

SOLUTIONS AQUEUSES ; CONDUCTIMÉTRIE - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Conductivités molaires

- Connaissant les conductivités molaires suivantes :

$$\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ; \quad \Lambda_0(\text{HCl}) = 426 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ;$$

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = 150 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ; \quad \Lambda_0(\text{LiCl}) = 116 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ;$$

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = 127 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ; \quad \Lambda_0(\text{KNO}_3) = 145 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} .$$

calculer les conductivités molaires suivantes : $\lambda_0(\text{Cl}^-)$, $\lambda_0(\text{K}^+)$, $\lambda_0(\text{Li}^+)$, $\lambda_0(\text{Ag}^+)$, $\lambda_0(\text{NO}_3^-)$, $\Lambda_0(\text{AgNO}_3)$.

II. Conductimétrie et constante de dissociation

- On plonge la cellule d'un conductimètre dans une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-3} mol.L $^{-1}$; on mesure alors une résistance de 587Ω . Pour une solution d'acide sulfurique à 10^{-3} mol.L $^{-1}$, on mesure une résistance de 290Ω ; pour une solution de chlorure de sodium à 10^{-3} mol.L $^{-1}$, on mesure une résistance de 1985Ω .
 - Connaissant $\Lambda_0(\text{NaCl}) = 126 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$, déterminer la constante de cellule, puis la conductivité molaire limite du sulfate de sodium, et la résistance de la cellule lorsqu'on la plonge dans une solution de sulfate de sodium à 10^{-3} mol.L $^{-1}$ (les solutions étant diluées, on suppose que $\Lambda \approx \Lambda_0$).
- Dans une solution d'acide éthanoïque à 10^{-3} mol.L $^{-1}$; on mesure une résistance de 5080Ω . Avec les conductivités molaires $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$ et $\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1}$, déterminer le degré de dissociation α de l'acide éthanoïque à 10^{-3} mol.L $^{-1}$.
- Calculer la constante de dissociation de l'acide éthanoïque (à la température de l'expérience).

III. Dosage d'un acide fort par conductimétrie

- On prépare une solution S' d'acide chlorhydrique par dilution d'un volume v_0 d'une solution initiale S de concentration c dans un volume d'eau V tel que $V \gg v_0$. On neutralise ensuite la solution S' par une solution de soude de concentration c ; soit v le volume de solution de soude versé.

• En tenant compte de $V \gg v_0$, donner pour $v < v_0$ et $v > v_0$ les expressions de la conductivité γ en fonction de c, v_0 , v et V.

• Montrer que, dans chaque domaine, γ est donné approximativement par une expression affine de la variable v. Calculer les pentes correspondantes. Pour quelle valeur de v les droites correspondantes se coupent-elles ?

- Calculer directement γ_n au point d'équivalence. Quelle est la valeur γ_0 de l'ordonnée du point d'intersection des droites obtenues précédemment ?

Données : $V = 200 \text{ cm}^3$; $v_0 = 10 \text{ cm}^3$; $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;

$$\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ; \quad \lambda_0(\text{OH}^-) = 198 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ;$$

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = 76 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} ; \quad \lambda_0(\text{Na}^+) = 50 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2\text{.mol}^{-1} .$$

IV. Autoprotolyse de l'eau

- Connaissant les conductivités molaires suivantes (à 25 °C) : $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_0(\text{OH}^-) = 200 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; ainsi que la conductivité de l'eau pure : $\gamma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$, calculer la constante d'autoprotolyse K_e (à 25 °C).

V. Loi de dilution d'Ostwald

- On considère un composé moléculaire dont la dissolution, avec dissociation partielle, peut s'écrire :



- En supposant que X^{n+} n'est pas H_3O^+ , et que Y^{m-} n'est pas OH^- (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet d'ions communs avec ceux issus de l'autoprotolyse), montrer que la dissociation devient totale quand la dilution tend vers l'infini ($\alpha \rightarrow 1$ quand $C \rightarrow 0$).

B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

VI. Mélange d'acides

- On dissout 10^{-4} mole de HCl et 10^{-3} mole de CH_3COOH pour obtenir un litre de solution aqueuse. Quelle est la conductivité de cette solution ?

Données : $\text{pK}_a = 4,75$; $\lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_0(\text{Cl}^-) = 76 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 41 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.