter environ 20 à 30 mL d'eau distillée au produit afin de le solubiliser.

Introduire la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100mL.

Rincer plusieurs fois le bécher avec un peu d'eau distillée. Ajouter l'eau de rinçage à la fiole jaugée.

Boucher la fiole et agiter .

Rincer le bouchon avec de l'eau distillée en récupérant les eaux de rinçage.

Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Dans un bécher de 250 ml, introduire :

- un volume $V_m = 10,0 \text{ ml}$ de la solution à doser
- un volume d'eau de 200 ml environ (mesuré à l'éprouvette graduée)
- un turbulent

A l'aide d'une burette de 25 ml, ajouter la solution titrée d'acide chlorhydrique. A chaque addition d'un volume V d'acide chlorhydrique, on notera la conductance (ou la conductivité) de la solution.

Remarques :

- Lors d'une mesure, il convient en toute rigueur d'arrêter l'agitation.
- La cellule conductimétrique ne devra pas être trop proche des parois du récipient, et ne devra pas renfermer de bulles d'air.
- On pourra ajouter la soude en progressant de cm^3 en cm^3 avant le premier point d'équivalence et après le second point d'équivalence, entre ces deux points, on pourra progresser plus lentement (0,5 en 0,5 mL); la multiplication des mesures au voisinage des points d'équivalence ne présente aucun intérêt.

2.2 Courbe de neutralisation

La conductance de la solution va varier au cours de la manipulation pour trois raisons :

- La modification de la composition de la solution liée à la réaction de dosage
- Les effets de dilution dues à l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique
- Les effets thermiques dus à la chaleur des réactions de dosage

Seule nous intéresse la variation de la conductance de la solution liée aux réactions de dosage. Il faut donc, supprimer, ou du moins minimiser les effets liés à la dilution et ceux liés à la chaleur de réaction.

On peut ainsi :

- Diluer la solution à doser en ajoutant un grand volume d'eau au départ
- Ajouter à la solution à doser, le réactif en solution concentrée en utilisant une microburette
- Calculer une conductance (ou une conductivité) corrigée G_{corr} qui éliminera les effets de la dilution en ramenant la conductance à celle qu'elle pourrait être si le volume de la solution restait constant (ce qui reviendrait à ajouter le réactif sous forme de corps pur)

On peut établir (voir plus loin) que :
$$G_{corr} = G \frac{V_0 + V}{V_0} = G \frac{V_m + V_{eau} + V}{V_m + V_{eau}}$$

$\frac{V_0 + V}{V_0}$ est le facteur de dilution. Lorsque $V = 0$, le facteur de dilution est égal à 1

On constate que la conductance corrigée est toujours supérieure à la conductance mesurée, sauf au départ où elles sont égales.

2.3 Résultats

L'exploitation des résultats se fera à l'aide du logiciel « regressi »

Tracer les courbes G et G_{corr} en fonction de V

Déterminer les points d'équivalence en linéarisant les différentes parties de la courbe $G_{corr} = F(V)$. On accordera un « poids » relativement peu important aux mesures proches des points d'équivalence

En déduire la concentration molaire en soude du déboucheur.

Déterminer la teneur en soude et en ammoniacque du produit déboucheur.

3 Interprétation théorique

3.1 Généralités

Pour une solution renfermant un mélange d'électrolytes, la relation générale donnant la conductivité est :

$$\sigma = \sum_i |z_i| [A_i^{z_i}] \lambda \left(\frac{1}{z_i} A_i^{z_i} \right) \quad \text{ou} \quad \sigma = \sum_i [A_i^{z_i}] \lambda (A_i^{z_i})$$

A un moment ou à un autre, on retrouve dans la solution les ions suivants :

- Na^+ , OH^- , NH_3 et NH_4^+ provenant du produit analysé
- H_3O^+ et Cl^- provenant de la soude

On négligera les ions hydronium et hydroxyde issus de l'autoprotolyse de l'eau.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + [\text{OH}^-] \lambda_{(\text{OH}^-)} + [\text{Na}^+] \lambda_{(\text{Na}^+)} + [\text{Cl}^-] \lambda_{(\text{Cl}^-)} + [\text{NH}_4^+] \lambda_{(\text{NH}_4^+)}$$

On a également noté que :

ions	H_3O^+	OH^-	Na^+	Cl^-	NH_4^+
λ_i (mS.m ² .mol ⁻¹)	35,0	19,9	5,0	7,52	7,34

Remarque :

Il est possible de déterminer l'ordre des réactions de dosage sans évoquer la notion de forces des acides et des bases. Il suffit de réaliser deux études qualitatives en considérant que l'ordre des dosages est:

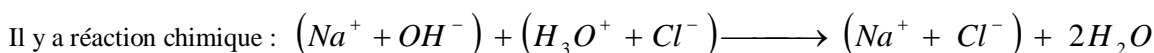
- 1°- la soude - 2°- l'ammoniaque
- 1°- l'ammoniaque - 2°- la soude

La confrontation de cette étude théorique qualitative et l'observation expérimentale de l'allure de la courbe de titrage permet de trancher.

3.2 Interprétation qualitative

Nous négligerons dans cette partie l'influence de la dilution

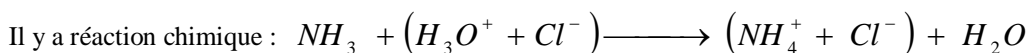
3.2.1 Avant le premier point d'équivalence $V < V_{e1}$



	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{NH_4^+}$	$n_{H_3O^+}$	n_{Cl^-}
E.I.	a	a	b	0	0	0
Lors de l'ajout de X_1 moles d'acide chlorhydrique	a	a	b	0	X_1	X_1
E.F.	a	$a - X_1$	b	0	0	X_1

L'addition d'acide chlorhydrique va se traduire par le remplacement progressif des ions hydroxyde par des ions chlorure beaucoup moins conducteurs : la conductance de la solution va décroître avec l'addition de soude

3.2.2 Entre le premier et le second point d'équivalence $V_{e1} < V < V_{e2}$



	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{NH_4^+}$	$n_{H_3O^+}$	n_{Cl^-}
A la première équivalence	a	0	b	0	0	a
Lors de l'ajout de X_2 moles d'acide chlorhydrique	a	0	b	0	X_2	$a + X_2$
E.F.	a	0	$b - X_2$	X_2	0	$a + X_2$

L'addition d'acide chlorhydrique va se traduire par le remplacement progressif de l'ammoniac NH_3 non conducteur par des ions chlorure et des ions ammonium conducteurs : la conductance de la solution va croître avec l'addition d'acide chlorhydrique

3.2.3 Après le second point d'équivalence $V > V_{e2}$

Il n'y a plus réaction chimique.

	n_{Na^+}	n_{OH^-}	n_{NH_3}	$n_{\text{NH}_4^+}$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	n_{Cl^-}
A la première équivalence	a	0	0	b	0	a
Lors de l'ajout de X_3 moles d'acide chlorhydrique	a	0	0	b	X_3	$a + b + X_3$
E.F.	a	0	0	b	X_3	$a + b + X_2$

L'addition d'acide chlorhydrique va se traduire par un apport d'ions chlorure faiblement conducteurs, et d'ions hydronium fortement conducteurs : la conductance de la solution va croître fortement avec l'addition d'acide

3.2.4 Récapitulatif

	$[\text{Na}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$\Delta\lambda_i$ ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	σ
$0 < V < V_{e1}$	\rightarrow	\downarrow	≈ 0	\uparrow	\rightarrow	≈ 0	$\lambda_{(\text{Cl}^-)} - \lambda_{(\text{OH}^-)} = -12,38$	$\downarrow\downarrow$
$V_{e1} < V < V_{e2}$	\rightarrow	≈ 0	≈ 0	\uparrow	\downarrow	\uparrow	$\lambda_{(\text{Cl}^-)} + \lambda_{(\text{NH}_4^+)} = +14,86$	\uparrow
$V > V_{e2}$	\rightarrow	≈ 0	\uparrow	\uparrow	≈ 0	\rightarrow	$\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{Cl}^-)} = 42,52$	$\uparrow\uparrow\uparrow$

3.3 Interprétation semi-quantitative

Nous ferons abstraction du phénomène de dilution.

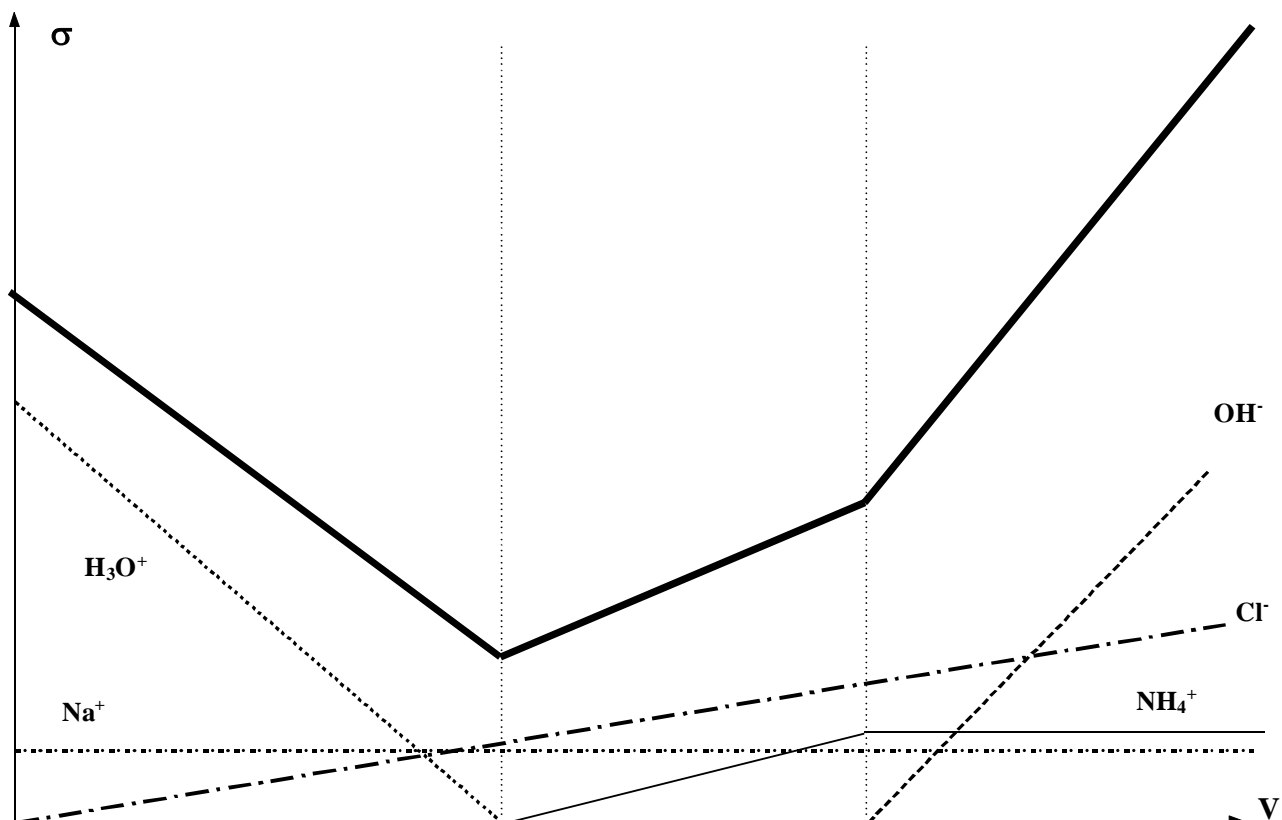
3.3.1 Principe

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + [\text{OH}^-] \lambda_{(\text{OH}^-)} + [\text{Na}^+] \lambda_{(\text{Na}^+)} + [\text{Cl}^-] \lambda_{(\text{Cl}^-)} + [\text{NH}_4^+] \lambda_{(\text{NH}_4^+)}$$

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \sigma_{\text{OH}^-} + \sigma_{\text{Na}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-} + \sigma_{\text{NH}_4^+}$$

Il suffit de tracer les variations des conductivités dues à chaque ion et de, finalement, les sommer.

3.3.2 Tracé de la courbe de dosage



3.4 Interprétation quantitative

3.4.1 Généralités

Nous faisons ici les mêmes hypothèses que pour l'étude précédente

La conductivité de la solution est donnée de manière générale par la relation suivante :

$$\sigma = [H_3O^+] \lambda_{(H_3O^+)} + [OH^-] \lambda_{(OH^-)} + [Na^+] \lambda_{(Na^+)} + [Cl^-] \lambda_{(Cl^-)} + [NH_4^+] \lambda_{(NH_4^+)}$$

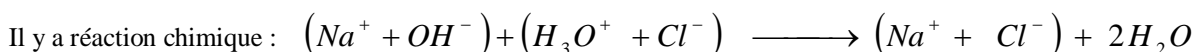
Il suffit, pour calculer la conductivité de la solution, d'exprimer les concentrations des ions présents dans les différents domaines considérés.

Les concentrations des ions sodium et chlorure, ions spectateurs s'expriment toujours de la même manière, et ce, quelle que soit la chute de burette.

$$[Na^+] = \frac{\text{nombre de moles d'ions sodium}}{\text{volume total de la solution}} = \frac{C_S \cdot V_m}{V_0 + V} = \frac{C_S \cdot V_m}{V_m + V_{eau} + V}$$

$$[Cl^-] = \frac{\text{nombre de moles d'ions chlorure}}{\text{volume total de la solution}} = \frac{C_A \cdot V}{V_0 + V} = \frac{C_B \cdot V}{V_m + V_{eau} + V}$$

3.4.2 Avant le premier point d'équivalence $V < V_{e1}$



Tous les ions hydronium ajoutés disparaissent $[H_3O^+] \approx 0$

$$[OH^-] = \frac{\text{nombre de moles d'ions hydroxyde libres en solution}}{\text{volume total de la solution}} = \frac{C_S \cdot V_m - C_A \cdot V}{V_0 + V} = \frac{C_A \cdot (V_e - V)}{V_0 + V}$$

Au premier point d'équivalence on peut établir : $C_A V_{e1} = C_S V_m$

$$[OH^-] = \frac{C_A \cdot (V_{e1} - V)}{V_0 + V}$$

L'ammoniac n'a pas encore réagi : $[NH_4^+] \approx 0$

$$\text{La conductivité de la solution s'écrit : } \sigma = \frac{C_A \cdot (V_{e1} - V)}{V_0 + V} + \frac{C_S \cdot V_m}{V_0 + V} \cdot \lambda_{Na^+} + \frac{C_A \cdot V}{V_0 + V} \cdot \lambda_{Cl^-}$$

$$\sigma = \frac{C_A \cdot (V_{e1} - V)}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(H_3O^+)} + \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Na^+)} + \frac{C_B \cdot V}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Cl^-)}$$

$$\text{Ou encore : } \sigma \frac{(V_0 + V)}{V_0} = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Na^+)} \right) - \frac{C_A \cdot V}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} - \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

En définissant la conductivité corrigée : $\sigma_{corr} = \sigma \frac{(V_0 + V)}{V_0}$, on obtient :

$$\sigma_{corr} = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Na^+)} \right) - \frac{C_A \cdot V}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} - \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

$$\text{En posant : } b = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Na^+)} \right) \quad \text{et} \quad a = \frac{C_A}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} - \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

On obtient : $\sigma_{corr} = b - aV$ où a et b sont des constantes positives

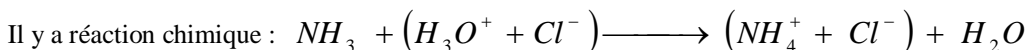
On constate que la relation $\sigma_{corr} = F(V)$ est une fonction affine

Sa représentation graphique entre $0 < V < V_{e1}$ est une droite de pente négative.

Remarque : si $V = V_{e1}$ alors

$$\sigma_{corr} = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

3.4.3 Entre le premier et le second point d'équivalence $V_{e1} < V < V_{e2}$



Tous les ions hydronium ajoutés disparaissent $[H_3O^+] \approx 0$ et tous les ions hydroxyde ont réagi $[OH^-] \approx 0$

$$[NH_4^+] = \frac{\text{nombre de moles d'ions ammonium en solution}}{\text{volume total de la solution}} = \frac{C_A \cdot (V - V_{e1})}{V_0 + V}$$

La conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \frac{C_A \cdot (V - V_{e1})}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(NH_4^+)} + \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Na^+)} + \frac{C_A \cdot V}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Cl^-)}$$

$$\sigma_{corr} = \sigma \frac{(V_0 + V)}{V_0}$$

En définissant la conductivité corrigée : , on obtient :

$$\sigma_{corr} = \frac{C_A \cdot V}{V_0} \left(\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right) - \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left[\lambda_{(NH_4^+)} - \lambda_{(Na^+)} \right]$$

$$\text{En posant : } b' = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left[\lambda_{(NH_4^+)} - \lambda_{(Na^+)} \right] \quad \text{et} \quad a' = \frac{C_A}{V_0} \left(\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

On obtient : $\sigma_{corr} = a'V - b'$ où a' et b' sont des constantes positives

On constate que la relation $\sigma_{corr} = F(V)$ est une fonction affine

Sa représentation graphique entre $V_{e1} < V < V_{e2}$ est une droite de pente positive.

Remarque :

$$\text{si } V = V_{e1} \quad \text{alors } \sigma_{corr} = \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

$$\text{si } V = V_{e2} \quad \text{alors } \sigma_{corr} = \frac{C_A(V_{e2} - V_{e1})}{V_0} \lambda_{(NH_4^+)} + \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(Na^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right)$$

3.4.4 Après le second point d'équivalence $V > V_{e2}$

Il n'y a plus de réaction chimique

$$[OH^-] \approx 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{\text{nombre de moles d'ions hydronium libres en solution}}{\text{volume total de la solution}} = \frac{C_A \cdot (V - V_{e2})}{V_0 + V}$$

La conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \frac{C_A \cdot (V - V_{e2})}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(H_3O^+)} + \frac{C_A V_{e1}}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Na^+)} + \frac{C_A \cdot V}{V_0 + V} \cdot \lambda_{(Cl^-)} + \frac{C_A(V_{e2} - V_{e1})}{V_0 + V} \lambda_{(NH_4^+)}$$

Soit :

$$\sigma_{corr} = \frac{C_A \cdot (V - V_{e2})}{V_0} \cdot \lambda_{(H_3O^+)} + \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \cdot \lambda_{(Na^+)} + \frac{C_A \cdot V}{V_0} \cdot \lambda_{(Cl^-)} + \frac{C_A(V_{e2} - V_{e1})}{V_0} \lambda_{(NH_4^+)}$$

Ou encore :

$$\sigma_{corr} = \frac{C_A V}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right) - \frac{C_A \cdot V_{e2}}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(NH_4^+)} \right) - \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(NH_4^+)} - \lambda_{(Na^+)} \right)$$

En posant :

$$a'' = \frac{C_A}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(Cl^-)} \right) \quad \text{et} \quad b'' = \frac{C_A \cdot V_{e2}}{V_0} \left(\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(NH_4^+)} \right) + \frac{C_A \cdot V_{e1}}{V_0} \left(\lambda_{(NH_4^+)} - \lambda_{(Na^+)} \right)$$

On obtient : $\sigma_{corr} = a''V - b''$ avec $a'' > a'$

On constate que la relation $\sigma_{corr} = F(V)$ est une fonction affine

Sa représentation graphique entre $V > V_{e2}$ est une droite de pente positive