

Exercice n° 3 :**BTS Traitement des matériaux 2002 (option B)***Données :*

◆ Conductivités molaires ioniques ramenées à l'unité de charge à 25 °C :

$$\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

◆ Masses molaires :

$$M_{\text{S}} = 32,1 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

On rappelle la relation exprimant la conductivité d'un ion dans la solution : $\sigma_i = z_i \lambda_i C_i$

avec C_i concentration molaire volumique de l'ion,

λ_i valeur de la conductivité molaire ionique ramenée à l'unité de charge

et z_i valeur absolue de la charge de l'ion.

1. Principe du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure . Celle-ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $\ell = 1 \text{ cm}$.

- Exprimer la conductance G en fonction de la conductivité σ de la solution.
- Donner les unités légales correspondant aux grandeurs G et σ .

2. Mesure de la concentration d'une solution d'éthanoate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:

On plonge la cellule du conductimètre dans une solution diluée d'éthanoate de baryum. On mesure , à 25 °C , la valeur de la conductance : $G = 209 \mu\text{S}$.

- Comment est assuré le passage du courant dans l'électrolyte ?
- Etablir l'expression de la conductivité σ de la solution, en fonction de la concentration de la solution.
- Calculer la valeur de la concentration de la solution.

3. Dosage des ions sulfate contenus dans une eau

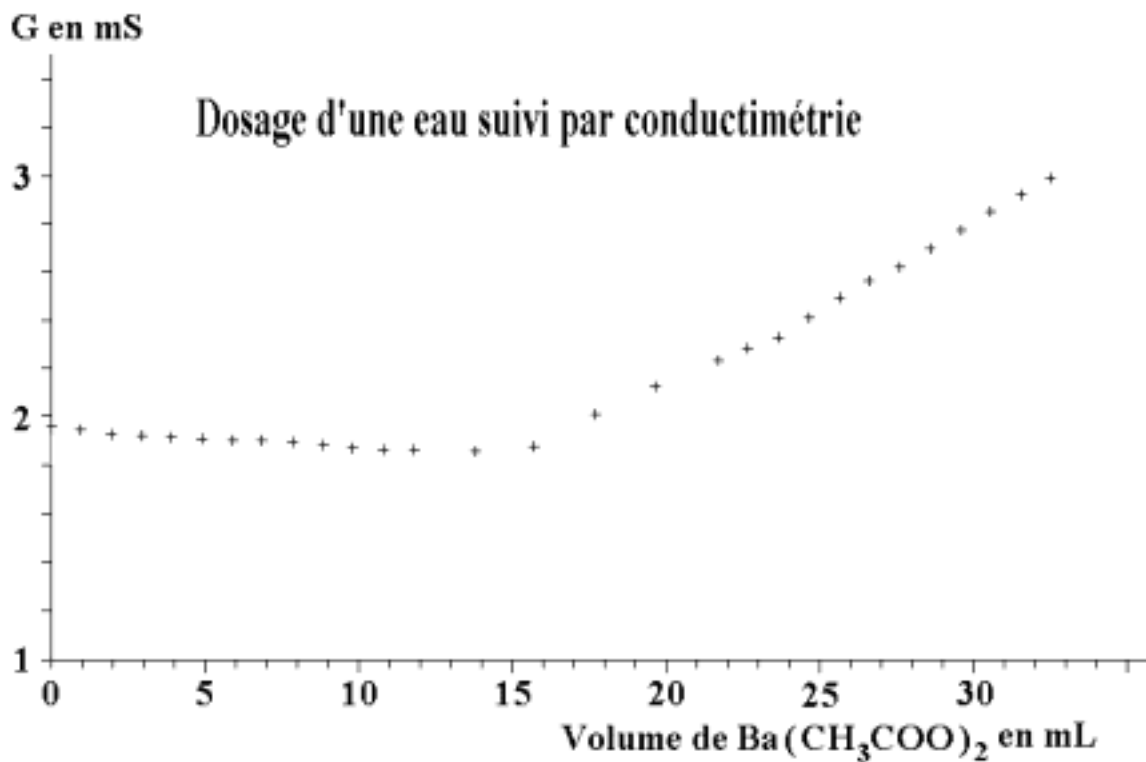
Une solution titrante d'éthanoate de baryum de concentration décimolaire ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) est utilisée pour titrer les ions sulfates SO_4^{2-} d'une eau. Dès qu'on verse l'éthanoate de baryum dans l'eau, on observe un trouble blanc.

- Ecrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue entre ces deux solutions.
- Le dosage de 150 mL d'eau est suivi par conductimétrie. On trace la courbe ci-jointe donnant la conductance G corrigée en fonction du volume V de solution d'éthanoate de baryum versé.

Interpréter cette courbe.

- Déduire de cette courbe la concentration massique volumique en ions sulfate de l'eau dosée.

Remarque : Les valeurs des conductances sont corrigées des variations de volume.



Corrigé (exercice 3)

1. Principe du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure. Celle-ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ et distantes d'une longueur $\ell = 1 \text{ cm}$.

b) Donner les unités légales correspondant aux grandeurs G et σ .

a) La constante de la cellule est désignée par K . On a : $G = \sigma \times K$

b) G s'exprime en Ω^{-1} (ou en S) ; σ est en $S \cdot m^{-1}$; K est en m .

$$K = \frac{S}{\ell} = 10^{-2} \text{ m}$$

2. Mesure de la concentration de la solution

a) Les ions de la solution se déplacent dans l'électrolyte sous l'influence du champ électrique créé ; c'est ce déplacement d'ensemble de charges que l'on nomme courant électrique.

b) Si on néglige les contributions des ions oxonium (H_3O^+) et des ions hydroxyde (HO^-), on a :

$$\sigma \cong 2[Ba^{2+}] \lambda_{Ba^{2+}} + [CH_3COO^-] \lambda_{CH_3COO^-}$$

Le bilan de la dissolution de l'éthanoate de baryum : $Ba(CH_3COOH)_2 \rightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2CH_3COO^-_{(aq)}$

Nous permet d'obtenir : $[Ba^{2+}] = c$ et $[CH_3COO^-] = 2c$ (c : concentration de la solution)

$$\sigma = 2c \lambda_{Ba^{2+}} + 2c \lambda_{CH_3COO^-} \text{ soit : } \sigma \cong 2c (\lambda_{Ba^{2+}} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

c) $c = \frac{\sigma}{2(\lambda_{Ba^{2+}} + \lambda_{CH_3COO^-})}$ avec : $\sigma = \frac{G}{K} \cong 2,09 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot m^{-1}$ A.N. : $c \cong 9,95 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

3. Dosage des ions sulfate contenus dans une eau

a) $Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = BaSO_{4(s)}$ (les ions éthanoate et les ions contenus dans l'eau sont « spectateurs »)

b) Les ions baryum réagissent avec les ions sulfate et contribuent à la diminution de la conductivité. Les ions éthanoate, sont 2 fois plus nombreux que les ions baryum ajoutés ; ils ont une conductivité molaire ionique environ 2 fois plus faible que celle des ions sulfate retranchés. On peut dire que, sur le plan de la conductivité, les ions éthanoate compensent pratiquement les ions sulfate.

Cependant, le phénomène de dilution contribue à diminuer les concentrations de tous les ions y compris celles des ions oxonium et hydroxyde donc à diminuer la conductivité globale de la solution. Celle-ci baisse donc légèrement.

c) L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques ce qui se traduit par : $[SO_4^{2-}]_i \times V_{\text{eau}} = c \times V_{\text{eq}}$

$[SO_4^{2-}]_i$: concentration initiale des ions sulfate dans l'échantillon d'eau prélevé

$V_{\text{eau}} = 150 \text{ mL}$: volume d'eau testé

$c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: concentration de la solution titrante

Le volume équivalent V_{eq} est déterminé graphiquement ; $V_{\text{eq}} \cong 15 \text{ mL}$

On en déduit : $[SO_4^{2-}]_i = c \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{eau}}}$ A.N. : $[SO_4^{2-}]_i \cong 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Détermination graphique du volume équivalent

