

TP 7. Dosages conductimétriques

Objectif : Revoir les notions de conductivité vues en travaux pratiques dans les classes du secondaire et de première année grâce à l'étude de quelques dosages simples et de la détermination d'une constante d'acidité.

I Dosage par précipitation.

On dose une solution de chlorure de baryum (BaCl_2 : électrolyte fort) par une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 : électrolyte fort). Écrire l'équation de la réaction de précipitation des ions Ba^{2+} par les ions SO_4^{2-} . Rappeler la définition d'un produit de solubilité. La réaction sera supposée **quantitative**.

On rappelle qu'un électrolyte fort est un sel qui se dissocie complètement en solution.

- Étude théorique. On prélève un volume $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ de solution de chlorure de baryum à la concentration x inconnue, on y ajoute $V_1 = 150 \text{ cm}^3$ d'eau puis on introduit progressivement $V \text{ cm}^3$ de solution de sulfate de sodium à la concentration c .
 - Recenser les espèces présentes en solution, une fois l'équilibre atteint.
 - Donner l'expression de la conductivité γ de la solution en fonction des concentrations initiales, de V et des conductivités molaires limites ioniques λ_{0i} des différentes espèces présentes. On donnera les expressions littérales de γ avant et après l'équivalence. On notera V_e le volume versé à l'équivalence. On rappelle que la conductivité γ de la solution est définie par la relation : $\gamma = \sum_i z_i \lambda_{0i} [A_i]$ où z_i représente le nombre de charges portées par l'ion A_i en **valeur absolue** et λ_{0i} la conductivité molaire limite ionique de l'entité i .
 - Quelle est l'allure de ces courbes dans les conditions opératoires choisies ? En quel point particulier se coupent-elles ?

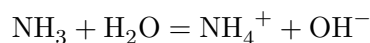
On donne la conductivité molaire limite ionique de l'entité i λ_{0i} en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ sur le tableau suivant (à 25°C) :

	Na^+	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
λ_{0i} en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	5,0	6,4	7,6	8,0

- Étalonnage du conductimètre : utiliser une solution étalon de manière régler le conductimètre. Le conductimètre utilisé donne directement la conductivité γ de la solution.
- Mode opératoire : prélever 10 cm^3 de solution de chlorure de baryum (sensiblement $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), ajouter 150 cm^3 d'eau, doser à l'aide de la solution de sulfate de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer γ en fonction de V .
- Conclusion. Comparer les courbes expérimentale et théorique. Déterminer la concentration de la solution de chlorure de baryum dosée et comparer les rapports théorique et expérimental des pentes des deux segments de droite.

II Détermination d'une constante d'acidité.

En solution aqueuse, l'ammoniaque donne lieu à la réaction suivante :



On définit le taux de dissociation α par le rapport : $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{c_0}$ où c_0 représente la concentration initiale de la base. Justifier que la constante de basicité K_b s'exprime en fonction de α par la relation : $K_b = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$.

Préciser les approximations faites.

- Donner l'expression de la conductivité de la solution.
- Montrer que la mesure de γ et la connaissance de c_0 permettent de déduire α et donc de calculer K_b .
- Manipulation : à partir de la solution $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, fabriquer une solution $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer γ pour chacune d'elle. En déduire deux déterminations de la constante de basicité K_b de l'ammoniaque. On donne :

	NH_4^+	OH^-
λ_{0i} en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	7,3	19,8

- En déduire la constante d'acidité de l'ion ammonium.

Remarque : si vous disposez de temps vous pouvez effectuer une simulation du dosage de la partie I à l'aide du logiciel de simulation **Dozzaqueux** ou équivalent.