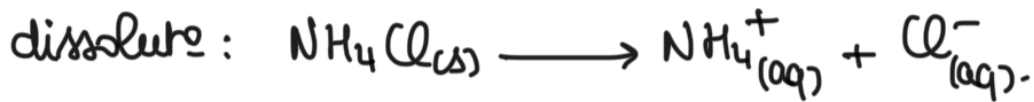
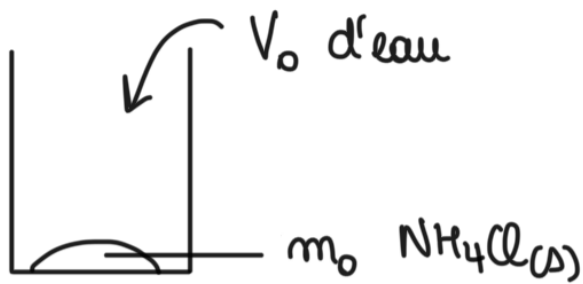
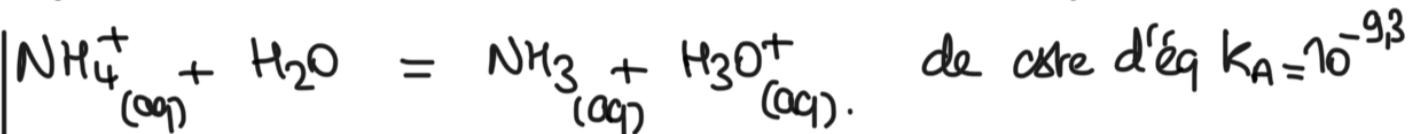


Titration des ions ammonium par la soude



1). une fois le solide dissout, la réac^o suivante se produit :



	NH_4^+	H_2O	$=$	NH_3	$+$	H_3O^+	
	n_0	excès		0		0	
EF = état d'équilibre	$m_0 - \xi_f$	"		ξ_f		ξ_f	

puisque $K_A \ll 1$, on fait l'hyp d'un équilibre peu déplacé

$$\Rightarrow \xi_f \ll m_0$$

D'ap LAM, $K_A = Q_{r, \text{eq}} = \frac{(\xi_f/V_0)^2}{(m_0 - \xi_f)/V_0 \cdot C^0} \approx \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{(\frac{m_0}{V_0}) \cdot C^0}$

$$\Rightarrow 10^{-\text{pH}} = \sqrt{10^{-\text{p}K_A} \cdot \frac{m_0}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_0} \cdot C^0}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \left(-\text{p}K_A + \log \left(\frac{m_0 \cdot C^0}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_0} \right) \right)$$

AN: avec $\text{p}K_A = 9,3$; $m_0 = 53 \cdot 10^{-3} \text{ g}$; $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = (14 + 4 \times 1 + 35,5) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; V_0 = 0,1 \text{ L}$$

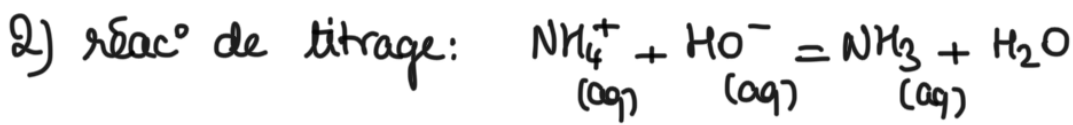
$$\text{pH} = 5,7$$

Rq: on peut mener le calcul sans approximat^o. On a alors

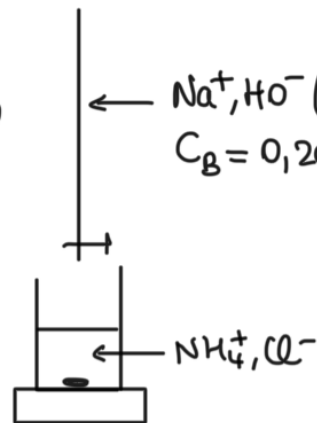
l'éq^o $K_A = \frac{\xi_f^2}{(m_0 - \xi_f) V_0 C^0} \Rightarrow \xi_f^2 + K_A V_0 C^0 \xi_f - K_A V_0 C^0 m_0 = 0$

$$\text{ad^o : } \xi_f = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (\ll m_0 \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol})$$

puis $\text{pH} = -\log \left(\frac{\xi_f}{V_0} \right) = 5,7 \Rightarrow \text{approximat^o correcte.}$



$\text{Na}^+, \text{HO}^- (= \text{soude})$
 $C_B = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



à l'équivalence: $n_0 = C_B V_E$

$$\Leftrightarrow V_E = \frac{m_0}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot C_B}$$

AN: $V_E = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \text{ mL} \ll V_0 = 100 \text{ mL}$

la dilution est négligeable lors du titrage.

- 3) avt l'équivalence
- NH_4^+ est cons. $\Rightarrow [\text{NH}_4^+] \downarrow$
 - HO^- est cons. dès son introduc° $\Rightarrow [\text{HO}^-] = \text{cte}$
 - Cl^- est dilué ms on peut négliger la dilution $\Rightarrow [\text{Cl}^-] \simeq \text{cte}$
 - Na^+ est introduit de la sol° $\Rightarrow [\text{Na}^+] \uparrow$

on a $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot [X_i]$

ainsi $\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 \cdot [\text{NH}_4^+] + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \cdot [\text{Na}^+] + \sigma_0$

on a $\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Na}^+} \Rightarrow \sigma \downarrow$ avt l'équivalence

Plus précisément, lors du dosage, on a le bilan de matière:

	NH_4^+	$+$	HO^-	\rightarrow	NH_3	$+$	H_2O	$ \$	Na^+
$V_b = 0$	n_0		0		0		excès	$ \$	0
$V_b < V_E$	$n_0 - \xi$ $= n_0 - C_B V_b$		$C_B V_b - \xi = 0$		ξ		"	$ \$	$C_B V_b$
$V_b = V_E$	$n_0 - \xi_E = 0$		$C_B V_E - \xi_E = 0$		ξ_E		"	$ \$	$C_B V_E$
$V_b > V_E$	0		$C_B V_b - \xi_E$ $= C_B V_b - C_B V_E$		ξ_E		"	$ \$	$C_B V_b$

ainsi $\sigma = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 \cdot \frac{n_0 - C_B V_b}{V_0} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \cdot \frac{C_B V_b}{V_0} + \sigma_0$

$$\Leftrightarrow \sigma = \underbrace{\left(-\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \right)}_{< 0} \frac{C_B}{V_0} \cdot V_b + \sigma_0'$$

pente < 0.

- 4) ap. l'équivalence
- NH_4^+ n'est plus présent : $[\text{NH}_4^+] \simeq 0$
 - HO^- introduit depuis l'équivalence $\Rightarrow [\text{HO}^-] \uparrow$
 - Cl^- est dilué ms on peut négliger la dilution
 $\Rightarrow [\text{Cl}^-] \simeq \text{cte}$
 - Na^+ est introduit ds la sol^o $\Rightarrow [\text{Na}^+] \uparrow$

on a $\sigma \equiv \sum_i \lambda_i^o \cdot [X_i]$

ainsi $\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}^o \cdot [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}^o \cdot [\text{Na}^+] + \sigma_0''$

et $\sigma \uparrow$ après l'équivalence

Plus précisément, avec le bilan de matière, on a:

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}^o \cdot \frac{c_B(V_b - V_E)}{V_0} + \lambda_{\text{Na}^+}^o \cdot \frac{c_B V_b}{V_0} + \sigma_0''$$

$$\Rightarrow \sigma = \underbrace{(\lambda_{\text{HO}^-}^o + \lambda_{\text{Na}^+}^o)}_{\text{pente} > 0} \cdot \frac{c_B}{V_0} \cdot V_b + \sigma_0'''$$

Non, il n'est pas nécessaire de resserrer les points de mesure
autour de l'équivalence car l'éq. est repérée c^o étant
l'intersec^o des 2 droites $\sigma(V_b)$ av^t et ap. l'éq. :

