

TD R4. Méthodes physiques d'analyse.

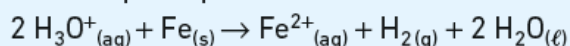
Conductivités molaires ioniques λ à 25,0°C (en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

Cations				Anions			
H_3O^+	35,0	Cu^{2+}	10,7	HO^-	19,8	NO_3^-	7,1
Fe^{3+}	20,4	Mn^{2+}	10,7	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	17,0	ClO_4^-	6,7
Al^{3+}	18,3	Mg^{2+}	10,6	SO_4^{2-}	16,0	MnO_4^-	6,1
Pb^{2+}	14,2	Zn^{2+}	10,6	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	14,8	F^-	5,5
Ba^{2+}	12,7	NH_4^+	7,4	CO_3^{2-}	13,9	HCOO^-	5,5
Ca^{2+}	11,9	K^+	7,3	Br^-	7,8	HCO_3^-	4,5
Fe^{2+}	10,8	Ag^+	6,2	I^-	7,7	CH_3COO^-	4,1
Ni^{2+}	10,8	Na^+	5,0	Cl^-	7,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,2

23 Réaction de l'acide avec un métal

On verse un volume V_0 de solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), de conductivité $\sigma = 55,4 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, sur du fer métallique Fe.

L'équation de la réaction qui se produit est :



La réaction produit $V = 10,0 \text{ mL}$ de dihydrogène, considéré comme un gaz parfait, à une température de $25,0^\circ\text{C}$ et une pression $P = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Données

- Conductivités molaires ioniques [Rabat IV](#)
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $0 \text{ K} = -273,1^\circ\text{C}$

- Calculer la concentration en ions oxonium de la solution. En déduire son pH.
- Calculer la quantité de matière de dihydrogène produite par cette réaction.
- En déduire le volume minimal V_0 de solution utilisée.

73 Réaction avec l'acide chlorhydrique

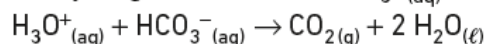
1. Acide chlorhydrique

Le pH d'une solution diluée d'acide chlorhydrique vaut 3,40. Sa conductivité est $\sigma = 17,0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

En utilisant deux méthodes différentes, calculer la concentration en ions oxonium de cette solution.

2. Étude d'une réaction

On considère la réaction entre cet acide chlorhydrique et des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$:



Dans les conditions de l'expérience, la pression est $P = 1\,020 \text{ hPa}$ et $\theta = 25^\circ\text{C}$. Le volume total de gaz dégagé par la réaction est $0,89 \text{ mL}$.

- Calculer la quantité de matière de gaz produit.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction. En déduire l'avancement final et le réactif limitant.
- Calculer le volume de solution d'acide chlorhydrique utilisé.

Adapté du sujet de Bac Pondichéry, 2006.

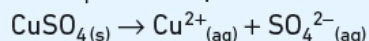
DES CLÉS POUR RÉUSSIR

- Utiliser la définition du pH et la loi de Kohlrausch.
- Utiliser l'équation d'état du gaz parfait.
- Utiliser la valeur de la concentration en ions oxonium calculée à la question 1.

25 Dosages d'une solution de sulfate de cuivre

On cherche à doser une solution utilisée en hydrométallurgie pour réaliser des dépôts de cuivre. Elle contient des ions cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et des ions sulfate $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$.

On dispose d'une solution S_1 obtenue par dissolution dont l'équation est :



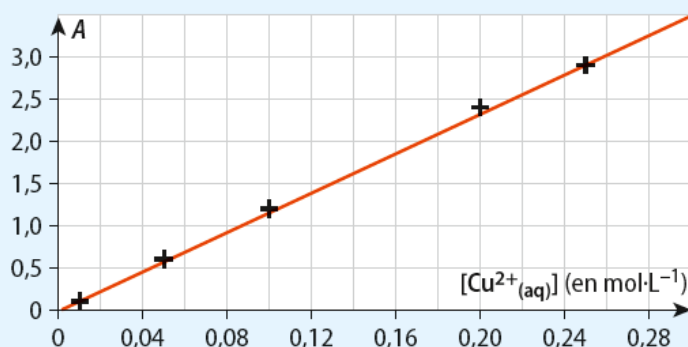
Données Conductivités molaires ioniques [Rabat IV](#)

1 Dosage par étalonnage utilisant l'absorbance

On réalise le dosage spectrophotométrique de la solution S_1 .

Pour cela, on prépare un ensemble de solutions étalons, puis on mesure l'absorbance A de chacune des solutions avec un spectrophotomètre.

Les points expérimentaux et la droite-modèle sont présentés sur le graphique ci-dessous.



a. On prélève 10,0 mL de la solution S_1 . On l'introduit dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète avec de l'eau distillée. Après homogénéisation l'absorbance de cette solution S_2 vaut $A = 1,7$.

Déterminer la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ de la solution S_2 .

b. En déduire celle de la solution S_1 .

2 Dosage par étalonnage utilisant la conductivité

On prépare de nouvelles solutions étalons plus diluées de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) dont on mesure la conductivité σ .

$[\text{Cu}^{2+}]$ (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,00	2,50	2,00	1,00	0,50
Conductivité (en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)	134	66,5	53,5	27,2	13,0

a. Pourquoi n'utilise-t-on pas les solutions étalons de la question 1 ?

b. Placer sur un graphique les points représentant la conductivité en fonction de la concentration en ions cuivre (II). Tracer la courbe-modèle.

c. Donner l'expression littérale de la conductivité de la solution.

En déduire que l'on peut écrire $\sigma = (\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})[\text{Cu}^{2+}]$.

Justifier l'allure de la courbe obtenue à la question **b**.

d. On mesure la conductivité d'une solution diluée 500 fois à partir de la solution S_1 : $\sigma = 43 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

Déterminer la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ de cette solution.

En déduire celle de la solution S_1 .

3 Validité des dosages

La solution S_1 est préparée par dissolution d'une masse $m = 96,5 \text{ g}$ sulfate de cuivre, de masse molaire $M = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, dans l'eau distillée pour obtenir $V = 500 \text{ mL}$ de solution.

a. Déterminer la concentration en ions cuivre (II) de la solution S_1 .

b. Les dosages effectués vous paraissent-ils donner des résultats conformes à cette valeur ? Que faudrait-il savoir pour conclure ?