

TP 11 : Détermination du produit de solubilité de l'iodate de baryum

Capacités expérimentales travaillées :

- Mettre en œuvre et exploiter un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect
- Identifier et exploiter la réaction support de titrage
- Suivre un titrage par conductimétrie
- Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre

Fiches méthode à consulter :

- Dosages et Titrages
- Conductimétrie

Le **baryum** est un **métal utilisé sous forme de sels** pour diverses applications : papier photographique, additif dans les verres, les céramiques ou encore les peintures...






La plupart de ses sels sont solubles dans l'eau. Les animaux peuvent ainsi les ingérer via l'eau qu'ils consomment. Lorsque les sels de baryum sont absorbés par les organismes, ils se dégradent et le baryum s'incruste dans divers tissus, dont les os. L'intoxication au baryum provoque chez l'Homme des douleurs abdominales intenses, des troubles cardio-vasculaires, des diarrhées et peut se solder par le décès.

Pour déterminer la quantité de baryum présente dans un échantillon d'eau, il est possible d'isoler les ions Ba^{2+} en les faisant précipiter avec un autre ion, en particulier les ions iodate IO_3^- .

Le but de ce TP est de **déterminer la solubilité de l'iodate de baryum à température ambiante**.

Objectif : Déterminer le produit de solubilité K_s de l'iodate de baryum à température ambiante.
Comparer le résultat obtenu à la valeur tabulée : $pK_s = 8,8$ à 298 K.

Document 1 : Données de sécurité pour les composés utilisés dans ce TP

<u>Espèces chimiques</u>	<u>Pictogramme de sécurité</u>
Iodate de baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	
Solution d'iodure de potassium KI	
Solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
Solution d'acide chlorhydrique HCl	
Solution de sulfate de sodium Na_2SO_4	

Document 2 : Données relatives aux composés étudiés

Conductivité des ions

- Pour les ions polychargés, la conductivité molaire ionique est égale à la conductivité équivalente ionique molaire multipliée par la valeur absolue de la charge de l'ion.
- Conductivités équivalentes ioniques molaires ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - $\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$: 6,4 ; Na^+ : 5,1 ; $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$: 8,0 ; IO_3^- : 4,1

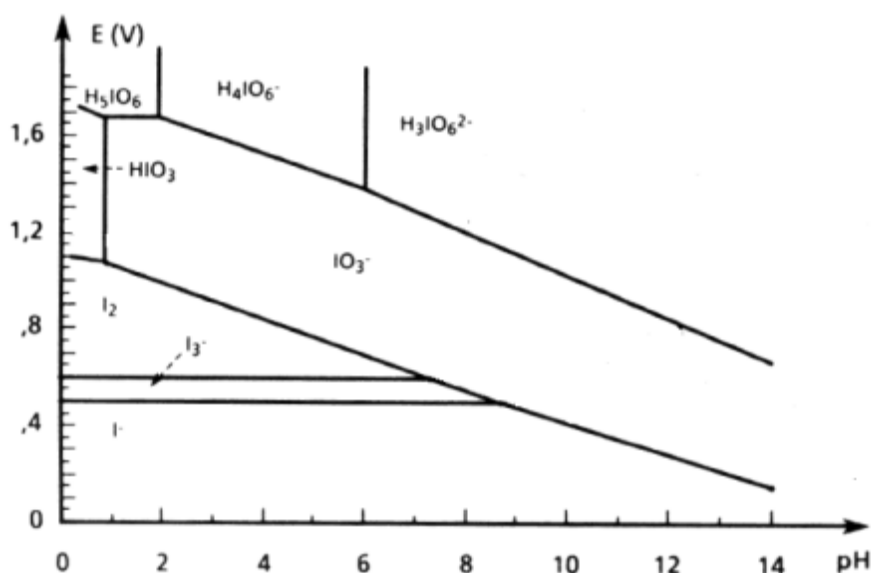
Potentils standards des couples rédox mis en jeu

- $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = +1,20 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,08 \text{ V}$

Produit de solubilité

- $\text{BaSO}_{4(s)} = \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad pK_s = 10$

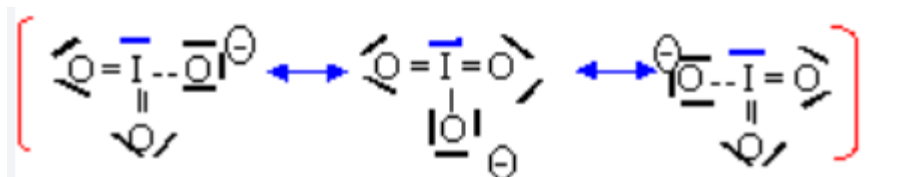
Document 3 : Diagramme E-pH de l'iode



Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Dessiner les représentations de Lewis de toutes les formes mésomères de l'ion iodate. Discuter des formes les plus représentatives. Donner la géométrie prévue par la méthode VSEPR pour cet ion.

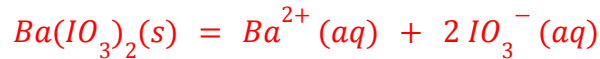
L'iode est un élément de la famille des halogènes : 7 électrons de valence. L'oxygène a 6 électrons de valence. Il y a donc 26 électrons à placer en comptant la charge négative, soit 13 doublets non liants.



Toutes les formes mésomères sont équiprobables et identiques par rotation. Les longueurs de liaison-iode-oxygène sont donc identiques et de même longueur.

géométrie VSEPR : AX_3E_1 : pyramide à base triangulaire. (Répulsion DNL-DNL > Répulsion DL-DL donc les angles O-I-O sont inférieurs à 109°)

2. Écrire la réaction de dissolution de l'iodate de baryum $Ba(IO_3)_2(s)$. Indiquer la relation existant entre la solubilité du précipité et le produit de solubilité K_s .



$$K_s = \frac{[Ba^{2+}]_{eq} [IO_3^-]_{eq}^2}{C^3} = \frac{s(2s)^2}{C^3} = \frac{4s^3}{C^3}$$

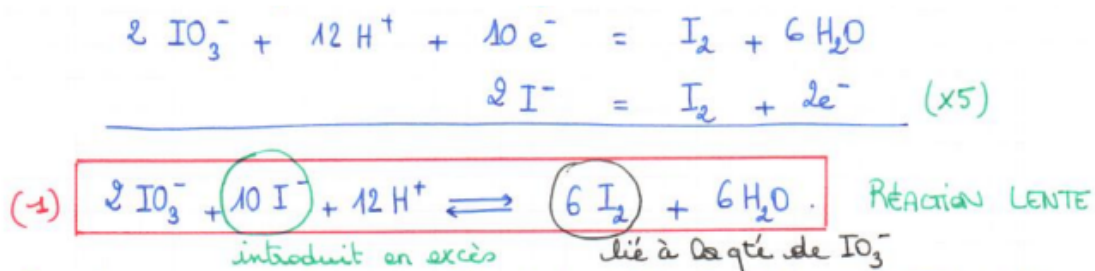
$$s = C^{\circ} \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

$$s = \left(\frac{10^{-8.8}}{4} \right)^{1/3} = 7,3 * 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

(On a pris $pK_s = 8,8$ comme donné dans les objectifs de l'énoncé)

Lire le protocole pour le titrage des ions iodate.

3. Écrire l'équation de la réduction des ions iodate par les ions iodures. Montrer qualitativement que cette réaction est quantitative.



On se situe à pH acide et on voit sur le diagramme E-pH que I^- et IO_3^- ont des domaines de stabilité disjoints. Cette réaction sera donc quantitative.

On peut s'en convaincre en calculant la constante thermodynamique :

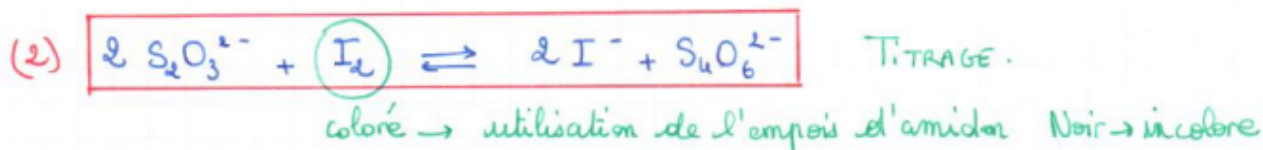
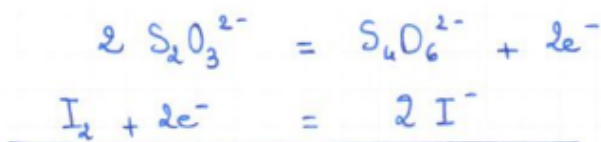
$$K^\circ = 10^{\frac{z}{0,06}(E^\circ(IO_3^-/I_2) - E^\circ(I_2/I^-))}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{0,06}(1,20 - 0,54)} = 10^{110}$$

La réaction est donc totale

Cette réaction de médiamutation ne peut être utilisée pour le titrage car elle est lente.

4. Écrire l'équation de la réduction du diiode formé par les ions thiosulfate. Calculer sa constante thermodynamique.



$$K^\circ = 10^{\frac{z}{0,06}(E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-))}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(0,54 - 0,08)} = 10^{15,33}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,08 \text{ V}$$

5. A quelles conditions une réaction peut-elle être support de titrage ?

Il faut qu'elle soit totale, rapide et unique.

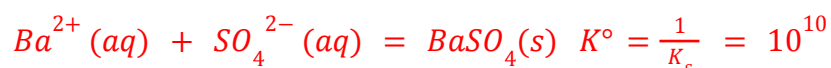
6. Comment repérer l'équivalence pour ce titrage ?

Disparition de la couleur du diiode. Utilisation du thiodène pour plus de précisions.

Lire le protocole pour le titrage des ions baryum.

7. Écrire la réaction de titrage des ions baryum et calculer sa constante thermodynamique.

Les ions Baryum sont titrés par une solution de sulfate de sodium.



8. Justifier qualitativement l'allure de la courbe $\sigma = f(V)$. Est-il important d'étalonner le conductimètre pour réaliser ce titrage ?

ions	avant eq	après eq
Ba^{2+}	diminue	traces
SO_4^{2-}	traces	augmente
Na^+	augmente	augmente
IO_3^-	cst	cst
conductivité	diminue ($2\lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) > \lambda^\circ(\text{Na}^+)$)	augmente

Non il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre pour réaliser ce titrage car nous recherchons un changement de pente et pas des valeurs exactes.

9. Expliquer pourquoi il est nécessaire d'ajouter un « grand » volume d'eau au cours de ce titrage.

Pour avoir les cellules conductimétriques qui trempent complètement dans la solution.

Travail pratique :

① Préparation de la solution saturée en iodate de baryum

- Dans un bécher de 250 mL, verser 10,0 mL de nitrate de baryum (Ba^{2+} , 2NO_3^-) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 10,0 mL de iodate de potassium (K^+ , IO_3^-) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et 100 mL d'eau. Mettre sous agitation magnétique.
- Au bout de 15 minutes, arrêter l'agitation et laisser décanter quelques instants.
- Filtrer sur entonnoir Büchner pour récupérer le filtrat qui est constituée de la solution saturée d'iodate de baryum, notée (S).



Dans cette expérience, c'est le filtrat qui sera récupéré. Ainsi, **la fiole à vide doit être vide et propre** et il ne faut **pas laver le solide à l'eau** pour ne pas diluer la solution (S).

② Titrage indirect des ions iodate IO_3^-

- Prélever 20,0 mL de filtrat (S) et les placer dans un bécher de 100 mL. Ajouter 5 mL d'iodure de potassium (K^+ , I^-) à 80 g/L ($0,5 \text{ mol/L}$) et 1 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L . Bien agiter la solution.
- Titrer le diiode formé par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Pour mieux observer la décoloration à l'équivalence, il est possible d'ajouter un peu d'empois d'amidon lorsque la solution titrée devient presque incolore.

☐ Déterminer le volume équivalent.

☐ En déduire la concentration en ions iodate dans le filtrat.

☐ Vérifier que les ions iodure ajoutés sont bien en excès par rapport aux ions iodate.

③ Titrage conductimétrique des ions baryum Ba^{2+}

- Prélever 40,0 mL de filtrat (S) et les placer dans un bécher de 250 mL. Ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Titrer par une solution de sulfate de sodium (2Na^+ ; SO_4^{2-}) de concentration $c' = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ en relevant la valeur de la conductivité tous les mL de solution versés.

☐ Exploiter la courbe de suivi de titrage pour déterminer le volume équivalent.

☐ En déduire la concentration en ions baryum dans le filtrat.

④ Exploitation des résultats

- A partir des résultats obtenus par les deux titrages, déterminer le produit de solubilité de l'iodate de baryum.
- Comparer à la valeur tabulée fournie dans l'introduction.

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_2} \text{ et } n_{I_2} = 3 n_{IO_3^-}, \text{ initial}$$

$$\text{d'où } n_{IO_3^-} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{6}$$

$$[IO_3^-]_{\text{saturé}} = \frac{n_{IO_3^-}}{V_1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{6 V_1} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} V_{eq_1}}{6 V_1} = 8,0 * 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}]_{\text{saturé}} = \frac{n_{Ba^{2+}}}{V_2} = \frac{n_{SO_4^{2-}, \text{ equivalence}}}{V_2} = \frac{C_{SO_4^{2-}} V_{eq}}{V_2} = 4,0 * 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$K_s = [Ba^{2+}]_{\text{saturé}} [IO_3^-]_{\text{saturé}}^2 = 2,6 * 10^{-11}$$

$$pK_s = -\log(K_s) = 8,6$$

On est proche de la valeur théorique de 8,8

□ **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour la détermination du produit de solubilité de l'iodate de baryum, répondant aux questions posées dans le sujet, exploitant vos résultats et répondant à la problématique posée. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour la détermination d'une constante de solubilité

Objectif du TP

Titrage des ions iodate

- Équation(s) support(s) du titrage et constante(s) d'équilibre thermodynamique(s)
- Caractéristiques des réactions pour la faisabilité d'un titrage
- Choix du suivi expérimental
- Schéma du dispositif
- Volume équivalent déterminé
- Relation entre quantités de matière à l'équivalence
- Détermination de la concentration en ions iodate

Titrage des ions baryum

- Équation(s) support(s) du titrage et constante(s) d'équilibre thermodynamique(s)
- Choix du suivi expérimental
- Schéma du dispositif
- Courbe annotée
- Tableau récapitulatif de la quantité d'ions pour prévoir les pentes
- Volume équivalent déterminé
- Relation entre quantités de matière à l'équivalence
- Détermination de la concentration en ions baryum

Conclusion

- Calcul du produit de solubilité K_s et de la solubilité de l'iodate de baryum à 298 K
- Comparaison avec la valeur théorique