

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

**Objectif :** On se propose d'étudier les ions sulfate dans une solution aqueuse. On pourrait étudier différentes solutions aqueuses comportant cet ion mais on va étudier ici une eau minérale afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus avec les indications de l'étiquette. La transformation chimique concernée est une réaction de précipitation que l'on va suivre par une méthode conductimétrique.

**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 mol.L<sup>-1</sup>) 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 :

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

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 mol.L<sup>-1</sup>

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

**Quelques valeurs :**

ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	1/2 Ba <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>
$\lambda (\times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1})$	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<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>) elles sont ramenées à **une** charge électrique, rendant ainsi la comparaison des conductivités entre les ions possible.

Dans la pratique, il faut évidemment utiliser  $\lambda(\text{Ba}^{2+}) = 127 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \times 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Ou alors utiliser la formule ci-dessus modifiée :

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

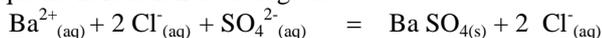
**QUELLE EST LA CONCENTRATION MOLAIRE D'IONS SULFATE  
DANS L'EAU MINÉRALE DE CONTREX ?**

**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 :



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

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

❶ 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

❶ 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 ?

**5-** Si on ne faisait pas l'ajout d'un volume  $V_{eau}$  important afin de pouvoir considérer le volume total comme constant, quelle grandeur Y (à définir !) faudrait-il étudier pour continuer à avoir des segments de droite ?

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

**MANIPULATION**

**Objectifs**

Déterminer la concentration molaire d'une espèce ionique en solution à partir d'une mesure de conductance et d'une courbe d'étalonnage

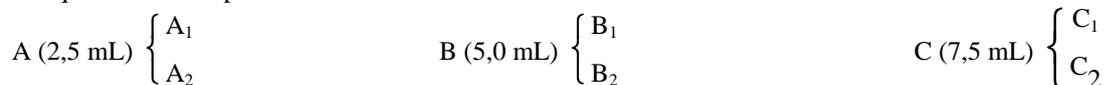
La manipulation est faite en deux temps :

- 1) Une étude qualitative permettant de mettre en évidence la réaction entre les ions Ba(II) et les ions sulfate et de déterminer un encadrement de la concentration en ions sulfate dans l'eau de Contrex.
- 2) Le dosage conductimétrique.

**1) Etude qualitative et détermination d'un domaine de concentration.**

**Protocole**

- Dans trois tubes à essais notés A, B et C, introduire 10,0 mL d'eau de Contrex.
- Ajouter respectivement dans chaque tube, 2,5 mL, 5,0 mL et 7,5 mL de solution S<sub>1</sub> de chlorure de baryum de concentration C<sub>1</sub> = 2,08 × 10<sup>-2</sup> mol/L.
- Agiter et filtrer.
- Chaque filtrat est réparti en deux tubes :



- Dans les tubes A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> et C<sub>1</sub>, ajouter quelques gouttes de solution S<sub>1</sub> de chlorure de baryum.
- Dans les tubes A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>, ajouter quelques gouttes de solution d'acide sulfurique dilué.

**Questions :**

- a) Quelle réaction a lieu entre les ions sulfate et les ions Ba(II) dans les tubes A, B et C (réaction (1)) ?
- b) « 1,0 mL de la solution étalonée S<sub>1</sub> précipite avec 2,0 mg d'ions sulfate ». Vérifier cette affirmation. Quelle masse maximale d'ions sulfate peut précipiter dans chaque tube A, B et C ?
- c) Remplir le tableau suivant en précisant les cas où un précipité est observé :

tube	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
+ S <sub>1</sub>						
Acide sulfurique						

- d) En déduire pour la réaction (1), quelle est l'espèce en excès dans les tubes A, B et C.
- e) Trouver alors un encadrement pour la masse m d'ions sulfate dans la prise d'essai de 10,0 mL d'eau de Contrex.
- f) Donner un encadrement de la teneur en g/L en ions sulfate dans l'eau de Contrex. En déduire l'ordre de grandeur de la concentration en ions sulfate de l'eau minérale.

**2) Dosage conductimétrique**

**Protocole**

- Verser dans un grand bécher 150 mL d'eau distillée mesurée avec une éprouvette et 50,0 mL d'eau de Contrex mesurée à la pipette jaugée ou à la fiole jaugée.
- Placer dans la burette une solution S' de dichlorure de baryum de concentration molaire C' = 5,00.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.
- Mettre en route l'agitateur magnétique en prenant garde qu'il ne touche pas les électrodes.
- Mesurer la conductivité σ de la solution.
- Verser la solution S' mL par mL jusque 20 mL, mesurer la conductivité et dresser le tableau suivant :

V' /mL	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
σ / (.....)											
V' /mL	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	
σ / (.....)											

➤ Tracer le graphe  $\sigma = f(V')$  (à fournir avec le compte rendu avec son exploitation –régressions linéaires, etc.)

**Questions :**

- a) Justifier le changement de pente à l'équivalence et la forte pente positive après l'équivalence.
- b) En déterminant par extrapolation le point d'intersection des deux morceaux de droite, déduire le volume  $V'_E$  à l'équivalence.
- c) En déduire la teneur en g/L en ions sulfate de l'eau de Contrex et comparer la valeur obtenue à celle indiquée sur la bouteille
- d) Le résultat est-il dans l'encadrement de la première manipulation.