

Chimie et développement durable ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	<b>TP 17 TITRAGE PAR PRECIPITATION AVEC SUIVI CONDUCTIMETRIQUE</b>
CH I DOSAGES	

**Objectifs :**

- titrer les ions sulfate présents dans une eau minérale par précipitation du sulfate de baryum
- Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en jeu une réaction de précipitation suivie par conductimétrie

**I. PRINCIPE:**

Le mélange d'une solution contenant des ions sulfate et d'une solution contenant des ions baryum  $Ba^{2+}$  conduit à une réaction de précipitation.

**Ecrire l'équation de cette réaction** sachant que  $K = 1/K_s = 10^{9,9}$

Cette réaction est donc quantitative, et convient pour un titrage.

L'ajout d'une solution de chlorure de baryum  $Ba^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq)$  dans une solution contenant des ions sulfate conduit à la précipitation du sulfate de baryum. Les ions chlorure introduits en même temps que les ions baryum remplacent dans la solution les ions sulfate qui précipitent avec les ions baryum; On peut prévoir une variation de la conductivité du mélange réactionnel (donc une variation de la conductance  $G$  d'une portion de ce mélange) due à cette réaction et non à l'effet de dilution dans la mesure où celui-ci peut être négligé en utilisant un grand volume.

**II. DOSAGE****1. Etude théorique d'un montage conductimétrique :**

- L'eau minérale choisie est une eau minérale ( $C_0, V_0$ ) dont la teneur en ions sulfate est importante.
- La solution titrante ( $C_1, V$ ) est une solution de chlorure de baryum à  $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- On verse  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de la solution  $S$  dans un becher puis on ajoute un grand volume d'eau distillée (180 mL par exemple). On installe le conductimètre et une burette contenant la solution aqueuse titrante de chlorure de baryum ( $C_1, V$ ) **Faire un schéma légendé du dispositif expérimental.**
- **Donner deux raisons qui justifient l'ajout d'eau distillée aux 10,0 mL de solution initiale.**

**2. Expérience et mesures :**

\*Relever la température, et étalonner le conductimètre en plongeant la cellule de mesure dans la solution étalon, à partir des tables de valeurs fournies (suivant appareil utilisé)

\* Rincer la cellule avant de l'utiliser; ne pas toucher les surfaces recouvertes de platine divisé verser dans le bécher un volume d'eau minérale  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  (concentration  $C_0$ ) auxquels sont ajoutés environ 180 mL d'eau distillée

\*Placer la cellule remplir la burette de solution titrante de chlorure de baryum ( $C_1, V_{eq}$ )

\*Verser la solution titrante mL par mL, et noter la valeur de la conductivité dans un tableau sous Régressi, ou bien faire une acquisition directe de la conductivité.

**3. Exploitation des résultats :**

**Imprimer la courbe obtenue, et en déduire le point équivalent  $V_{eq}$**

$V_{eq} = \dots\dots\dots \text{ mL}$

**Calculer  $C_0$  :**

$C_0 = \dots\dots\dots \text{ mol.L}^{-1}$

**En déduire la teneur en ions sulfate en  $\text{mg.L}^{-1}$  et comparer avec la valeur indiquée sur l'étiquette de la bouteille.**

**4. Interprétation de l'allure de la courbe.**

- Donner la relation entre la conductance  $G$  mesurée et la conductivité  $s$  de la solution en précisant les unités.**
- Compléter le tableau ci-dessous :**

	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	→	$\text{BaSO}_4 (\text{s})$	$\text{Cl}^-$	autres ions
État initial	$C_1 V$		$C_0 V_0$		0		cte
avant l'équivalence					x		cte
à l'équivalence					$X_{\text{eq}}$		cte
après l'équivalence					$X_{\text{eq}}$		cte

Les conductivités molaires ioniques des ions concernés sont :

ions	$1/2 \text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$
$\lambda_i^0 (\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1})$	$63,6 \times 10^{-4}$	$76,3 \times 10^{-4}$	$80 \times 10^{-4}$

**c. Dans la 1ere partie du dosage :**

-Préciser le nom du réactif limitant ;

-Pour chacun des ions à priori présents dans le mélange réactionnel (MR), préciser quelle serait l'influence de l'évolution de sa quantité de matière sur la conductivité du MR.

-Quelle est l'évolution réelle de la conductivité du MR ? Justifier cette évolution.

**d. Dans la deuxième partie du dosage, répondre aux mêmes questions :**

Remarques :

Dans la pratique, il s'avère difficile de mesurer avec une précision suffisante la surface réelle des électrodes, c'est la raison pour laquelle on effectue un étalonnage à l'aide de solutions étalons dont la valeur de conductivité est connue.

Quelques valeurs des conductivités ioniques molaires  $\lambda$  sont données dans le tableau ci-dessous, à 25 °C.

ions	$\text{H}^+$	$\text{HO}^-$	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	$1/2 \text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Na}^+$
$\lambda (\text{S.m}^2/\text{mol})$ à 25 °C	$35,0 \times 10^{-3}$	$20,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$7,63 \times 10^{-3}$	$7,35 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$

(la conductivité molaire ionique des ions  $\text{H}^+$  (aq) et  $\text{HO}^-$  (aq) est plus élevée que celle de la plupart des autres ions)

Conductivités des solutions étalons de KCl :

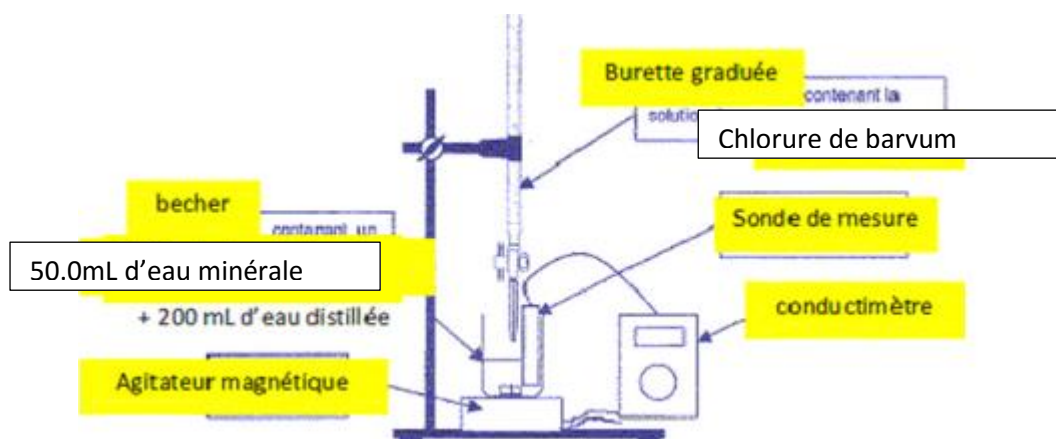
C (mol.L <sup>-1</sup> )	0°C (S.m <sup>-1</sup> )	17°C (S.m <sup>-1</sup> )	18°C (S.m <sup>-1</sup> )	19°C (S.m <sup>-1</sup> )	20°C (S.m <sup>-1</sup> )	21°C (S.m <sup>-1</sup> )	22°C (S.m <sup>-1</sup> )	23°C (S.m <sup>-1</sup> )	24°C (S.m <sup>-1</sup> )	25°C (S.m <sup>-1</sup> )
1	6,54	9,63	9,82	10,02	10,21	10,40	10,59	10,79	10,98	11,18
0,1	0,715	1,095	1,119	1,143	1,167	1,191	1,215	1,239	1,264	1,288
0,01	0,0776	0,1199	0,1225	0,1251	0,1278	0,1305	0,1332	0,1369	0,1386	0,1413

CORRECTION :

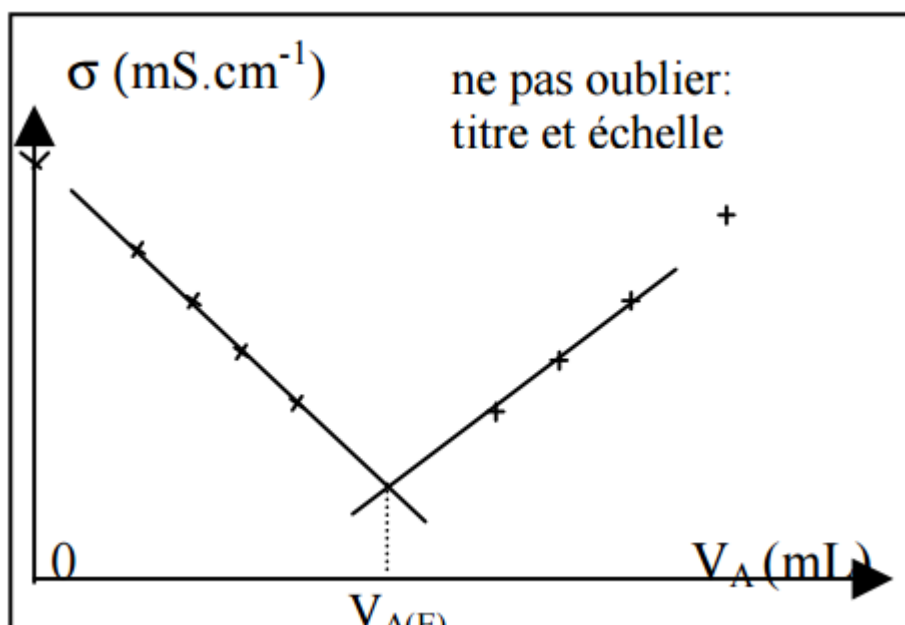
II.1 . La sonde du conductimètre doit être immergée sur une hauteur voisine de 5 cm.

Le volume de la solution titrée sera considéré comme à peu près constant au cours du dosage.

La conductivité de la solution est proportionnelle à la concentration des ions si la concentration est faible.



3. On donne le graphe donnant la conductance  $G=f(V)$  représentant la conductance  $G$  de la solution en fonction du volume  $V$  de chlorure de baryum versé.



A l'équivalence les quantités de matière des réactifs sont en proportions stoechiométriques.

$$C_0V_0 = C_1 V_E ; C_0 = C_1 V_E / V_0$$

4.a. Conductance  $G$  ( siemens S) et conductivité  $s$  ( $\text{S m}^{-1}$ ) sont proportionnelles.  $G = k s$  avec  $k$  une constante exprimée en mètre.

4.b.

	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	→	$\text{BaSO}_4 (\text{s})$	$\text{Cl}^-$	autres ions
État initial	$C_1 V$		$C_0 V_0$		0		cte
avant l'équivalence					x		cte
à l'équivalence					$X_{\text{éq}}$		cte
après l'équivalence					$X_{\text{éq}}$		cte

4.c. Dans la 1ere partie du dosage :

-Préciser le nom du réactif limitant : c'est le réactif titrant donc les ions baryum  $Ba^{2+}$ .

-Pour chacun des ions à priori présents dans le mélange réactionnel (MR), préciser quelle serait l'influence de l'évolution de sa quantité de matière sur la conductivité du MR.

n(autres ions eau) ne varie pas donc ne modifie pas  $\sigma$

Ions chlorure  $Cl^-$  : n( $Cl^-$ ) augmente donc  $\sigma$  devrait augmenter

Ions baryum :  $Ba^{2+}$  introduits sont consommés donc n( $Ba^{2+}$ ) = 0 donc ne modifie pas  $\sigma$ .

Ions sulfate espèce titrée sont consommés peu à peu par les ions  $Ba^{2+}$  pour former des molécules de sulfate de baryum donc n( $SO_4^{2-}$ ) diminue donc  $\sigma$  devrait diminuer.

-Quelle est l'évolution réelle de la conductivité du MR ?  $\sigma$  diminue dans la première partie de la courbe. En effet les ions chlorure remplacent les ions sulfate ayant réagi mais la conductivité molaire ionique des ions chlorure est plus petite que celle des ions sulfate, les ions chlorure sont donc moins conducteurs que les ions sulfate disparus donc la conductivité de la solution diminue.

4.d. Dans la 2ème partie du dosage :

-Préciser le nom du réactif limitant : réactif titré soit les ions sulfate

- n(autres ions) ne varie pas donc ne modifie pas  $\sigma$

Ions chlorure  $Cl^-$  : n( $Cl^-$ ) augmente donc  $\sigma$  devrait augmenter

Ions baryum :  $Ba^{2+}$  introduits ne peuvent plus réagir donc n( $Ba^{2+}$ ) augmente donc  $\sigma$  devrait augmenter

Ions sulfate ont été totalement consommés : n(sulfate)=0 donc ne modifie pas  $\sigma$

-dans la réalité,  $\sigma$  augmente on ajoute  $Cl^-$  et  $Ba^{2+}$  qui s'accumulent ds MR donc  $\sigma$  augmente

Lycée Ste Anne