

DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE
DE L'IODATE DE BARYUM.

Le but des dosages réalisés dans ce TP est de déterminer le produit de solubilité de l'iodate de baryum, $Ba(IO_3)_2(s)$.

La solution que vous avez à votre disposition a été préparée au laboratoire de la manière suivante :

- Mélange d'environ 1 L de nitrate de baryum à 0.1 mol.L^{-1} et d'environ 1 L d'iodate de potassium à 0.1 mol.L^{-1} .
- Agitation prolongée permettant la formation quantitative du précipité.
- Décantation et filtration permettant d'éliminer l'excès de solide.

Le filtrat ainsi obtenu correspond donc à la saturation et le quotient de réaction est ainsi égal au produit de solubilité : le dosage de chacun des deux ions permettra d'atteindre K_s .

1. Dosage de l'ion iodate

1.1. Principe de l'iodométrie

Le diiode, I_2 , est l'oxydant du couple I_2/I^- . Il peut être dosé par l'ion thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$, qui est le réducteur du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. Ces deux couples sont très souvent utilisés pour des dosages rédox et la technique correspondante porte le nom d'iodométrie.

Pour repérer l'équivalence du dosage, on utilise un indicateur de fin de réaction spécifique du diiode : l'empois d'amidon. Ce dernier forme un complexe violet foncé avec le diiode ; lorsque I_2 a complètement disparu, la coloration disparaît car l'empois d'amidon est incolore.

Pour doser les ions iodates, on utilise la méthode précédente et le fait que l'iode participe, en tant que réducteur, au couple IO_3^-/I_2 . Le mode opératoire est donné ci-dessous ; on se propose de l'appliquer puis de l'analyser et d'en déduire la concentration initiale en IO_3^- dans le filtrat.

1.2. Mode opératoire

Placer, dans un erlenmeyer de 50 mL, une prise d'essai de 20 cm^3 du filtrat, environ 2 cm^3 d'acide chlorhydrique molaire, 10 cm^3 d'une solution de KI à 0.1 mol.L^{-1} et quelques gouttes cm^3 d'empois d'amidon.

Doser, en versant par l'intermédiaire de la burette la solution de thiosulfate de sodium, de concentration 0.01 mol.L^{-1} , jusqu'à décoloration complète. On s'assurera en ajoutant un léger excès de titrant que la solution dans l'erlenmeyer reste incolore.

1.3. Interprétation et résultats

- Justifier le mode opératoire utilisé en tenant compte, des valeurs des potentiels donnés ci-dessous :

Couples	E° (V)
IO_3^-/I_2	1.20
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0.08
I_2/I^-	0.53

- de l'appellation de « dosage indirect » donnée à la méthode utilisée.
- ✚ Justifier l'ajout d'acide chlorhydrique.
- ✚ Après avoir écrit les bilans rédox, déterminer la concentration initiale en ions iodate dans le filtrat.

2. Dosage de l'ion baryum

2.1. Principe de la conductimétrie

Ce dosage sera réalisé par une méthode conductimétrique.

On rappelle que la conductivité d'une solution électrolytique peut s'écrire :

$$\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ c_i |z_i|$$

Λ_i° est la conductivité équivalente molaire à dilution infinie de l'ion i (cette quantité s'exprime en $S.m^2.mol^{-1}$). Les valeurs correspondant aux ions qui vous intéressent sont données en annexe). La relation ci-dessus est convenablement vérifiée si les c_i et E ne sont pas trop importants.

La grandeur mesurée est la conductance de la solution, G ; elle est reliée à la conductivité par une relation linéaire : $G = k\sigma$, où k , appelée constante de cellule, exprimée en m , est fonction de la géométrie de la cellule.

Voir aussi le document « Conductimétrie » sur le site en rubrique TP

2.2. Mode opératoire

Placer, dans un bécher de 200 mL, une prise d'essai de 50 cm^3 du filtrat. Introduire la cellule conductimétrique (on prendra soin de la placer suffisamment loin des bords et du barreau aimanté).

Verser des fractions successives de 1 cm^3 de solution de sulfate de sodium exactement 0.05 $mol.L^{-1}$ par l'intermédiaire de la burette. Après chaque ajout, agiter lentement et attendre la stabilisation de la mesure. Relever la valeur de G .

Ne pas dépasser $V = 30 cm^3$

2.3. Analyse et résultats

On donne le produit de solubilité de $BaSO_4(s)$: $pK_S = 10$, et les Λ_i° :

ion	Λ_i° ($mS.m^2.mol^{-1}$)
Na^+	5.0
SO_4^{2-}	8.0
Ba^{2+}	6.4

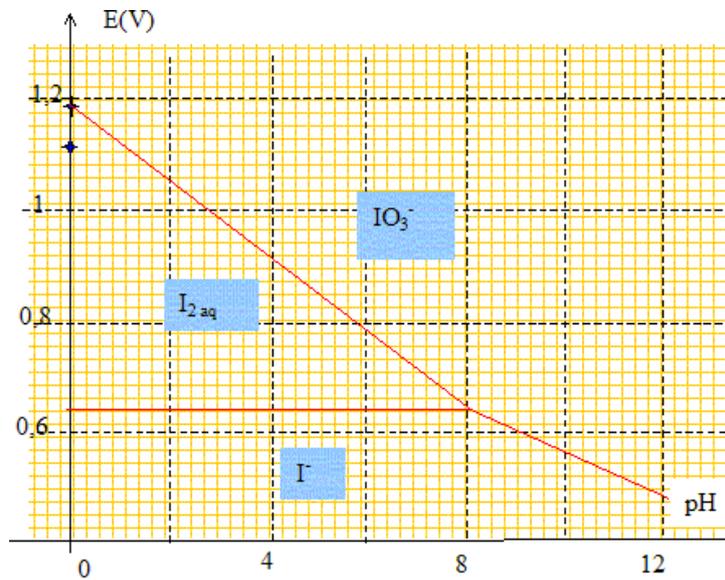
Analyser le mode opératoire et justifier le suivi conductimétrique de ce dosage.

Tracer la courbe $G^*(V + V_0)$ en fonction de V . La quantité $G^*(V + V_0)$ est appelée conductance corrigée de la solution. Justifier l'emploi de cette quantité à la place de G , en utilisant les relations (1) et (2), ainsi que l'allure des portions de courbes obtenues avant et après l'équivalence (voir aussi le doc « conductance corrigée » sur le site).

Déterminer la concentration initiale en Ba^{2+} dans le filtrat. En utilisant les résultats du 1.3., donner la valeur expérimentale du produit de solubilité de $Ba(IO_3)_2(s)$. Comparer avec la valeur trouvée dans les tables : $pK_S = 8.8$.

ANNEXE 1

Diagramme potentiel pH simplifié de l'iode



ANNEXE 2

Simulation du dosage de 10 mL d'une solution d'ions Ba^{2+} à 0.1 mol.L^{-1} , par une solution de même concentration d'ions SO_4^{2-} .

