

Chapitre 2 – Analyse d'un système

Exercices supplémentaires APPLIQUER

Unités et loi de Kohlrausch

- a. Rappeler la relation de Kohlrausch et indiquer les unités S.I. des grandeurs intervenant.
- b. Les industriels utilisent couramment la conductivité molaire en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, ce qui leur permet de travailler avec des concentrations en unités usuelles, tout en obtenant un résultat de conductivité dans les mêmes unités qu'avec le S.I. Vérifier cette affirmation.

Correction

- a. La loi de Kohlrausch permet d'exprimer la conductivité d'une solution :

$$\sigma = \lambda_1 \times [X_1] + \lambda_2 \times [X_2] + \dots + \lambda_n \times [X_n]$$

Avec en unités S.I. :

λ_j la conductivité ionique molaire de l'ion j en siemens mètre carré par mole $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$[X_j]$ la concentration en mole par mètre cube (mol.m^{-3})

σ la conductivité en siemens par mètre (S.m^{-1})

b.

	λ	c	σ
U.S.I.	$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	mol.m^{-3}	S.m^{-1}
Unités usuelles	$1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $= (10^{-3}) \times \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$	1 mol.L^{-1} $= (10^3) \times \text{mol.m}^{-3}$	Le résultat reste donc en : S.m^{-1}

Relier conductance et conductivité

Une sonde conductimétrique est immergée dans une solution ionique de chlorure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$). La conductance mesurée est de 5,8 mS.

Exprimer et calculer la conductivité de cette solution, sachant que la valeur de la constante k de la sonde du conductimètre vaut $1,1 \text{ cm}^{-1}$.

Correction

$$\sigma = k \times G \quad \text{A. N. : } \sigma = 1,1 \times 5,8 = 6,4 \text{ mS.cm}^{-1}.$$

Exploiter la loi de Kohlrausch

Trois solutions d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{HO}^-(\text{aq})$) sont étudiées.

Solution	Sonductivité σ	Concentration c en soluté apporté
1	$0,144 \text{ S.m}^{-1}$	?
2	?	$0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
3	?	25 mmol.L^{-1}

Chapitre 2 – Analyse d'un système

Données : conductivités ioniques molaires ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) : $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,01$; $\lambda_{\text{HO}^-} = 19,9$.

Déterminer pour chaque solution l'information manquante : conductivité ou concentration.

Correction

D'après la loi de Kohlrausch : $\sigma = c \times (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$ et $c = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}$

Ainsi :

$$c_1 = \frac{0,144}{5,01+19,9} = 5,8 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$\sigma_2 = 0,10 \times (5,01 + 19,9) = 2,49 \text{ S.m}^{-1}$$

$$\sigma_3 = 25 \times 10^{-3} \times (5,01 + 19,9) = 0,623 \text{ S.m}^{-1}$$

Solution	Conductivité σ	Concentration c en soluté apporté
1	0,144 S.m^{-1}	5,8 mmol.L^{-1}
2	2,49 S.m^{-1}	0,10 mol.L^{-1}
3	0,623 S.m^{-1}	25 mmol.L^{-1}

Déterminer la conductivité d'un mélange

Un bécher contient un volume $V_1 = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration en quantité $c_1 = 3,50 \text{ mmol.L}^{-1}$.

On ajoute dans ce bécher un volume $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration en quantité $c_2 = 5,00 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Données : conductivités molaires ioniques ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) : $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0$; $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6$; $\lambda_{\text{K}^+} = 7,4$

- Identifier tous les ions présents dans le mélange.
- Calculer la concentration en quantité de chaque ion.
- Déterminer et calculer la conductivité σ du mélange obtenu.

Correction

a. Les ions présents dans le mélange sont : K^+ , Na^+ et Cl^- .

b. Il faut tenir compte de la dilution lors du mélange des deux solutions.

$$[\text{K}^+] = \frac{c_1 \times V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

L'ion chlorure est présent dans les deux solutions de départ, ainsi : $[\text{Cl}^-] = \frac{c_1 \times V_1 + c_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$

$$\text{A. N. : } [\text{K}^+] = \frac{3,5 \times 10^{-3} \times 30,0}{30,0 + 20,0} = 2,1 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Chapitre 2 – Analyse d'un système

$$[\text{Na}^+] = \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 20,0}{30,0 + 20,0} = 2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{3,5 \times 10^{-3} \times 30,0 + 5,0 \times 10^{-3} \times 20,0}{30,0 + 20,0} = 4,1 \text{ mmol.L}^{-1}$$

Remarque : on peut aussi obtenir la concentration en ion chlorure en faisant la somme des concentrations en ion potassium et en ion sodium.

c. D'après la loi de Kohlrausch : $\sigma = [\text{K}^+] \times \lambda_{\text{K}^+} + [\text{Na}^+] \times \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \times \lambda_{\text{Cl}^-}$

A. N. : $\sigma = 2,1 \times 10^{-3} \times 7,4 + 2,0 \times 10^{-3} \times 5,0 + 4,1 \times 10^{-3} \times 7,6 = 56,7 \text{ mS.m}^{-1}$

Utiliser un conductimètre

La mesure de la conductivité de plusieurs solutions étalons d'acide sulfamique $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, de concentration c_j conduit aux résultats rassemblés ci-dessous.

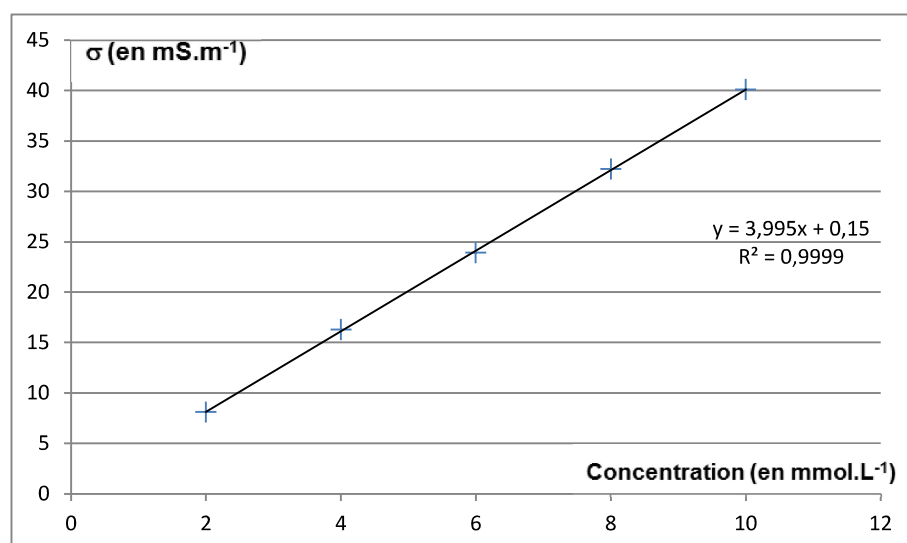
Solution j	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$c_j \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
$\sigma_j \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	8,10	16,3	23,9	32,2	40,1

a. Tracer le nuage de points expérimentaux ($c_j ; \sigma_j$), éventuellement à l'aide d'un tableur-grapheur, puis la droite d'étalonnage correspondante.

b. Une solution d'acide sulfamique de concentration c' inconnue possède, dans les mêmes conditions de mesure, une conductivité égale à $20,5 \text{ mS.m}^{-1}$. Déterminer sa concentration c' .

Correction

a. Le nuage de points avec le tracé de la droite d'étalonnage correspondante est :



Par lecture graphique ou à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage, on détermine c' .

$c' = \frac{\sigma - 0,15}{3,995}$ **A. N. :** $c' = \frac{20,5 - 0,15}{3,995} = 5,09 \text{ mmol.L}^{-1}$

Chapitre 2 – Analyse d'un système

Tracer une courbe de titrage pH-métrique

La concentration d'un échantillon de volume $V_s = 20,0$ mL d'une solution d'acide salicylique ($C_7H_6O_3$) est déterminée par titrage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq), HO^-(aq)$) de concentration $c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH est mesuré après chaque ajout de solution titrante et les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau suivant.

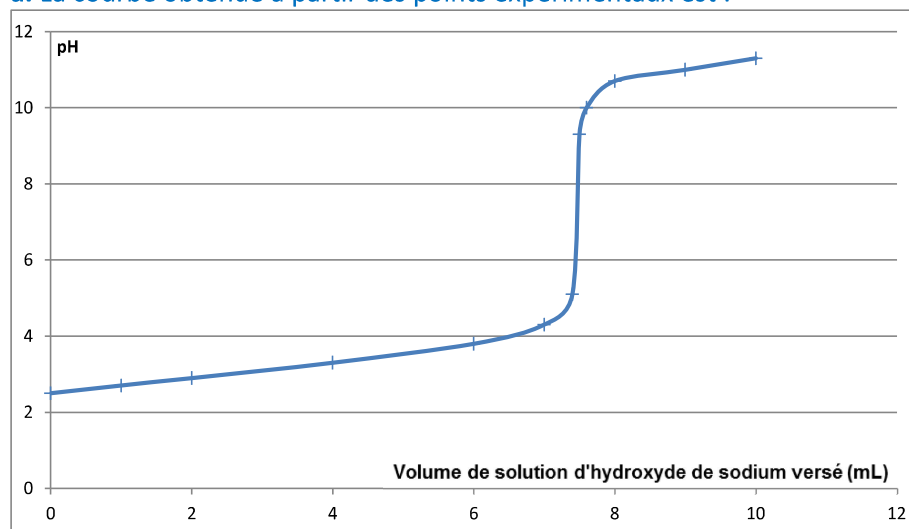
V (en mL)	0	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0	7,4	7,5	7,6	8,0	9,0	10,0
pH	2,5	2,7	2,9	3,3	3,8	4,3	5,1	9,3	10,0	10,7	11,0	11,3

L'équation de la réaction support de titrage s'écrit : $C_7H_6O_3(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_7H_5O_3^-(aq) + H_2O(l)$

- À l'aide d'un tableur-grapheur, placer les points expérimentaux en représentant en abscisse le volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé et en ordonnée le pH de la solution.
- Déterminer graphiquement le volume $V_{\text{éqv}}$ versé à l'équivalence.
- Déterminer la concentration en quantité de matière c_s d'acide salicylique.

Correction

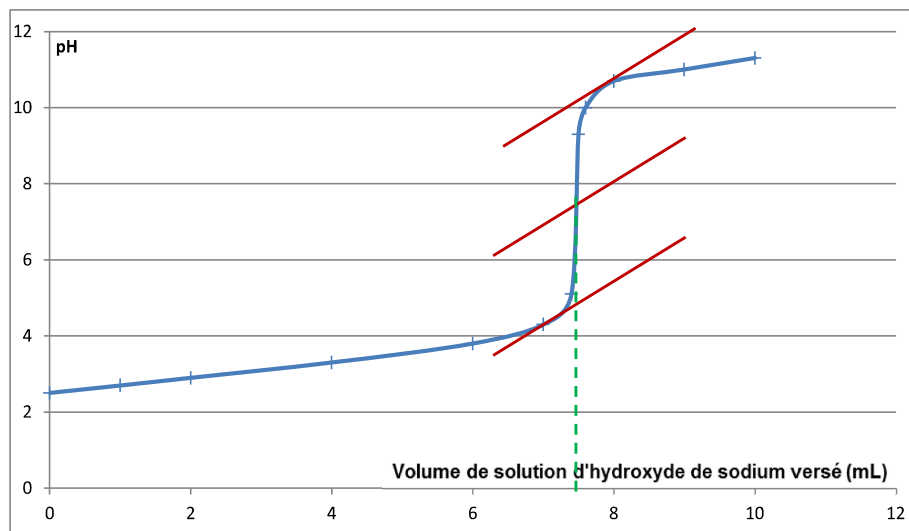
a. La courbe obtenue à partir des points expérimentaux est :



b. On utilise la méthode des tangentes parallèles pour déterminer l'équivalence : tracer deux tangentes à la courbe de titrage, parallèles et placées de part et d'autre du saut de pH où la courbe a une grande courbure ; tracer ensuite la droite parallèle et équidistante à ces deux tangentes ; cette droite coupe la courbe de titrage au point d'abscisse $V_{\text{éqv}}$.

On lit $V_{\text{éqv}} = 7,4$ mL

Chapitre 2 – Analyse d'un système



c. D'après l'équation de la réaction support de titrage, à l'équivalence : $\frac{n_{S, \text{début}}}{1} = \frac{n_{HO^-, \text{éqv}}}{1}$

soit : $c_S \times V_S = c \times V_{\text{éqv}}$ et $c_S = \frac{c \times V_{\text{éqv}}}{V_S}$ **A.N. :** $c_S = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 7,4}{20,0} = 9,25 \text{ mmol.L}^{-1}$

Exercices supplémentaires S'ENTRAÎNER

Un peu de plâtre dans l'eau

Le plâtre, essentiellement composé de sulfate de calcium $CaSO_4$, est préparé à partir du gypse, minéral constitué de sulfate de calcium dihydraté, chauffé et réduit en poudre.

On prépare des solutions de sulfate de calcium dont les concentrations et les conductivités sont consignées dans le tableau ci-dessous. La conductivité de chaque solution étalon est mesurée et consignée dans ce même tableau.

Concentration (en mmol.L ⁻¹)	7,0	6,0	5,0	2,0
σ (en mS.cm ⁻¹)	485	410	345	140

Données :

- Masse molaire du sulfate de calcium, $M = 136 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $c_m = w_{\text{soluté}} \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}$.

a. Tracer la courbe d'étalonnage correspondante aux valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus.

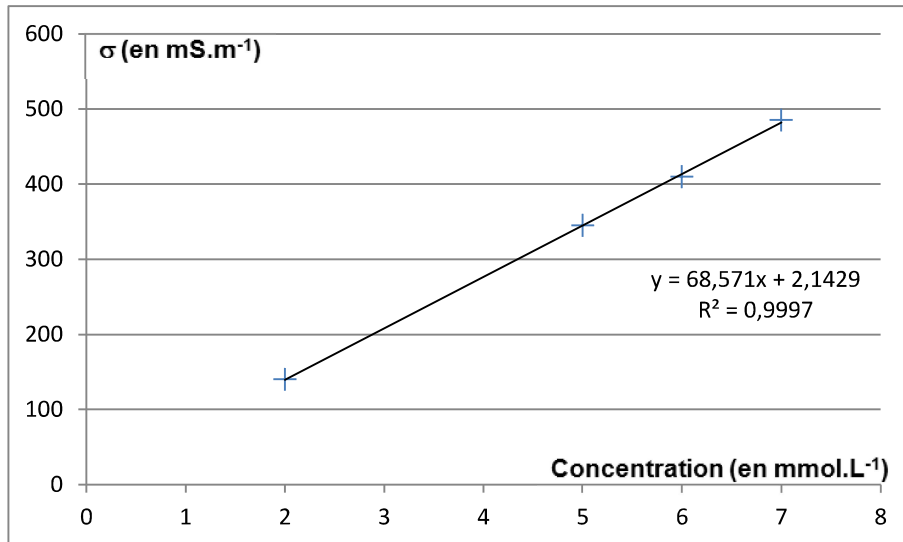
b. Une solution S est préparée en introduisant une cuillerée de plâtre dans un bécher d'eau distillée. Après une agitation énergique, la conductivité de la solution S est mesurée : $\sigma = 430 \text{ mS.cm}^{-1}$. Déterminer la concentration c en quantité de matière de sulfate de calcium.

Chapitre 2 – Analyse d'un système

c. Un densimètre donne une densité pour cette solution S : $d = 1,0012$. En déduire le titre massique de la solution S.

Correction

a. Le nuage de points avec le tracé de la droite d'étalonnage correspondante est le suivant.



b. La concentration c est déterminée par lecture graphique ou à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage.

$$c = \frac{\sigma - 2,1429}{68,571}$$

A.N. : $c = \frac{430 - 2,1429}{68,571} = 6,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

c. En utilisant de la formule donnée : $c_m = w_{\text{soluté}} \times d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}$ et comme $c_m = c \times M$, on en déduit que : $w_{\text{soluté}} = \frac{c \times M}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}}$

A.N. : $w_{\text{soluté}} = \frac{6,2 \times 10^{-3} \times 136}{1,0012 \times 10^3} = 8,5 \times 10^{-4}$ ou encore 0,0085 %.