

Filière SMC – Semestre 3
Module chimie expérimentale – Chimie des électrolytes
Examen final – Durée : 1 Heure

Exercice 1

- 1) Donner la définition de la conductance, la conductivité spécifique et la conductivité équivalente ainsi que les unités correspondantes.
- 2) Dans quel but on étalonne un conductimètre ?
- 3) Quel type de courant est utilisé par cette technique ? pourquoi ?
- 4) On veut doser HBr par NaOH Tracer et expliquer l'allure globale de courbe conductimétrique relative à ce dosage.
- 5) Le dosage de 10 mL de la solution acide à laquelle on ajouté exactement 50 mL d'eau distillée, par la soude (0,25 M) a donné un $V_{eq} = 11,2$ mL , et la conductivité spécifique à l'équivalence vaut $0,0048 \text{ Scm}^{-1}$
 - a- Calculer la concentration de la solution acide
 - b- Calculer Λ_{NaBr} expérimentale et la comparer à la valeur théorique.

On donne en ($\text{Scm}^2\text{eq}^{-1}$): $\lambda_{\text{H}^+} = 350$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 200$, $\lambda_{\text{Br}^-} = 78$, $\lambda_{\text{Na}^+} = 50$

Exercice 2

On veut mesurer le potentiel du couple (Sn^{2+}/Sn) et celui du couple ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$).

Donner en schématisant le montage expérimental en précisant la nature des électrodes utilisées.

Exercice 3

On dose en milieu acide 10 mL d'une solution de sulfate de fer (FeSO_4) de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ M par une solution de peroxydisulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) de même concentration. Soit V, le volume versé à l'équivalence

- 1) Ecrire les demi-équations Redox ainsi que la réaction globale du dosage.
- 2) Faire un schéma du montage nécessaire pour faire ce dosage en précisant la nature et le rôle de chaque électrode.
- 3) Calculer le volume V.
- 4) Calculer la constante d'équilibre de la réaction de dosage.
- 5) Calculer le potentiel au point équivalent.

On donne :

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$$

0,11 pour la précipitation

Exercices =

1°) La conductance K est l'inverse de la résistance

0,11 + 0,11 $K = \frac{1}{R}$ (Ω^{-1} ou S)

la conductivité $\kappa = kK$ elle représente l'inverse

0,11 + 0,11 de la résistivité ρ son unité est $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La conductivité équivalente traduit la notion de conductivité affaiblie de la concentration.

0,11 + 0,11 $\Lambda = \frac{\kappa}{C}$ ou $\Lambda = \frac{\kappa}{zC}$ ou $\Lambda = \frac{1000\kappa}{zC}$
son unité est $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

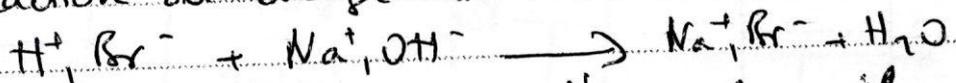
2°) L'étalonnage du conductimètre a pour but de déterminer la constante de la cellule

1

3°) On utilise un courant alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes et ainsi éviter le phénomène d'électrolyse

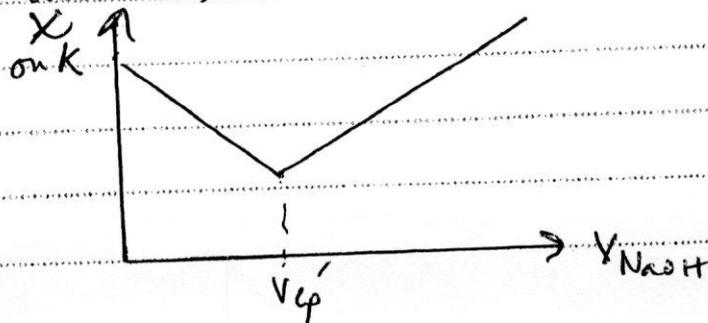
1 F
0,11 + 0,11

4°) La réaction de dosage est :



Avant le dosage et avant l'équivalence, il y a une substitution des ions H^+ par Na^+ et puisque $\kappa_{\text{H}^+} \gg \kappa_{\text{Na}^+}$ il y aura une diminution de la conductivité. Après l'équivalence, l'excès de Na^+, OH^- conduit à l'augmentation de la conductivité globale d'où l'allure suivante.

2



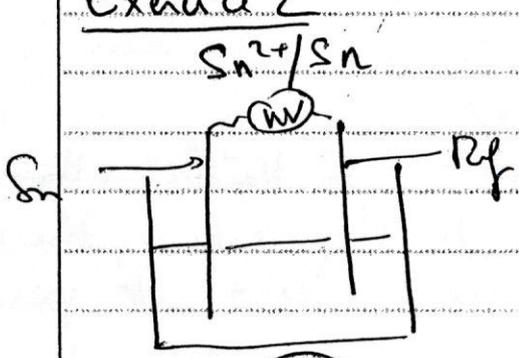
5) a) $\hat{=}$ l'equivalence $N_A V_A = N_B V_B$
 $N_A = \frac{N_B V_B}{V_A} = \frac{C_B V_B}{V_A}$ car $\alpha = 1$ par NaOH
 $= \frac{0,25 \times 11,2}{10} = 0,28 \text{ eq/L}$
 $C_A = N_A$ car $\alpha = 1$ par HBr
 $C_A = 0,28 \text{ mol/L}$

b) $\Lambda_{\text{NaBr}} = \frac{1000 \chi_{\text{NaBr}}}{z C_{\text{NaBr}}}$
 $\chi_{\text{NaBr}} = \frac{C_A V_A}{V_T} = \frac{0,28 \times 10}{(50 + 10 + 11,2)} = 0,039 \text{ mol/L}$

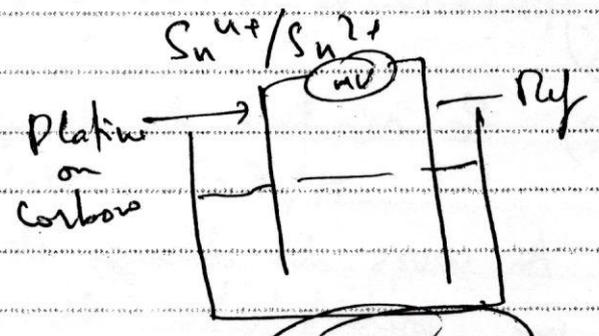
$\Lambda_{\text{NaBr}} = \frac{1000 \times 0,0048}{0,039} = 123 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

La valeur théorique $\Lambda_{\text{NaBr}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Br}^-} = 50 + 78 = 128 \text{ S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$
 On constate que les deux valeurs sont très proches.

Exercice 2

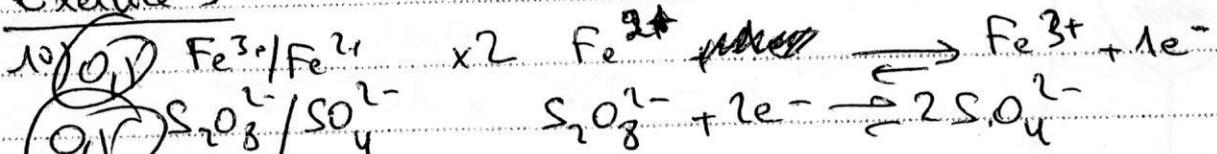


1,5



1,1

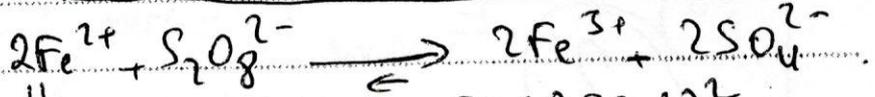
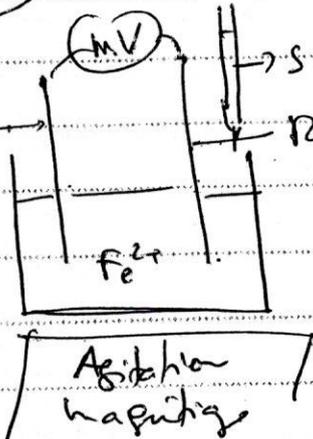
Exercice 3



0,1V

20)

Platin



$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}$

- Platin = électrode indicatrice
- Ref = électrode de référence
- mV = Voltmètre

1,1V

30) à l'équilibre $N_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = N_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$

$V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{N_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{N_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}$

$N_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = 2C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \quad \text{car } d=2$
 $N_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} \quad \text{car } d=1$

d'où $V_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 10}{2 \times 5 \times 10^{-2}} = 5 \text{ mL}$

2

0,1V

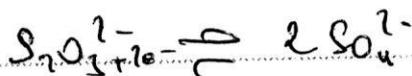
0,1V

0,1V

0,1V



$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$



$E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 + \frac{0,06 \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}}$

à l'équilibre $E_{\text{Fe}} = E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}}{2} = E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 + \frac{0,06 \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}}{2}$

1

$$E_{S_{2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,03 \log K$$

$$\log K = \frac{E_{S_{2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{0,03} = 41,33$$

$$K = 2,15 \times 10^{41,33}$$

so) 2

$$E_{eq\text{-val}} = \frac{E_{S_{2O_8^{2-}}}^{\circ} + 2E_{Fe^{3+}}^{\circ}}{3} = 1,18 \text{ V}$$