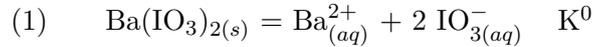


TP n°12 - Détermination d'une constante d'équilibre

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 $K^0 = K_s$ (produit de solubilité). On se propose de déterminer la valeur de K^0 et $\Delta_r G^0$ de deux façons différentes.

Chaque élève rédigera un compte-rendu pendant la séance.

I Détermination de K^0 par conductimétrie

I.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 (unité en S.cm^{-1}).
- Mesurer la conductivité σ_{sol} de la solution contenant $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$. Mesurer de même la conductivité σ_e d'une solution d'eau distillée pure.

I.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 λ_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 σ 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 σ , en introduisant les conductivités ioniques molaires limites $\lambda^0(\text{Ba}^{2+})$ et $\lambda^0(\text{IO}_3^-)$.

Données à 25°C : $\lambda^0(\text{Ba}^{2+}) = 6,36.10 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda^0(\text{IO}_3^-) = 4,05.10 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre K^0 (**attention aux unités!**), puis de $\Delta_r G^0$.

II Détermination de K^0 par dosage des ions IO_3^-

II.1 Principe

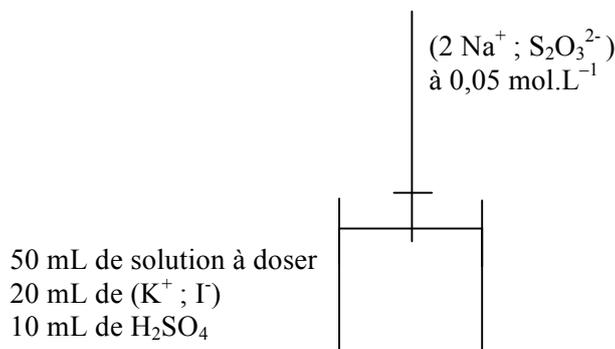
On peut déterminer l'avancement volumique final x_F de la réaction de dissolution de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ en déterminant la concentration des ions IO_3^- grâce à un dosage rédox.

- Les ions iodate IO_3^- sont tout d'abord réduits en di-iodure $\text{I}_2(aq)$ à l'aide de iodure de potassium ($\text{K}^+; \text{I}^-$) par une réaction qu'on supposera totale.
- Le di-iodure ainsi formé est dosé par une solution étalon de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) par une seconde réaction supposée totale.

La solution est initialement jaune-marron clair en raison de la présence du di-iodure. 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 (ou empoids d'amidon), ce qui donne une coloration bleue tant qu'il reste du di-iodure (cela n'est toutefois pas toujours nécessaire).

II.2 Manipulation

- À l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre, filtrer la solution contenant $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ et ses ions. Vous devez recueillir une solution limpide (filtrat) ne contenant que les ions Ba^{2+} et IO_3^- , avec une concentration C_0 correspondant à l'avancement volumique x_F à l'équilibre chimique de la réaction de dissolution (1).
- Prélever $V_0 = 50 \text{ mL}$ de cette solution et les introduire dans un bécher avec 20 mL de ($\text{K}^+; \text{I}^-$) à $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de H_2SO_4 à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Noter la couleur du mélange obtenu.
- Doser ce mélange à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ne fera qu'un seul dosage à la goutte près en opérant lentement.



II.3 Exploitation

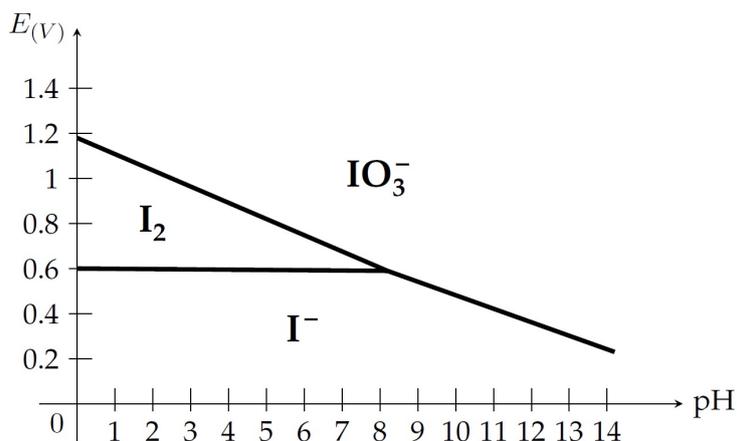
Soit $V_{2,eq}$ le volume de thiosulfate nécessaire. En déduire la concentration en ions iodates dans le filtrat puis la constante d'équilibre K^0 et $\Delta_r G^0$.

III Complément : vérification de la saturation de la solution initiale

Vérifier par le calcul qu'introduire 100 mg de précipité de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ permet bien de saturer la solution de 120 mL d'eau distillée. On donne : $M_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)} = 487,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vérifier également que les ions iodures et l'acide sulfurique ont bien été ajoutés en excès.

IV Annexe : Diagramme EpH de l'iode ($c_t = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$)



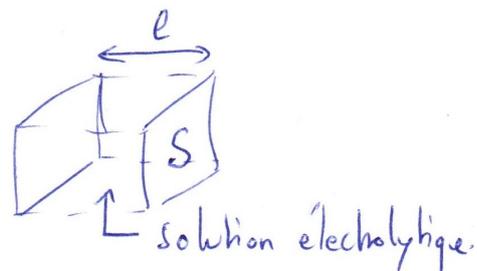
V Complément : conductimétrie

* Grandeur mesurée :

Conductance
(Ω^{-1} ou S)
Siemens

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}$$

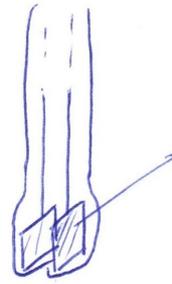
résistance (Ω) / conductivité ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ou S.m^{-1})



cf calcul pour un barreau parcouru par un courant uniforme I .

* Appareil de mesure

Conductimètre (\approx ohmmètre)
 [impose un courant très faible (μA) et mesure la ddp, au l'inverse]
 \rightarrow régime alternatif ($\approx 100 Hz$)
 par ne pas "polariser" les électrodes c'est à dire pour ne pas accumuler toutes les charges au voisinage des électrodes]



électrodes recouvertes de "noir de platine" pour augmenter la surface d'échange entre les ions

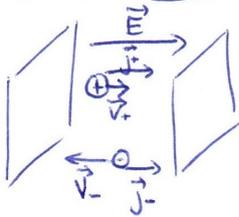
S et l fixés. K constante de cellule (en m)

Mesure: $G_{\text{affiche}} = K G = \left(\frac{K S}{l} \right) \gamma$

paramètre réglable lors de l'étalonnage de telle façon que $\frac{K S}{l} = 1$

\Rightarrow on mesure la conductivité γ

* Expression de la conductivité d'une solution électrolytique



anions et cations contribuent de la même façon au courant, or $|j_+| \neq |j_-|$

$$\Rightarrow \gamma = \sum_i \gamma_i^{\oplus} + \gamma_i^{\ominus}$$

\leftarrow cations \leftarrow anions \leftarrow conductivité ionique

$$= \sum_i \lambda_i |z_i| [x_i] \Rightarrow \text{concentration en mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Finalemnt

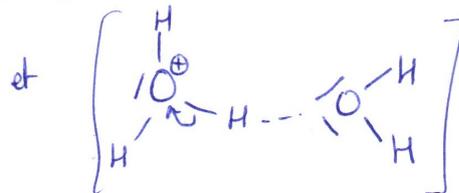
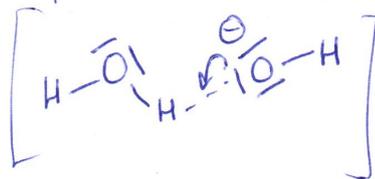
$$\gamma \approx \sum_i \lambda_i^0 |z_i| [x_i]$$

\leftarrow nombre de charges élémentaires
 \leftarrow conductivité ionique molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 \leftarrow conductivité ionique limite molaire (à dilution infinie interactions négligeables)

Rq: λ_i^0 en général en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

\leftarrow augmente avec la charge

\leftarrow inhabituellement grand pour HO^- et H_3O^+ à cause de la présence de liaisons hydrogène dans l'eau.



VI Questions préliminaires

VI.1 Détermination de K^0 par conductimétrie

1. Écrire la réaction de dissolution du solide $Ba(IO_3)_{2,(s)}$, faire un tableau d'avancement en faisant intervenir la solubilité s , et en déduire l'expression du K_s en fonction de s .
2. Donner l'expression de la conductivité σ d'une solution aqueuse saturée en $Ba(IO_3)_{2,(s)}$.
3. Déterminer l'unité de C_i sachant que la conductivité σ s'exprime en $S.m^{-1}$ et les conductivités ioniques molaires λ_i^0 en $S.m^2.mol.^{-1}$.

VI.2 Détermination de K^0 par dosage des ions IO_3^-

Donnée des potentiels standard :

$$E^0(IO_3^-/I_2) = 1,20V, E^0(I_2/I^-) = 0,62V, E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08V.$$

1. Écrire la réaction d'oxydo-réduction des ions IO_3^- avec les ions iodures I^- . On précisera les nombres d'oxydation de l'iode dans chacune des espèces, et on en déduira quelle espèce est réduite/oxydée. Justifier pourquoi on se place en milieu acide et pourquoi les ions iodures sont introduits en excès.
2. Quelle verrerie doit-elle être utilisée pour le prélèvement de :
 - 50 mL de la solution filtrée ?
 - 20 mL de $(K^+; I^-)$?
 - 10 mL de H_2SO_4 ?
3. Déterminer la relation liant C_0 , V_0 , C_2 et $V_{2,eq}$.
4. Exprimer K_s en fonction de C_0 .