

Partie X3 - EFFECTUER DES CONTROLES DE QUALITE

Tp X8 - DOSAGE IONS SULFATE DANS UNE EAU MINERALE.

PAR CONDUCTIMETRIE

Je tiens d'abord à signaler que cet énoncé est largement inspiré de celui proposé par Eric Dainy sur son site que je vous invite à visiter: <http://www.labotp.org/>. Merci à lui pour son travail.

On veut doser les ions sulfate présents dans une eau minérale; la Contrex. Ce dosage se fait par une solution de chlorure de baryum, par un suivi conductimétrique.

1. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

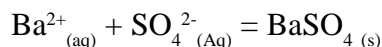
Dispositif.

- Préparez la burette avec la solution titrante de chlorure de baryum de concentration connue $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
- A l'aide d'une fiole jaugée, prélevez 100,0 mL d'eau Contrexville.
- Versez la totalité de la fiole jaugée dans un grand bécher. Installez l'agitation et placez la cellule conductimétrique dans le bécher.
- Relevez la valeur de la conductivité avant tout ajout de solution titrante et reportez cette valeur dans le tableau.
- Verser 1,0 mL de la solution titrante. Laissez l'agitation pour homogénéiser le milieu et stopper cette agitation afin de relever la valeur de la conductivité. Reportez cette valeur dans le tableau.
- Poursuivre la manipulation et verser la solution titrante de mL en mL. Relever, pour chaque ajout, la valeur de la conductivité. On arrêtera les mesures pour un volume total versé de solution titrante de 20,0 mL.
- Tracez la courbe d'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution de chlorure de baryum versé.

V(mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$											
V(mL)	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0
$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$											
V(mL)	22,0	23,0									
$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$											

Exploitation.

La transformation chimique est modélisée par la réaction entre les ions baryum et les ions sulfate en solution aqueuse selon l'équation chimique :



La constante d'équilibre K associée à cette équation a pour valeur, à 25°C , $K = 5,0 \times 10^9$

Le graphique montre deux domaines où l'évolution de la conductivité est linéaire.

2. Tracer les 2 droites moyennes.

3. Que représente l'abscisse du point d'intersection de ces deux droites ? En déduire la valeur du volume équivalent.

4. A partir des données de l'énoncé et de la valeur du volume équivalent, déterminer la concentration des ions sulfates $[\text{SO}_4^{2-}]$.

5. Déduisez-en le titre massique des ions sulfate dans l'eau minérale.

Donnée: Masse molaire atomique $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

6. L'étiquette indique une concentration massique de 1121 mg.L^{-1} . Calculer l'écart relatif.

Pour aller plus loin.

7. Indiquer, sans justification, parmi les espèces ioniques suivantes : Ba^{2+} , Cl^- (initialement présents dans la solution titrante de chlorure de baryum) et les ions SO_4^{2-} , M^+ et N^- (initialement présents dans l'eau minérale à titrer) celles qui sont présentes dans la solution :

- pour un volume V versé inférieur au volume versé à l'équivalence V_E ?
- pour un volume V versé égal au volume versé à l'équivalence V_E ?
- pour un volume V versé supérieur au volume versé à l'équivalence V_E ?

8. Indiquer le (ou les) ion(s) spectateur(s).

9. Pourquoi dit-on que les ions Cl^- remplacent les ions $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ avant l'équivalence ?

10. Pourquoi peut-on dire que les ions $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ sont en excès après l'équivalence.

On rappelle l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations molaires effectives $[X_i]$ des espèces ioniques X_i en solution : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ où λ_i est la conductivité molaire ionique des ions X_i

11. Avant l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité σ_1 , du mélange.

12. Cette conductivité peut s'écrire sous la forme $\sigma_1 = B + D_1$ avec B terme pratiquement constant et D_1 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_1 ?

13. Après l'équivalence, exprimer littéralement la conductivité σ_2 , du mélange.

14. Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme $\sigma_2 = B + D_2$ avec B terme pratiquement constant et D_2 terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes B et D_2 ?

15. En vous aidant des réponses données aux questions précédentes, sachant que la conductivité molaire ionique λ_1 des ions chlorure est légèrement supérieure à celle λ_2 des ions sulfate, et en négligeant la variation de volume du mélange réactionnel au cours du titrage, justifier que :

- σ augmente légèrement avant d'avoir atteint l'équivalence ;
- σ augmente plus fortement après avoir atteint l'équivalence.

Si vous avez le temps (indépendant des parties précédentes).

Pour savoir si cette transformation est totale, on étudie le mélange lorsque l'on a ajouté dans un bécher, contenant un volume $V_0 = 200,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de baryum de concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de sulfate d'argent de concentration $c_1 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$

Equation de la réaction		$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{BaSO}_4(\text{s})$		
Etat du système	avancement en mol	quantité de matière en mol		
Etat initial	Etat du système	$n_0(\text{Ba}^{2+}(\text{aq})) =$	$n_0(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) =$	
Au cours de la transformation	x			
Etat final	x_f			

16. Compléter le tableau d'évolution du système chimique, à rendre avec la copie en utilisant les expressions littérales.

17. À partir de ce tableau, déterminer l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de c_0 , c_1 , V_0 , V_1 et de l'avancement final x_f .

18. En utilisant la valeur numérique de K dans l'expression précédente, on peut déduire $x_f = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le calcul de $x_f n'$ est pas demandé. Calculer le taux d'avancement final et conclure.

19. Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

20. En vous aidant de la valeur de $Q_{r,i}$ et de K, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.