

**QUELLE EST LA CONCENTRATION MOLAIRES D'IONS SULFATE  
DANS L'EAU MINÉRALE DE CONTREX ?**

**RAPPEL DE COURS**

On se propose dans ce TP de déterminer la concentration molaire d'une espèce ionique par un dosage conductimétrique

**1- Rappel sur les mesures de conductimétrie**

Un conductimètre muni d'une cellule conductimétrique permet de mesurer G la conductance d'une solution et indirectement la conductivité  $\sigma$  sous réserve de connaître la constante de cellule.

Conductance G et conductivité  $\sigma$  de la solution sont reliées par la relation :

$$\sigma = k \cdot G \quad k \text{ étant appelée constante de cellule et } k = \frac{d}{S} \text{ en m}^{-1}.$$

a) Dans un conductimètre de laboratoire, la conductance et la conductivité étant proportionnelle, le conductimètre affiche directement la conductivité sous réserve que la correspondance entre G et  $\sigma$  soit fixée lors d'un étalonnage avec une solution étalon (généralement une solution de chlorure de potassium de concentration molaire  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dont on connaît la conductivité.

Cet étalonnage n'est pas nécessaire lorsque l'on s'intéresse uniquement aux variations de conductivité (exemple : lors d'un dosage). Par contre, il est impératif lorsque l'on veut faire une mesure absolue de conductivité.

b) Par ailleurs, si on considère une solution ionique comportant différents ions.

Conductivité d'une solution ionique :

$$\sigma = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda_i^{eq} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \\ [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \end{cases}$$

Unités :

$$\begin{cases} \sigma \text{ en } S \cdot m^{-1} \\ [X_i] \text{ en } mol/m^3, [X_i] \text{ en unité SI et pas } mol.L^{-1} \\ \text{avec } [X_i] \text{ en } mol.L^{-1} \quad \sigma = 10^3 \sum_i [X_i] \cdot \lambda_i^{eq} \end{cases}$$

De façon générale, on considère les conductivités équivalentes molaires  $\lambda_{0i}^{eq}$  des ions à dilution infinie ( $C \rightarrow 0$ ) ; concrètement, on admet cette approximation tant que les concentrations molaires restent inférieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\lambda_i^{eq} = \lambda_{0i}^{eq} \quad \text{d'où} \quad \sigma = \sum_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq}$$

**Quelques valeurs :**

ion	$H_3O^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$Na^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$1/2 Ba^{2+}_{(aq)}$	$1/2 SO_4^{2-}_{(aq)}$
$\lambda (\times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	350	198	50,1	76,3	63,6	80

Dans le tableau ci-dessous, les conductivités molaires ioniques sont indiquées pour les ions monochargés ou pour ceux porteurs de deux charges électriques (cas de  $Ba^{2+}_{(aq)}$  et  $SO_4^{2-}_{(aq)}$ ) elles sont ramenées à **une** charge électrique, rendant ainsi la comparaison des conductivités entre les ions possible.

Dans la pratique, il faut évidemment utiliser  $\lambda(Ba^{2+}) = 127 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  et  $\lambda(SO_4^{2-}) = 160 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Ou alors utiliser la formule ci-dessus modifiée :

$$\sigma = \sum_i z_i [X_i] \cdot \lambda_{0i}^{eq} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda_i^{eq} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \text{ ramenée à une charge} \\ z_i : \text{norme de la charge de l'ion} \\ [X_i] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \end{cases}$$

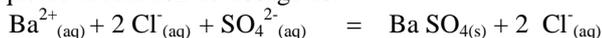
**QUELLE EST LA CONCENTRATION MOLAIRE D'IONS SULFATE  
DANS L'EAU MINÉRALE DE CONTREX ?**

**ÉTUDE PRÉLIMINAIRE**

**2- Etude de l'évolution de la conductivité d'une solution lors d'un dosage par précipitation des ions sulfate**

Lors d'un dosage, on fait réagir un volume  $V'$  d'une solution de dichlorure de baryum de concentration molaire  $C'$  sur un volume  $V$  d'eau minérale dans laquelle les ions sulfate existent avec une concentration molaire  $C$ . Les ions baryum précipitent avec les ions sulfate. On se propose de suivre l'évolution de la conductivité au cours du dosage.

L'équation chimique de la réaction de dosage est :



ⓘ Les ions  $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  sont spectateurs lors de la transformation chimique et en toute rigueur, il ne devraient pas apparaître dans l'équation chimique qui devrait se limiter à :  $\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{Ba SO}_{4(s)}$   
Cependant ces ions contribuent à la conductivité de la solution et il convient de ne pas les oublier.  
De plus, la transformation chimique se déroulant dans l'eau, il y a également les ions  $\text{H}^{+}_{(aq)}$  et  $\text{HO}^{-}_{(aq)}$  mais le milieu n'étant ni très acide, ni très basique, on peut négliger la concentration molaire de ces ions.  
On considère que les autres ions présents dans l'eau de Contrex ont une contribution constante à la conductivité de la solution étudiée.

1- Compléter les tableaux suivants de bilan matière (quantité de matière de chacune des espèces) en considérant que la réaction ci-dessus est totale :

a) avant l'équivalence

le réactif en défaut est l'ion  $\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$

Espèce chimique	$\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
Départ	$C' \cdot V'$	$C \cdot V$	$2 C' \cdot V'$
Pendant le dosage Après avoir $V' < V'_{eq}$	$\varepsilon$ (réactif en défaut !)	?	?

b) après l'équivalence

le réactif en défaut est l'ion  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

Espèce chimique	$\text{Ba}^{2+}_{(aq)}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\text{Cl}^{-}_{(aq)}$
Départ	$C' \cdot V'$	$C \cdot V$	$2 C' \cdot V'$
Pendant le dosage Après avoir $V' < V'_{eq}$	?	$\varepsilon$ (réactif en défaut !)	?

2- Soit  $V'_E$  : le volume d'acide versé à l'équivalence. Quelle est la relation entre  $V'_E$ ,  $V$ ,  $C'$  et  $C$ .

3- En ne tenant compte que des ions indiqués dans l'équation (1) donner l'expression de la conductivité  $\sigma$  :

a) **avant l'équivalence** et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = \frac{A + B \times V'}{V_T} \text{ avec } V_T = V' + V + V_{eau}$$

ⓘ On ajoute un volume important  $V_{eau}$  d'eau dans la solution à titrer si bien que  $V_T = V' + V + V_{eau}$  peut être considéré comme constant.

Donner l'expression de A et B et préciser le signe de chacune de ces grandeurs.

b) **après l'équivalence** et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = \frac{A' + B' \times V'}{V_T} \text{ avec } V_T = V' + V$$

Donner l'expression de A' et B' et préciser le signe de chacune de ces grandeurs

ⓘ Pour déterminer le signe des différentes grandeurs A, B, A' et B', utiliser les valeurs de la page précédente des conductivités molaires équivalentes à dilution infinie des ions.

4- Sans soucis d'échelle, donner l'allure du graphe donnant l'évolution de la conductivité en fonction de  $V'$ .  
Comment à partir du graphe peut-on déduire le volume équivalent ?