

T.D de Chimie Instrumentale

Prof. Ilham Kirm

2019 - 2020

Série 1

Exercice 1

On donne les conductibilités équivalentes limites à 25 °C des ions suivants en $\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

| Ag^+ | Ca^{2+} | NO_3^- | Cl^- |
|---------------|------------------|-----------------|---------------|
| 62 | 59,5 | 71,4 | 76,4 |

Prévoir les conductibilités équivalentes limites de AgNO_3 et CaCl_2 en $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{eq}^{-1}$ et $\Omega^{-1}\text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 2

Une cellule de conductimétrie, de constante $k = 120 \text{ m}^{-1}$, plonge dans une solution aqueuse de chlorure de zinc de concentration C_1 , (ZnCl_2 est un électrolyte fort). La résistance lire sur l'appareil est $R_1 = 321 \Omega$. On ajoute à cette solution, sans changement de volume, du sulfate de zinc (ZnSO_4 est un électrolyte fort) à la concentration C_2 . On mesure alors une résistance $R_{\text{mélange}} = 185,5 \Omega$.

1. Calculer $\Lambda^\circ(\text{ZnCl}_2)$ et $\Lambda^\circ(\text{ZnSO}_4)$.

2. Etablir les expressions des conductivités χ_1 due à ZnCl_2 et χ_2 due à ZnSO_4 en fonction de C_1 et C_2 .

3. Calculer les concentrations C_1 et C_2 .

Données :

$$\Lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 10,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad \Lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 3

La conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations a été déterminée. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

| C (mol.L ⁻¹) | 1,0.10 ⁻² | 1,0.10 ⁻³ | 1,0.10 ⁻⁴ |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| χ (mS.m ⁻¹) | 90,02 | 21,85 | 3,561 |

1. Écrire l'équation de la réaction l'acide fluorhydrique HF sur l'eau, donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple HF/F⁻ et l'expression du coefficient de dissociation α de cet acide.

2. Donner l'expression de la conductivité χ de ces solutions en fonction de la concentration initiale C en acide fluorhydrique, du coefficient de dissociation α et des conductivités molaires ioniques des espèces présentes; les espèces dont la concentration est négligeable seront omises puisque leurs contributions à la conductivité de la solution sont négligeables.

3. En déduire la valeur du coefficient de dissociation α pour chaque solution ainsi que la constante d'acidité K_a du couple HF/F⁻.

Données :

- On rappelle que la conductivité d'une solution est donnée par la relation $\chi = \sum_i \Lambda_i^\circ |z_i| C_i$ avec Λ_i° la conductivité de l'espèce i, z_i sa charge et C_i sa concentration molaire.

- Conductivités à concentration nulle (dilution infinie) en solution aqueuse à 25°C :

$$\Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 34,96 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \Lambda^\circ(\text{F}^-) = 5,54 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

Exercice 4

On suit par conductimétrie le dosage du nitrate d'argent par du chlorure de potassium.

1. Donner l'allure des courbes de dosage en expliquant les différentes branches.

2. Conclure.

Données : $\Lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 62 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ $\Lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 71,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$
 $\Lambda^\circ(\text{K}^+) = 73,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$ $\Lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$
 $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Exercice 5

Le chlorure de calcium proposé en ampoule de 10 mL contient 1 g de $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. On veut déterminer la valeur de x par conductimétrie. On dispose pour étalonner la cellule conductimétrique, d'une échelle de concentration en chlorure de calcium. Le tableau ci-dessous donne la conductance de ces différentes solutions :

| C (mmol/L) | 1 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 |
|------------|------|------|------|------|------|
| G(mS) | 0,53 | 1,32 | 2,63 | 3,95 | 5,21 |

1. Tracer la courbe $G = f(C)$.

2. Le contenu d'une ampoule a été dilué 100 fois. La mesure de la conductance donne

$G = 2,42 \text{ mS}$. En déduire la valeur de la concentration de la solution diluée, puis celle de l'ampoule.

3. Calculer la masse m de CaCl_2 contenue dans une ampoule et en déduire x.