Dosage conductimétrique

MP* 2026-2027 LVH

Réaction de dosage
Bilan avant l'équivalence
Conductivité avant l'équivalence
Bilan après l'équivalence
Conductivité après l'équivalence
Approximation dans les conditions opératoires
Détermination du volume équivalent, concentration inconnue
Rapport des pentes

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

- Réaction de dosage quantitative
- $Ba^{2+} + {SO_4}^{2-} = BaSO_{4(s)}$
- Bien faire la distinction entre équilibre et équivalence.
- Pour un volume V de solution titrante versé, en attendant, on aboutira toujours à un **équilibre** chimique.
- Mais il y a un volume V particulier, V_e pour lequel il y a **équivalence**, i.e. pour lequel on a apporté exactement la quantité de matière en ${SO_4}^{2-}$ pour consommer les ions Ba^{2+} initialement présents.

Réaction de dosage
Bilan avant l'équivalence
Conductivité avant l'équivalence
Bilan après l'équivalence
Conductivité après l'équivalence
Approximation dans les conditions opératoires
Détermination du volume équivalent, concentration inconnue
Rapport des pentes

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

Pour un volume V versé

- $$[\mathrm{Ba}^{2+}] = \frac{V_0 x - Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$[\mathrm{Na}^{+}] = \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$[\mathrm{Cl}^{-}] = \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$[\mathrm{SO_4}^{2-}] = 0$$

Réaction de dosage
Bilan avant l'équivalence
Conductivité avant l'équivalence
Bilan après l'équivalence
Conductivité après l'équivalence
Approximation dans les conditions opératoires
Détermination du volume équivalent, concentration inconnue
Rapport des pentes

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

D'où conductivité

- $$\gamma = 2\lambda_{Ba^{2+}} \times \frac{V_0 x - Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$+\lambda_{Na^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$+\lambda_{Cl^-} \times \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$

Réaction de dosage
Bilan avant l'équivalence
Conductivité avant l'équivalence
Bilan après l'équivalence
Conductivité après l'équivalence
Approximation dans les conditions opératoires
Détermination du volume équivalent, concentration inconnue
Rapport des pentes

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

Pour un volume V versé

- $$[\mathrm{Ba}^{2+}] = 0$$
- $$[\mathrm{Na}^{+}] = \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$[\mathrm{Cl}^{-}] = \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$[\mathrm{SO_4}^{2-}] = \frac{Vc - V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$

Réaction de dosage
Bilan avant l'équivalence
Conductivité avant l'équivalence
Bilan après l'équivalence
Conductivité après l'équivalence
Approximation dans les conditions opératoires
Détermination du volume équivalent, concentration inconnue
Rapport des pentes

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

D'où conductivité

- $$\gamma = 2\lambda_{SO_4^{2-}} \times \frac{Vc - V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$+\lambda_{Na^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$
- $$+\lambda_{Cl^-} \times \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1 + V}$$

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

- On note que $V_0 + V_1 + V \simeq V_0 + V_1$ car $V \ll V_0 + V_1$
- D'où dépendance linéaire des conductivités avec V
- $$\gamma_{\text{avant}} = 2\lambda_{Ba^{2+}} \times \frac{V_0 x - Vc}{V_0 + V_1}$$
- $$+\lambda_{Na^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1}$$
- $$+\lambda_{Cl^-} \times \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1}$$
- De pente

$$-2\lambda_{Ba^{2+}} \times \frac{c}{V_0 + V_1} + \lambda_{Na^+} \times \frac{2c}{V_0 + V_1} = 2\left(\lambda_{Na^+} - \lambda_{Ba^{2+}}\right) \times \frac{c}{V_0 + V_1}$$

- De même
- $$\gamma_{\text{après}} = 2\lambda_{SO_4^{2-}} \times \frac{Vc - V_0 x}{V_0 + V_1}$$
- $$+\lambda_{Na^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1}$$
- $$+\lambda_{Cl^-} \times \frac{2V_0 x}{V_0 + V_1}$$
- De pente

$$2\lambda_{SO_4^{2-}} \times \frac{c}{V_0 + V_1} + \lambda_{Na^+} \times \frac{2c}{V_0 + V_1} = 2\left(\lambda_{Na^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}\right) \times \frac{c}{V_0 + V_1}$$

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

- Intersection des deux droites -> V_e
- Il vient alors

$$x = c \times \frac{V_e}{V_0}$$

Plan : I - Dosage par précipitation

- Réaction de dosage
- Bilan avant l'équivalence
- Conductivité avant l'équivalence
- Bilan après l'équivalence
- Conductivité après l'équivalence
- Approximation dans les conditions opératoires
- Détermination du volume équivalent, concentration inconnue x
- Rapport des pentes

- Avec les expressions précédentes on peut calculer le rapport (en valeur absolue) des pentes après/avant l'équivalence.
- Il vient :
-

$$r = \frac{\lambda_{Na^+} + \lambda_{SO_4{}^{2-}}}{\lambda_{Ba^{2+}} - \lambda_{Na^+}} = \frac{5 + 13}{6,4 - 5} = 12,85$$

- Réaction $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$
- Taux de dissociation $\alpha = \frac{[NH_4^+]_{eq}}{c_0}$.
- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, on a alors $[OH^-]_{eq} = [NH_4^+]_{eq} = \alpha c_0$
- et $[NH_3]_{eq} = c_0(1-\alpha)$
- À l'équilibre $K_b = \frac{[OH^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}{[NH_3]_{eq}} = c_0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$
- Enfin la conductivité est
  $\gamma = \lambda_{NH_4^+} \times [NH_4^+]_{eq} + \lambda_{OH^-} \times [OH^-]_{eq} =$
  $\lambda_{NH_4^+} \times \alpha c_0 + \lambda_{OH^-} \times \alpha c_0 = \alpha c_0 \left(\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-}\right)$.
- On tire donc α de γ, puis K_b.
- Attention aux unités pour l'exploitation. Manque c^0 dans la formule (pas homogène) + unité de volume est le m^3, pas le litre !