

TPO: Phénomènes de précipitation étudiés par conductimétrie et pH-métrie

Partie A:

- ① le précipité obtenu à l'issue du 3^{ème} point est $PbSO_4(s)$. Pour obtenir une solution saturée de sulfate de plomb, il faut dissoudre $PbSO_4(s)$ dans l'eau permittée. Maintenir sous agitation quelques instants et vérifier que il reste du solide en excès.
- ② L'eau permittée contient des ions et si l'on souhaite s'affranchir de leur conductivité, il convient d'utiliser la même eau pendant toutes les mesures.
- ③ On doit laver abondamment le solide pour le débarrasser des traces de Na^+ et NO_3^- introduits initialement avec Pb^{2+} et SO_4^{2-} .

$$\sigma_{sol} = K_{cell} \cdot G_{sol} \quad \sigma_e = K_{cell} \cdot G_e$$

$$\sigma = \sigma_{sol} - \sigma_e = K_{cell} (G_{sol} - G_e)$$

$$\sigma = 2 \cdot \lambda^{\circ}(1/2 Pb^{2+}) \cdot [Pb^{2+}] + 2 \lambda^{\circ}(1/2 SO_4^{2-}) \cdot [SO_4^{2-}]$$

$$\text{⑥ Solubilité du sulfate de plomb notée } \Delta : \Delta = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$\text{Produit de solubilité du sulfate de plomb: } K_s = \frac{\Delta^2}{(c^{\circ})^2}$$

$$\text{or: } \sigma = 2 \cdot \Delta \cdot [\lambda^{\circ}(1/2 Pb^{2+}) + \lambda^{\circ}(1/2 SO_4^{2-})]$$

$$\Rightarrow K_{cell} (G_{sol} - G_e) = 2 \Delta [\lambda^{\circ}(1/2 Pb^{2+}) + \lambda^{\circ}(1/2 SO_4^{2-})]$$

$$\text{Donc } K_s = \left(\frac{K_{cell} (G_{sol} - G_e)}{2(c^{\circ}) [\lambda^{\circ}(1/2 Pb^{2+}) + \lambda^{\circ}(1/2 SO_4^{2-})]} \right)^2$$

Partie B:

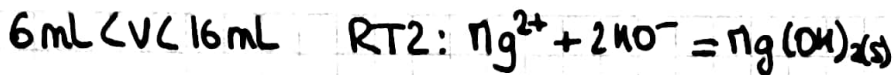
- ⑦ Si le volume de solution dans la bécher varie de manière significative au cours du titrage, la courbe $G = f(V)$ ne sera pas constituée de portions de droite. D'où l'intérêt de tracer la conductance corrigée G_{cor} dans ce cas-là.

Dans la manipulation décrite, un grand volume d'eau a été ajouté donc ce n'est pas nécessaire de tracer $G_{cor} = f(V)$

$$\text{⑧ } 0 \text{ ml} < V < 6 \text{ ml} \quad RT1: H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$$

pH initialement acide car solution d'acide fort
à $V = 6 \text{ ml}$ (équivalence), solution d'eau pure \Rightarrow $pH = 7$.

Les quantités de matière en H_3O^+ diminue et restent constantes pour les autres ions; $\lambda_{H_3O^+}^{\circ} \gg \lambda_{Na^+}^{\circ}$ augmente donc σ diminue.



avant l'équivalence? la pH évolue peu car HO^- est consommé par Mg^{2+}
 après l'équivalence? HO^- s'accumule \Rightarrow pH augmente

avant l'équivalence 2, la quantité d'ions Mg^{2+} diminue et les Na^+ augmente
 autres quantités de matière en ions restent constantes; $22^\circ (1/2 Mg^{2+}) > 2^\circ (Na^+)$
 donc σ diminue.

après l'équivalence 2, Na^+ , HO^- s'accumule donc σ augmente.

9° Pour la première équivalence, utilisation possible du suivi conductimétrique (absence de perte bien visible) ou pHmétrique (utilisation de la dérivée) $\Rightarrow V_{e1} = 6 \text{ mL}$
 Pour la deuxième équivalence, le saut de pH est trop faible utilisation du suivi conductimétrique $\Rightarrow V_{e2} = 16 \text{ mL}$.

10° à la première équivalence, $n(HO^-)_{versé} = n(H_3O^+)_{initialement introduit}$
 d'où $C_2 V_0 = C_B V_{e1} \Leftrightarrow C_2 = \frac{C_B V_{e1}}{V_0}$ AN: $C_2 = 0,024 \text{ mol L}^{-1}$

à la deuxième équivalence, $\frac{1}{2} n(HO^-)_{versé} \text{ entre } V_{e1} \text{ et } V_{e2} = n(Mg^{2+})_{initialement introduit}$
 d'où $C_1 V_0 = C_B \frac{V_{e2} - V_{e1}}{2} \Leftrightarrow C_1 = \frac{C_B (V_{e2} - V_{e1})}{2 V_0}$ AN: $C_1 = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$

11° en début de précipitation: $pH = 9,5$ $[Mg^{2+}] = \frac{C_1 V_0}{V_0 + V}$
 $K_S = \frac{[Mg^{2+}][HO^-]^2}{(C^\circ)^3} = \frac{[Mg^{2+}] K_e^2 (C^\circ)}{[H_3O^+]^2} = \frac{[Mg^{2+}] K_e^2 V_0 + V_{e1}}{(C^\circ)(10^{-pH})^2}$

$$K_S = \frac{[Mg^{2+}]}{(C^\circ)} \times K_e^2 \cdot 10^{2pH} \quad \text{AN: } K_S = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

à mi-précipitation: $pH = 10$ $[Mg^{2+}] = \frac{C_1 V_0}{2(V_0 + V)}$ $V' = \frac{V_{e1} + V_{e2}}{2} = 11 \text{ mL}$

AN: $K_S = 69 \cdot 10^{-11}$

\Rightarrow méthode \oplus fiable à l'apparition du précipité.