

Dosage conductimétrique

MP* 2024-2025 LVH

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
- $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_{4(s)}$
- 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.

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

- $$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{V_0x - Vc}{V_0 + V_1 + V}$$

- $$[\text{Na}^+] = \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$

- $$[\text{Cl}^-] = \frac{2V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$

- $$[\text{SO}_4^{2-}] = 0$$

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

D'où conductivité

•

$$\gamma = 2\lambda_{\text{Ba}^{2+}} \times \frac{V_0x - Vc}{V_0 + V_1 + V}$$

•

$$+ \lambda_{\text{Na}^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$

•

$$+ \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{2V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$

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

Pour un volume V versé



$$[\text{Ba}^{2+}] = 0$$



$$[\text{Na}^+] = \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$



$$[\text{Cl}^-] = \frac{2V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{Vc - V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$

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

D'où conductivité

•

$$\gamma = 2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times \frac{Vc - V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$

•

$$+ \lambda_{\text{Na}^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1 + V}$$

•

$$+ \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{2V_0x}{V_0 + V_1 + V}$$

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

$$\gamma_{\text{avant}} = 2\lambda_{\text{Ba}^{2+}} \times \frac{V_0x - Vc}{V_0 + V_1}$$

$$+ \lambda_{\text{Na}^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1}$$

$$+ \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{2V_0x}{V_0 + V_1}$$

- De pente

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

- De même



$$\gamma_{\text{après}} = 2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times \frac{Vc - V_0x}{V_0 + V_1}$$



$$+ \lambda_{\text{Na}^+} \times \frac{2Vc}{V_0 + V_1}$$



$$+ \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{2V_0x}{V_0 + V_1}$$

- De pente

$$2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times \frac{c}{V_0 + V_1} + \lambda_{\text{Na}^+} \times \frac{2c}{V_0 + V_1} = 2 \left(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \times \frac{c}{V_0 + V_1}$$

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 $\rightarrow V_e$
- 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 :

$$r = \frac{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}}{\lambda_{\text{Ba}^{2+}} - \lambda_{\text{Na}^+}} = \frac{5 + 13}{6,4 - 5} = 12,85$$

- Réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- Taux de dissociation $\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq}}{c_0}$.
- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, on a alors $[\text{OH}^-]_{eq} = [\text{NH}_4^+]_{eq} = \alpha c_0$
- et $[\text{NH}_3]_{eq} = c_0 (1 - \alpha)$
- À l'équilibre $K_b = \frac{[\text{OH}^-]_{eq} \times [\text{NH}_4^+]_{eq}}{[\text{NH}_3]_{eq}} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$
- Enfin la conductivité est $\gamma = \lambda_{\text{NH}_4^+} \times [\text{NH}_4^+]_{eq} + \lambda_{\text{OH}^-} \times [\text{OH}^-]_{eq} = \lambda_{\text{NH}_4^+} \times \alpha c_0 + \lambda_{\text{OH}^-} \times \alpha c_0 = \alpha c_0 (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$.
- 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 !