

## Titrage par précipitation avec suivi conductimétrique

**I) Objectif** : titrer les ions sulfate présents dans une eau minérale par précipitation du sulfate de baryum.

### II) Principe de la manipulation

Le mélange d'une solution contenant des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et d'une solution contenant des ions baryum  $\text{Ba}^{2+}$  conduit à une réaction de précipitation ; l'équation de réaction associée s'écrit :



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

L'ajout d'une solution de chlorure de baryum  $\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$  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.

rappel : la conductivité de la solution s'écrit :  $\sigma = \sum_i (|z_i| \cdot c_i \cdot \lambda_i^0)$  où  $z_i$  est la charge de l'ion,

$\lambda_i^0 = |\mu_i| \cdot F$  est la conductivité équivalente limite de l'ion  $i$  et  $c_i$  sa concentration ( $\mu_i$  est la mobilité)

Les conductivités molaires ioniques des ions concernés sont :

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

Avant l'équivalence, la conductivité varie d'une certaine façon, et après l'équivalence elle varie d'une autre façon; compléter le tableau ci-dessous et interpréter les variations de la conductivité, en supposant les variations de volume négligeables :

	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	→	$\text{BaSO}_4(\text{s})$	$\text{Cl}^{-}$	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

### III) Expérience et mesures

- Le montage est celui permettant un suivi conductimétrique (voir TP 1ère année)
- L'eau minérale choisie (Contrexéville) 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  $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### mode opératoire :

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  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  auxquels sont ajoutés environ 180 mL d'eau distillée (afin de négliger les effets de la dilution); placer la cellule

remplir la burette de solution titrante de chlorure de baryum ( $C_1$ ,  $V$ )

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.

### IV) Résultats

imprimer la courbe obtenue, et en déduire le point équivalent  $V_{\text{éq}}$

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

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

---

annexe :

La mesure de la conductivité consiste à appliquer une tension (U) aux bornes des électrodes de la cellule et à mesurer le courant (I). En pratique, le conductimètre applique une tension alternative à une fréquence adaptée afin de réduire les effets de polarisation des électrodes.



En utilisant la loi d'Ohm ( $U = R \times I$ ), on calcule la résistance (R) de la solution.  $R = U/I$

On en déduit la conductance (G) en utilisant la formule :  $G = 1/R$  soit  $G = I/U$

La conductivité  $\sigma$  d'une solution (sigma) est calculée en utilisant la conductance (G) :

$\sigma = G \times K$  conductivité en (S/cm)

G = conductance (S)

K = Valeur de la constante de cellule (cm<sup>-1</sup>)

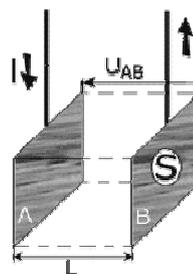
La valeur de la constante (K) dépend de la géométrie de la cellule et en théorie cette valeur pourrait être calculée en utilisant les dimensions des électrodes (plaques ou anneaux)



$K = l/S$ , avec

l = distance entre les électrodes (cm)

S = surface des électrodes (cm<sup>2</sup>)



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	H <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1/2Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> /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 H<sup>+</sup> (aq) et HO<sup>-</sup> (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