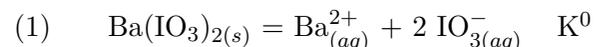


**TP n°11 : Détermination d'une constante d'équilibre**

**But** :  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$  est un constituant physico-chimique solide qui se dissout dans l'eau selon la réaction d'équation-bilan :



Cette équation conduit à un équilibre chimique de constante d'équilibre  $K^0$ . On se propose de déterminer la valeur de  $K^0$  de deux façons différentes.

*Chaque élève rédigera un compte-rendu pendant la séance.*

## 1 Détermination de $K^0$ par conductimétrie

### 1.1 Manipulation

- Remplir la pissette d'eau distillée et n'utiliser que cette eau dans tout ce qui suit.
- Peser environ 100 mg de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$  (attention, c'est une très petite quantité, qui correspond à la pointe d'une spatule) et les dissoudre dans environ 120 mL d'eau distillée en laissant agiter pendant 5 minutes.
- Durant cette phase d'attente, préparer le conductimètre : introduire la cellule de conductimétrie dans une solution étalon de KCl à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Relever la température de la solution et se reporter à la notice du conductimètre pour l'étalonner avec cette solution (vous afficherez directement la conductivité  $\sigma$  de KCl dans la fenêtre de lecture de l'appareil).
- Mesurer la conductivité  $\sigma_{sol}$  de la solution contenant  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ . Mesurer de même la conductivité  $\sigma_e$  d'une solution d'eau distillée pure.

### 1.2 Exploitation

On rappelle que la conductivité d'une solution aqueuse suffisamment diluée contenant plusieurs types d'ions  $A_i$  à la concentration  $C_i$  s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0(A_i) C_i |z_i|$$

où  $\lambda_i^0$  est la conductivité ionique molaire limite des ions de type  $A_i$  et  $z_i$  leur nombre de charges élémentaires.

Déduire des mesures précédentes la conductivité  $\sigma$  due uniquement aux ions  $\text{Ba}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{IO}_{3(aq)}^-$ . Établir la relation existant entre l'avancement volumique final  $x_F = \xi_F/V$  de la réaction (1) et  $\sigma$ , en introduisant les conductivités ioniques molaires limites  $\lambda^0(\text{Ba}^{2+})$  et  $\lambda^0(\text{IO}_3^-)$ .

Données à  $25^\circ\text{C}$  :  $\lambda^0(\text{Ba}^{2+}) = 6,36 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda^0(\text{IO}_3^-) = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

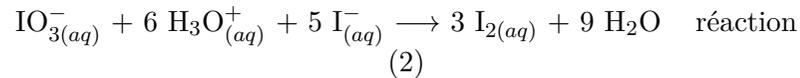
En déduire l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre  $K^0$  (attention aux unités!).

## 2 Détermination de $K^0$ par dosage des ions $\text{IO}_3^-$

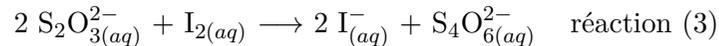
### 2.1 Principe

On peut déterminer l'avancement volumique final  $x_F$  de la réaction de dissolution de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$  en déterminant la concentration des ions  $\text{IO}_{3(aq)}^-$  grâce à un dosage rédox.

- Les ions iodate  $\text{IO}_3^-$  sont tout d'abord réduit en di-iode  $\text{I}_2$  à l'aide de chlorure de potassium ( $\text{K}^+$  ;  $\text{I}^-$ ) en excès, selon la réaction d'oxydoréduction totale ci dessous, effectuée en milieu acide :



- Le di-iode ainsi formé est dosé par une solution étalon de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+$  ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), selon la réaction d'oxydoréduction totale elle aussi :

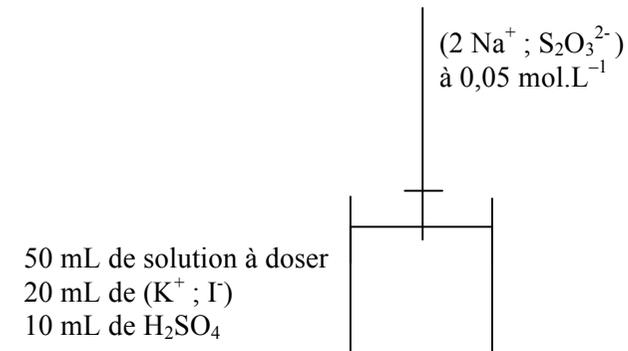


La solution est initialement jaune-marron clair en raison de la présence du di-iode. La fin du dosage est indiquée par la décoloration totale de la solution. Si des difficultés se présentent pour apprécier la décoloration, on peut ajouter un peu de thiodène, ce qui donne une coloration bleue tant qu'il reste du di-iode (cela n'est toutefois pas toujours nécessaire).

## 2.2 Manipulation

- Filtrer à l'aide d'un Büchner la solution contenant  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  et ses ions. Vous devez recueillir une solution limpide (filtrat) ne contenant que les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{IO}_3^-$ , avec une concentration correspondant à l'avancement volumique  $x_F$  à l'équilibre chimique de la réaction de dissolution (1).
- Prélever 50 mL de cette solution et les introduire dans un bécher avec 20 mL de ( $\text{K}^+$  ;  $\text{I}^-$ ) à  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Noter la couleur du mélange obtenu.

- Doser ce mélange à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Vous pourrez faire une première détermination rapide, puis un second dosage à la goutte près mais on peut aussi ne faire qu'un seul dosage si on opère lentement.



## 2.3 Exploitation

Soit  $V_2$  le volume de thiosulfate nécessaire. Déterminer le nombre de moles  $n_{\text{I}_2}$  de di-iode formées par la première réaction. En déduire la concentration en ions iodates dans le filtrat :  $[\text{IO}_3^-] = ?$

Quelle est alors la valeur de la constante d'équilibre  $K^0$  ?