

TP inspiré d'un TP proposé à la session des oraux de Centrale : cf fichier joint

Première partie : titrage d'une solution d'acide oxalique

Q1. La conductimétrie est une méthode analytique basée sur la **conductivité de la solution** aqueuse étudiée. La conductivité est une grandeur liée à la conduction du courant électrique, plus précisément pour une solution, il s'agit de conduction ionique : la conduction est assurée par le mouvement d'ions.

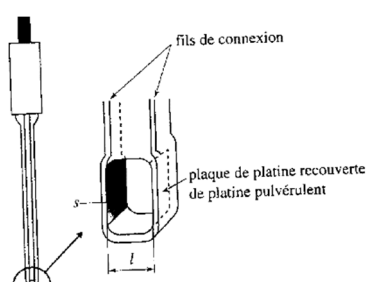
► La conductimétrie n'a d'intérêt que si la solution est électrolytique, en pratique il s'agit de **solutions ioniques**.

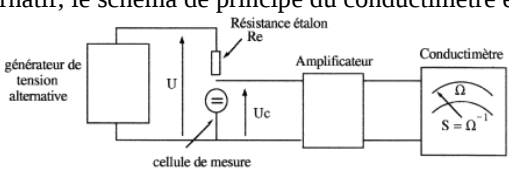
■ D'autre part la grandeur effectivement mesurée est la **conductance** $G = 1/R$ de la portion de solution contenue dans la cellule de conductimétrie.

Conductance et conductivité sont reliées par la relation :

$$\sigma = K_{\text{cell}} G$$

Conductivité
conductance
 S m^{-1}
 $\text{m}^{-1} \text{ S}$

Schéma d'une cellule de conductimétrie	G : conductance de la solution piégée dans la cellule
	K_{cell}: constante de cellule, $K = \frac{l}{S} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ ⇒ nécessité d'étalonner le conductimètre pour fixer la valeur de K_{cell} si on a besoin des valeurs de la conductivité L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions de chlorure de potassium calibrées (KCl)

Le conductimètre n'est autre qu'un ohmètre alimenté en courant alternatif; le schéma de principe du conductimètre est le suivant 	$U_c / R_c = U / (R_c + R_e)$ si $R_c \leq R_e$: $U_c \approx U \cdot R_c / R_e$ R_e est variable et permet de changer de gamme. Si $\rho \text{ (}\Omega\text{m)}$ désigne la résistivité de la solution, et $K \text{ (m}^{-1}\text{)}$ la constante de cellule, $R_c = \rho \cdot K$.
---	--

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température; il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique.

■ Intérêt de la conductivité pour le chimiste : la conductivité est liée aux concentrations des espèces ioniques

Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$

La somme porte sur les ions.

λ_i° : conductivité molaire ionique de l'ion i, sa valeur est indépendante de la concentration de l'ion à condition qu'elle soit faible. La conductimétrie suppose de travailler avec des solutions diluées à très diluées.

- Utilisation de la conductimétrie comme mesure de suivi d'un titrage .

La conductimétrie n'a ici d'intérêt que si on observe une variation importante des valeurs de conductivité au cours du titrage et principalement au niveau de l'équivalence .

► On retiendra que la conductimétrie peut être utilisée si la réaction support du dosage s'accompagne de la **formation , de la disparition d'ions ou de l'échange d'ions** caractérisés par des valeurs de conductivité molaire ionique élevées .

Cf cahier de TP

► A titre de rappel , les ions H_3O^+ et HO^- sont associés aux valeurs les plus élevées de conductivité molaires ionique . $\text{H}_3\text{O}^+ : 349,8 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ $\text{HO}^- : 198,6 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Détermination d'une équivalence :

- La détermination du volume équivalent ne nécessite pas de connaître avec précision la valeur de la constante de cellule : aussi il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre .

Mais s'il est demandé d'exploiter les **valeurs** de conductivité , il sera nécessaire d'étalonner

▪ **Si la dilution est négligeable** au cours du dosage, les courbes $\sigma = f(V)$ présentent en général une succession de segments de droites. Le point équivalent est repéré par un **point anguleux**.

Pour limiter le phénomène de dilution, plusieurs méthodes sont possibles:

-Le réactif ajouté est plus concentré (environ 10 fois) que la solution à doser. Le volume équivalent est alors très petit; afin que sa détermination reste précise, il est nécessaire d'utiliser une microburette.

-**Le réactif ajouté est légèrement plus concentré que la solution à doser (= 2 fois). On ajoute alors un grand volume d'eau à la solution initiale.**

Ceci permet également de négliger les variations de σ avec la concentration des espèces , c'est-à-dire de considérer que λ_i° est indépendant des concentrations

▪ Si la dilution n'est pas négligeable, il faut, pour retrouver des successions de courbes linéaires étudier les variations de la conductivité corrigée σ' : $\sigma' = \sigma \cdot (V + V_0)/V_0$

Expérience :

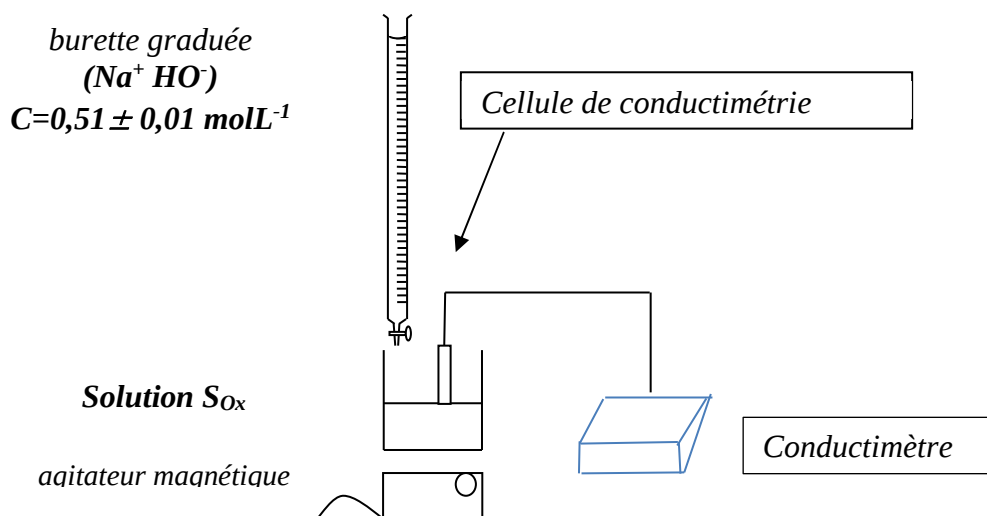
Le conductimètre a été étalonné avant la séance de TP

Précautions expérimentales

- Rincer et essuyer la cellule
- Prendre soin de **ne pas emprisonner de bulle d'air** lorsqu'on plonge la cellule dans la solution. Il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter la détérioration de la couche de noir de platine.
- S'assurer que la totalité de la cellule est bien immergée ; on peut éventuellement ajouter de l'eau distillée
- ☞ **noter le volume pour avoir la valeur du volume total , indispensable pour calculer des concentrations**
- Rinçage de la burette , Zéro de la burette
- la solution à doser doit être prélevée à l'aide d'une pipette jaugée .
- Les concentrations utilisées ne permettront pas de négliger la dilution ; **par conséquent il faudra ajouter de l'eau .**
- **Ne pas oublier de relever les valeurs des incertitudes pour la verrerie utilisée**



Echantillon dosé : 25,0 mL de la solution S_{Ox} + 75 mL eau distillée
 Pipette jaugée Eprouvette graduée 100 mL

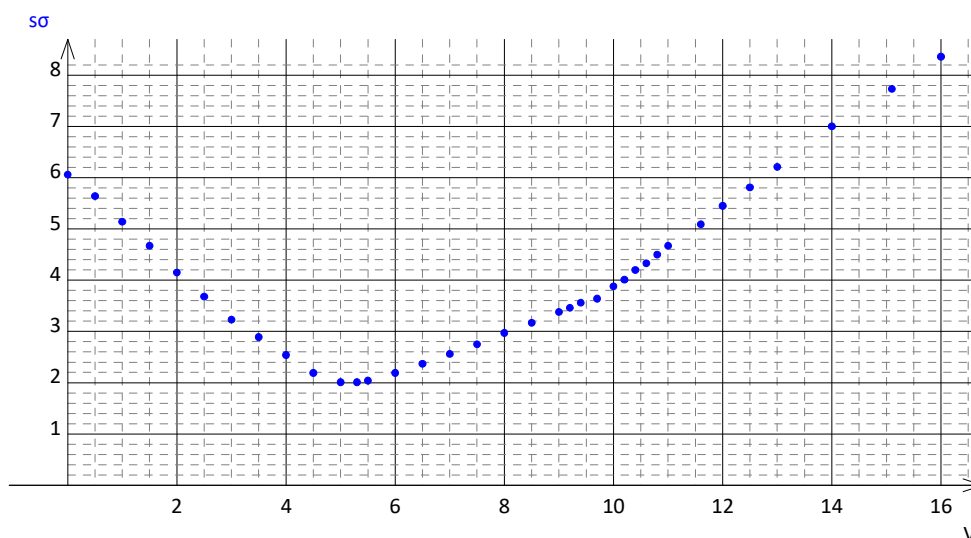


Remarque : idéalement , après chaque ajout de solution titrante il faudrait agiter pour homogénéiser mais stopper l'agitation lors du relevé de la valeur de la conductivité .

Incertitudes :

matériel	Pipette jaugée 25 mL AS	Eprouvette graduée B	Burette graduée B
Incertitude	$\pm 0,03$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

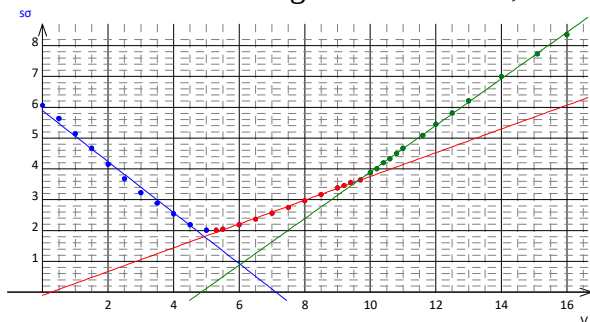
Courbe obtenue :



Titration de 25,0 mM de solution S_{Ox} + 75,0 mL d'eau distillée par une solution de soude de concentration $C = 0,51 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Q2. Interprétation de la courbe .

La courbe est constituée de 3 segments de droite ; on observe 2 points anguleux :



Modélisation
Regressi

V1 = 4,94 mL

V2 = 9,61 mL

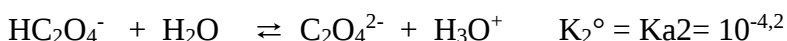
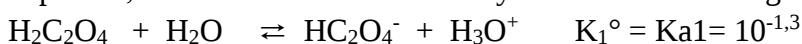
Cette allure peut paraître surprenante , et particulièrement la forte décroissance observée dans la première partie qui laisse à penser que la solution initiale d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,non ionique, contiendrait des ions fortement conducteurs**il faut alors s'interroger sur la composition de la solution initiale** .

Composition de la solution d'acide oxalique : on adopte la démarche classique

①Bilan des espèces effectivement introduites : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (diacide) + H_2O

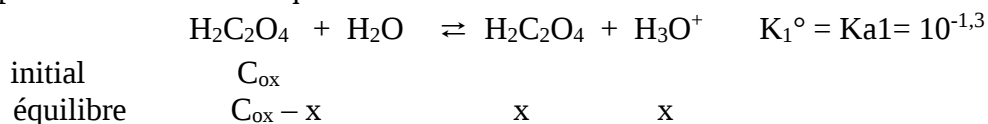
②Recherche de la RP (modélisation des phénomènes à l'aide d'une réaction) ; cette réaction est liée aux propriétés chimiques des espèces , c'est-à-dire ici aux propriétés acides .

A priori , les deux réactions de solvolysé acide sont envisageables :



.....Dans un premier temps , on fait l'hypothèse que la deuxième réaction est négligeable devant la première de façon à se ramener à un problème simple d'un système à 1 réaction .

③On raisonne en ne considérant que la réaction retenue comme RP : bilan de matière à l'équilibre , équation vérifiée par l'avancement à l'équilibre



L'avancement x vérifie l'équation $K_{a1} = \frac{x^2}{C_{\text{ox}} - x}$ (avec abus d'écriture ...sans C°)

Compte tenu de la valeur de K_{a1} (acidité plutôt forte) , on s'attend à ce que x ne soit pas négligeable devant C_{Ox} .

Exemples

C_{Ox}	1 molL^{-1}	$0,5 \text{ mol}^{-1}$	0,1
x	0,200	0,135	0,050
pH = - log (x)	0,70	0,87	1,3

Pour les valeurs de pH affichées , on peut raisonnablement négliger les ions oxalate , ce qui permet de valider l'approximation .

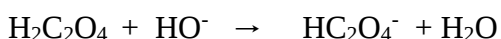
Conclusion : la première acidité de l'acide oxalique étant plutôt forte , la solution initiale contient des ions oxonium H_3O^+ en quantité non négligeable .



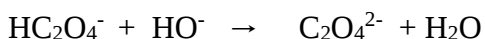
Ainsi on peut interpréter la forte conductivité observée pour la solution initiale et sa forte décroissance lors de l'addition de soude .

Réactions se produisant lors de l'addition de la solution de soude :

$$K^\circ = 1/K_e = 10^{14}$$



$$K^\circ = K_{a1}/K_e = 10^{14-1,3} = 10^{12,7}$$



$$K^\circ = K_{a1}/K_e = 10^{14-4,2} = 10^{9,8}$$

La question suivante à se poser est celle de réactions simultanées ou pas puis de l'ordre dans lequel ces réactions se produisent ...

A ce niveau , on utilise la courbe expérimentale qui ne présente que 2 équivalences .

Si les 3 réactions se produisaient successivement on devrait observer 3 équivalences . Aussi , en considérant aussi les valeurs des K° , on peut proposer l'interprétation suivante :

Pour $0 < V < V_1$: réactions (1) et (2) simultanées

Pour $V_1 < V < V_2$: réaction (3)

Expression des relations aux équivalences :

$$n(\text{OH})_{0 \rightarrow V_1} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{Sox}} + n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{Sox}} \quad \text{soit} \quad C_{\text{NaOH}} V_1 = (C_{\text{Ox}} - x + x) V_{\text{Ox}} \quad \text{ou} \quad C_{\text{NaOH}} V_1 = C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}}$$

$$n(\text{OH})_{V_1 \rightarrow V_2} = n(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \quad \text{soit} \quad C_{\text{NaOH}} (V_2 - V_1) = C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}}$$

**A. N. $C_{\text{NaOH}} = 0,51 \text{ molL}^{-1}$ $C_{\text{Ox}} = 0,0999 \text{ molL}^{-1}$ à partir de V_1 ,
 $C_{\text{Ox}} = 0,0950 \text{ molL}^{-1}$ à partir de $V_2 - V_1$**

Remarque concernant l'évolution de la conductivité

$$\text{On a } \lambda^\circ(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 74,2 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 40,2 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Pour } V_1 < V < V_2 : \sigma = \lambda^\circ(\text{HC}_2\text{O}_4^-) [(\text{HC}_2\text{O}_4^-)] + \lambda^\circ(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) [(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})] + \lambda^\circ(\text{Na}^+) [\text{Na}^+]$$

$$\sigma = \lambda^\circ_{\text{HCO}_4} \frac{C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}} - C(V - V_1)}{V_{\text{ini}} + V} + \lambda^\circ_{\text{CO}_4} \frac{C(V - V_1)}{V_{\text{ini}} + V} + \lambda^\circ_{\text{Na}} \frac{CV}{V_{\text{ini}} + V}$$

$$V_{\text{ini}} = V_{\text{Ox}} + V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL} : \text{on peut négliger la dilution } V_{\text{ini}} + V \approx V_{\text{ini}}$$

$$\sigma = \lambda^\circ_{\text{HCO}_4} \frac{C_{\text{Ox}} V_{\text{Ox}} - C(V - V_1)}{V_{\text{ini}}} + \lambda^\circ_{\text{CO}_4} \frac{C(V - V_1)}{V_{\text{ini}}} + \lambda^\circ_{\text{Na}} \frac{CV}{V_{\text{ini}}} = \text{cte} + \frac{V}{V_{\text{ini}}} (\lambda^\circ_{\text{CO}_4} + \lambda^\circ_{\text{Na}} - \lambda^\circ_{\text{HCO}_4}) C$$

>0 : en accord avec fonction croissante

Calcul d'incertitude selon la méthode de Monte-Carlo

C_{Ox} est une fonction composée des grandeurs C , V_{Ox} et V_1

$$C_{\text{Ox}} = C \frac{V_1}{V_{\text{Ox}}}$$

Il faut s'interroger sur les incertitudes des grandeurs C , V_1 et V_{Ox}

Pour C , on considère un profil rectangulaire avec une demi étendue 0,01

Pour V_{Ox} , l'erreur est liée à la pipette jaugée que l'on a utilisé pour prélever la solution : on considère un profil rectangulaire avec une demi étendue 0,03 .

Pour V_1 (volume équivalent déterminé sur la courbe) , il est moins aisé de déterminer son incertitude ...

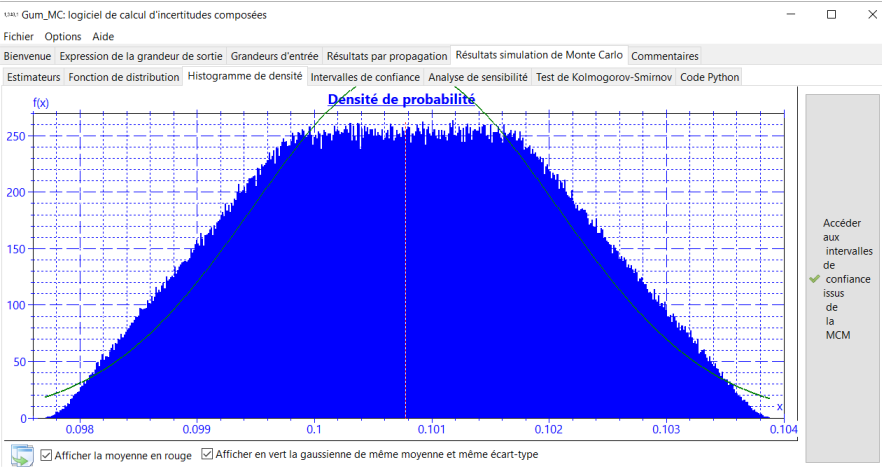
Les valeurs portées sur la courbes étant lues , on peut considérer au moins les incertitudes liées à la précision de la burette (+ 0,1) et aux erreurs de lecture , c'est-à-dire à une demi division : 0,05 mL . On garde un profil rectangulaire .

Résultats GUM_MC :

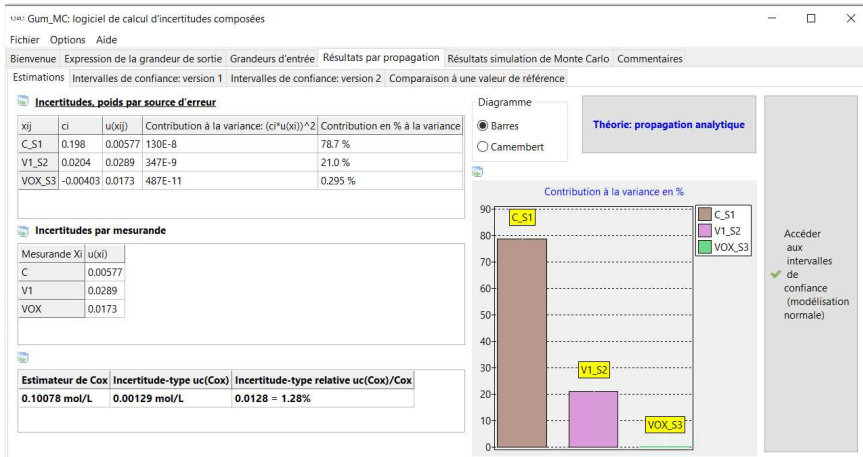


Méthode Monte Carlo

Estimateur (moyenne)	0.101 mol/L
Ecart-type expérimental	0.00129 mol/L
Minimum	0.09771 mol/L
Maximum	0.1039 mol/L
Médiane	0.1008 mol/L
Coefficient de dissymétrie (skewness)	0.00858
Excès d'aplatissement (kurtosis normalisée)	-0.799

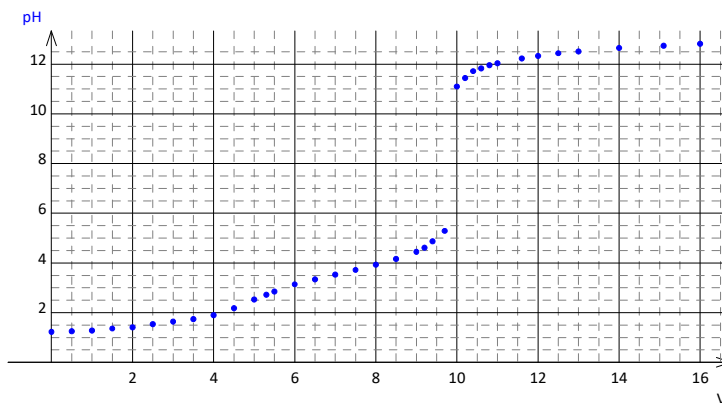


Incertitude composée



On notera que la source d’erreur principale est liée à la concentration de la solution titrante .

Q4. Lors du test , la mesure du pH a été mesurée simultanément à celle de la conductivité ; la courbe obtenue est représentée ci-dessous :



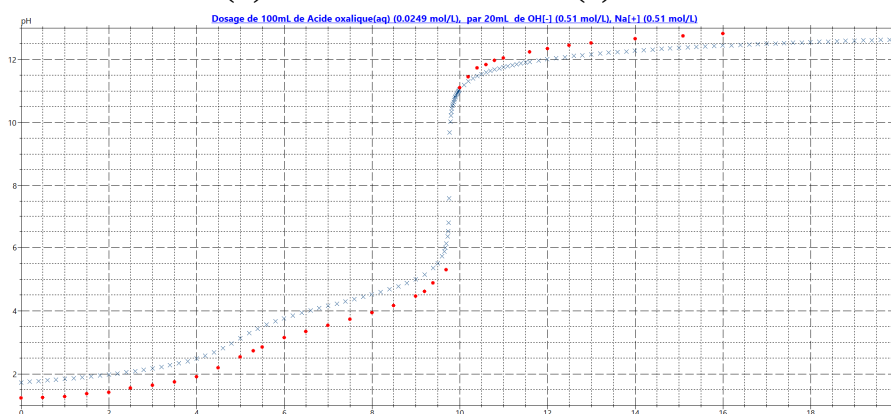
On retrouve deux équivalences : la deuxième pouvant être déterminée plus précisément que la première . La méthode de la dérivée seconde permet de déterminer : $V_1 = 4,98 \text{ mL}$ $V_2 = 9,8 \text{ mL}$;

On notera

- Le début de courbe **sans point d'inflexion** , caractéristique du titrage d'une **acidité forte**.
- Pour $V = V_1 / 2$, on n'a pas $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$, ce qui confirme cette forte acidité
- Pour $V = V_1$, $\text{pH} = 2,5$: on est bien dans le domaine de prédominance de HC_2O_4^- , ce qui confirme que les 2 réactions 1 et 2 se sont produites .

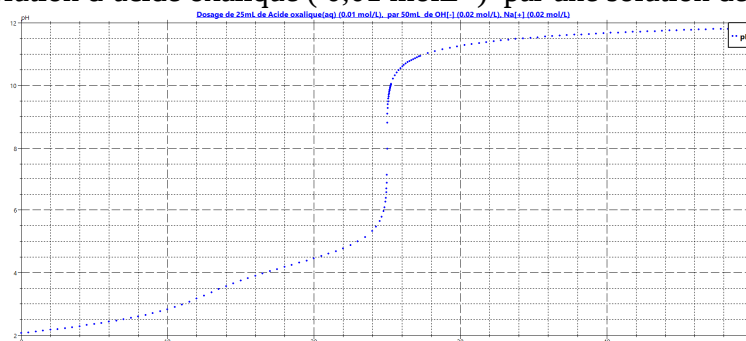
► A noter : on observe bien 2 sauts de pH alors que $\Delta \text{pK}_a = 4,2 - 1,3 = 2,9 < 4$ d'où les commentaires sur vos copies concernant l'utilisation trop catégorique de cet argument pur justifier du dosage simultané ou pas de deux acidités ...

Superposition de la courbe obtenue (•) et de la courbe simulée (x)



Cependant , si on diminue la concentration de l'acide oxalique , le premier saut est plus difficilement repérable :

Titration de 25 ,0 ml de solution d'acide oxalique ($0,01 \text{ mol/L}^{-1}$) par une solution de soude $0,02 \text{ mol/L}^{-1}$



Deuxième partie : détermination des concentrations C_1 et C_2

Q5. Prévision du volume pour doser toutes les acidités

► *Savoir interpréter les informations fournies*

■ H_2SO_4 : première acidité forte et deuxième acidité caractérisée par $pK_a = 1,9$: l'espèce H_2SO_4 ne peut pas exister en solution aqueuse, une solution d'acide sulfurique à la concentration C_1 est une solution de H_3O^+ et de HSO_4^- , les deux à la concentration C_1 .

Attention à ne pas oublier H_3O^+ erreur souvent rencontrée dans vos compte-rendus

■ diacide et tous les pK_a inférieurs à 14: lors de l'ajout de la solution de soude, les deux acidités peuvent être dosées.

Lors de l'introduction de la solution de soude on peut envisager les 4 réactions :

	Réaction	K°
(R1)	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$	$K_1^\circ = 10^{14}$
(R2)	$HSO_4^- + HO^- \rightarrow SO_4^{2-}$	$K_2^\circ = 10^{14-1,9} = 10^{12,1}$
(R3)	$H_2C_2O_4 + HO^- \rightarrow HC_2O_4^- + H_2O$	$K_3^\circ = 10^{14-1,2} = 10^{12,8}$
(R4)	$HC_2O_4^- + HO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + H_2O$	$K_4^\circ = 10^{14-4,2} = 10^{9,8}$

Les valeurs de toutes les constantes d'équilibre montrent que toutes les réactions peuvent servir de support à un dosage, autrement dit toutes les acidités peuvent être dosées.

Alors la quantité de soude à verser pour doser **toutes** les acidités vérifie :

$$n(HO^-) = 2 n(H_2SO_4) + 2 n(H_2C_2O_4) \quad \text{soit} \quad CV = (2C_1 + 2C_2)V_0$$

Compte tenu des indications sur les concentrations $V = (2 \cdot 1 + 2 \cdot 0,5) / 0,25 = 12 V_0$!!!!

Pour un volume dosé de 10 mL, il faudrait verser 120 mL ...

La conclusion de ce premier calcul est qu'il est nécessaire de procéder à une dilution de la solution S_0 avant de la titrer.

On notera que pour répondre à cette question il n'est pas nécessaire de connaître l'ordre dans lequel les 4 réactions se produisent.

Expérience :

1^{ère} étape : dilution de la solution S_0

.....capacité exigible **dilution $\Rightarrow$ fiole et pipettes jaugées**

Choix du facteur de dilution : 1/ 10

Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée, on introduit 10,0 mL de la solution S_0 prélevés à l'aide d'une pipette jaugée. On complète jusqu'au 2/3 avec de l'eau distillée et on agite le mélange afin de bien homogénéiser.

Enfin, on ajuste le niveau du liquide au trait de jauge de la pipette à l'aide d'une pipette Pasteur.



2^{ème} étape : titrage de la solution diluée

■ Volume d'échantillon dosé : **imposé par la pipette jaugée fournie : $V_0 = 20$ mL**

(remarque : le volume nécessaire pour doser toutes les acidités est $20 \cdot 0,1 \cdot (2C_1 + 2C_2) / 0,5 = 12 \text{ mL}$)

■ Dosage suivi par pH-métrie :

Electrode de verre utilisée : électrode de verre combinée

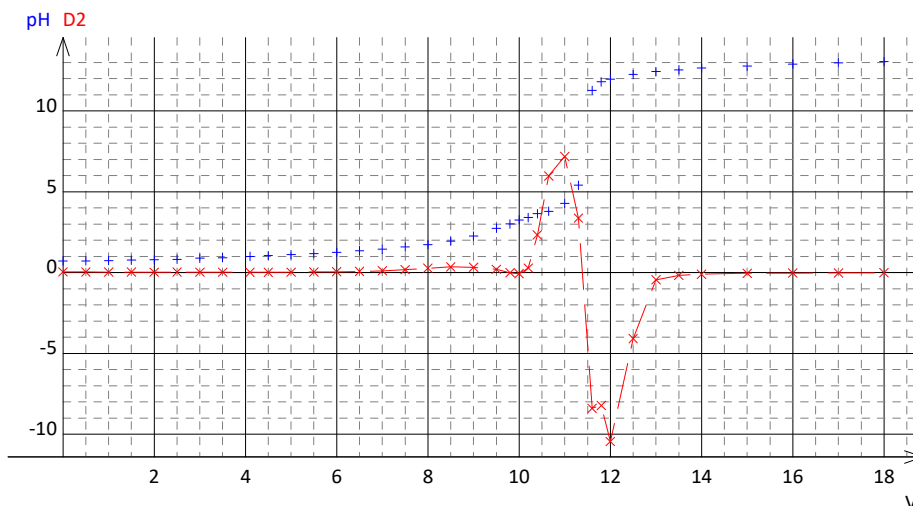
S'assurer que l'électrode de verre est bien immergée : ajout éventuel d'eau .

- Préciser les conditions réelles du dosage sur le compte rendu .

Volume d'échantillon dosé : $V_0 = 20 \text{ mL} + 30 \text{ mL}$ d'eau distillée prélevés à l'aide d'une éprouvette graduée .

- Concentration de la solution de soude titrante : $C = 0,51 \pm 0,01 \text{ molL}^{-1}$

- Courbe obtenue :

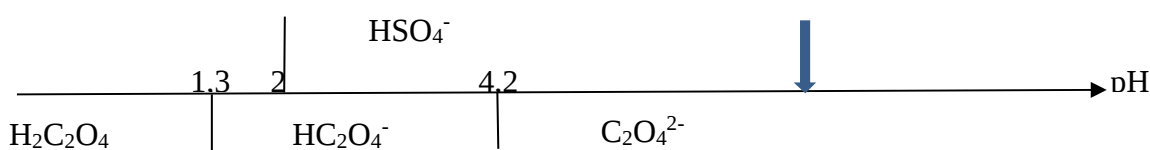


Exploitation :

1 seul saut de pH (1 seule équivalence) exploitable .

Le volume équivalent est déterminé par la méthode de la dérivée seconde : $V_e = 11,4 \text{ mL}$

Pour cette équivalence , on lit $\text{pH} = 8,0$: par conséquent on se trouve dans le domaine de prédominance de HSO_4^- et de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Ainsi on confirme que les 4 acidités ont été dosées .



La relation à l'équivalence s'écrit : $n(\text{OH})_{0 \rightarrow V_e} = 0,1 * (2C_1 + 2C_2) V_0$

A.N.

$$C_1 + C_2 = 1,45 \text{ molL}^{-1}$$

Conclusion : Ne pouvant déterminer précisément que le volume V , on ne peut déterminer que $C_1 + C_2$. Cette expérience ne permet pas de déterminer C_1 et C_2 .

Q6. titrage de l'acide oxalique seul .

►Il s'agissait ici de s'interroger sur les critères permettant de choisir une réaction support de titrage : réaction quantitative et instantanée + détection facile de l'équivalence ou fin de réaction ...

Conformement aux données ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un réducteur . On envisage alors un dosage redox au cours duquel il sera oxydé .

Le premier critère pour le choix de la solution titrante est que la réaction support du dosage doit être **quantitative** ; ici ce doit être une solution d'oxydant dont le potentiel standard doit être supérieur à celui du couple $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, soit $E^\circ > -0,49 \text{ V}$

Le deuxième critère pour le choix de la solution titrante est que **l'équivalence puisse être déterminée facilement et précisément** .

Un solution de permanganate de potassium , fortement colorée en violet répond à ces deux critères .
L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette .

Il existe un autre critère : la réaction de dosage doit être **instantanée** , ce qui n'est pas le cas ici à température ambiante d'où le protocole fourni impliquant de l'eau bouillie .

Réalisation du dosage et détermination de C_2 **Résultats expérimentaux**

Protocole :

Remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium

Prélever 10,0 mL de la solution S préparée par dilution à partir de la solution S_0

Y ajouter une cinquantaine de mL d'eau bouillie encore chaude

Y ajouter 5 mL de solution d'acide sulfurique à 1 molL^{-1}

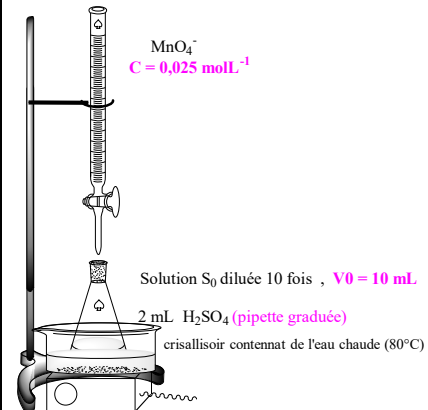
Réaliser immédiatement le dosage colorimétrique .

(Si la solution ne se décolore pas après ajouts de quelques mL de solution de permanganate de potassium, ajouter quelques cristaux de chlorure de manganèse II.)

Tout titrage colorimétrique doit être réalisé au moins 2 fois

Une fois assez rapidement pour repérer approximativement le volume de changement de couleur .

Une deuxième fois en resserrant les points autour de la zone précédente de façon à déterminer le volume équivalent à la goutte près .

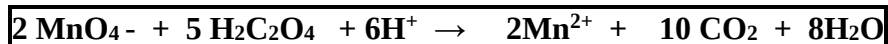
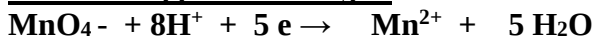
	Pour $V_0 = 10 \text{ mL}$ $V_e = 8,1 \text{ mL} \quad V_e = 8,0 \text{ mL}$ Ne pas oublier de fixer l'erlenmeyer
--	---

Résultats : le 29 septembre , 2 dosages ont été envisagés pratiquement par tous les binômes

22 Sept	8,0 mL	8,5 mL	8,1 mL	8,0 mL	9,1 mL	8,3 mL	8,0 mL	?
29 Sept	8,2 mL	7,8 et 7,7 mL	8,1 et 8,1 mL	8,4 et 8,2 mL	8,5 et 8,6 mL	8,5 et 8 2 mL	7,6 mL	? Non trouvé sur le CR

Exploitation des résultats expérimentaux

L'équation bilan de la réaction support du dosage et la relation à l'équivalence qui en découle doivent nécessairement figurer sur le compte rendu

Réaction support du dosage :

Relation à l'équivalence $\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{0 \rightarrow V_e}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_0}{5}$ soit $\frac{C_{\text{Mn}} V_e}{2} = \frac{(C_2/10) V_0}{5}$

A.N. $V_e = 8,1 \text{ mL}$ $C_2 = 0,50 \text{ molL}^{-1}$ et on en déduit $C_1 = 0,95 \text{ molL}^{-1}$

Calcul d'incertitude composée : lister les sources d'erreur

Q8. Titration de l'acide sulfurique seul

Les ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} peuvent former un précipité : le dosage de l'acide sulfurique seul consiste à doser les ions sulfate par précipitation. On peut alors proposer comme réaction support du titrage

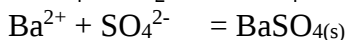
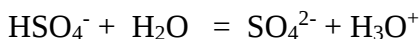


La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{Ba}^{2+})_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{SO}_4^{2-})_0$ soit $C_{\text{Ba}} V_e = C_1 V_0$

Estimation du volume équivalent : pour $C_{\text{Ba}} = 0,1 \text{ molL}^{-1}$, $V_e = 0,095 \times 10 / 0,1 = 9,5 \text{ mL}$

Reste à déterminer la méthode de suivi du titrage : on observe une variation de la quantité d'ions : la **conductimétrie** est adaptée.

Cependant, la solution initiale d'acide sulfurique ne contient pas majoritairement les ions sulfate. Aussi on peut aussi proposer comme réaction support du dosage



.....les résultats expérimentaux permettront de choisir la réaction support du dosage ...

Réalisation du dosage :

► Sel utilisé : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M = 244,28 \text{ g mol}^{-1}$ Pureté : 99,5 % ; solide cristallin blanc

► Préparation de 50 mL de la solution de concentration $C = 0,1 \text{ molL}^{-1}$

Calcul de la masse à peser $m = 0,1 \times 50 \cdot 10^{-3} \times 244,28 / 0,995 = 1,2275 \text{ g}$

Masse réellement pesée : $m = 1,2250 \text{ g}$

► Echantillon : $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S_0 (pipette jaugée) + 25 mL d'eau distillée (éprouvette graduée)

Conductimètre
Etalonné



Ici il n'est pas nécessaire d'étalonner car seul la valeur du V_e présente un intérêt .

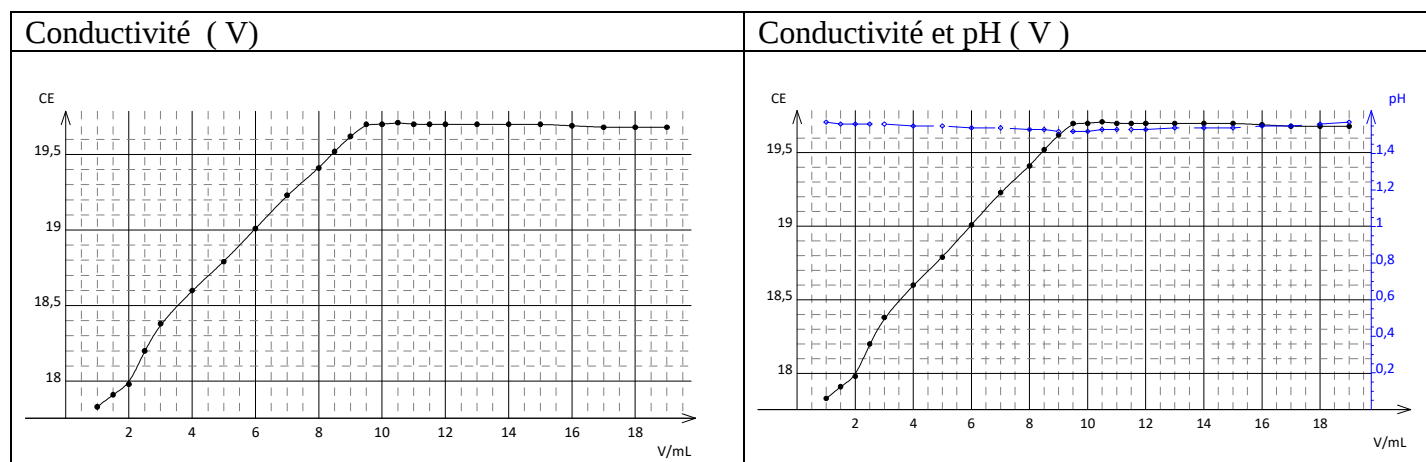
Pour les précautions expérimentales du dosage , se reporter au début de ce document.

Burette graduée de 25 mL

Le précipité blanc de BaSO_4 est apparu des les premières gouttes versées ($V < 1 \text{ mL}$)

Le pH est resté pratiquement constant lors du dosage , avec une valeur de 1,5

Courbes obtenues :



La forte croissance de la conductivité est en faveur de la deuxième réaction de dosage proposée ...