

Exercice n° 5 :**BTS Biotechnologie 2002****Conductimétrie - Composés peu solubles (15 points)**

Afin de déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) on mesure, à 25°C , la conductivité d'une solution saturée de ce sel.

On trouve $\sigma = 630 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

1. On rappelle que la conductivité d'une solution a pour expression :

$\sigma = \sum_i |z_i| \Lambda_i^\circ C_i$. Donner la signification de chaque terme, préciser les unités dans le système international.

2. Le pH de l'eau pure étant égal à 7, calculer la conductivité de l'eau pure. Comparer le résultat obtenu à la conductivité de la solution saturée d'hydroxyde de cadmium. Conclure.

3. Exprimer la concentration des ions présents dans la solution saturée d'hydroxyde de cadmium en fonction de la solubilité s de l'hydroxyde de cadmium.

4. Exprimer la conductivité de la solution en fonction de s . En déduire une valeur expérimentale de s (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

5. Donner l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium en fonction de s . Calculer numériquement cette constante.

Données :

$$\Lambda_{\text{Cd}^{2+}}^\circ = 5,4 \times 10^{-3} \text{ S.I.} ; \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S.I.} ; \Lambda_{\text{OH}^-}^\circ = 19,9 \times 10^{-3} \text{ S.I.}$$

Masses atomiques molaires : en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H = 1 ; O = 16 ; Cd = 112

Corrigé (exercice 5)

$$1. 6. a) \quad \sigma = \sum_i |z_i| \underbrace{C_i}_{\text{mol.m}^{-3}} \times \underbrace{\Lambda_i}_{\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}} \quad (|z_i| \text{ est sans dimension et sans unité})$$

$|z_i|$: charge de l'ion considéré (en valeur absolue)

C_i : concentration molaire de l'espèce ionique considérée dans la solution

Λ_i : conductivité molaire ionique, rapportée à l'unité de charge, de l'espèce ionique considérée.

2. Compte tenu du pH de l'eau pure, on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] \{ \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-} \} \quad \text{A.N.: } \sigma \cong 5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$$

La solution saturée d'hydroxyde de cadmium est bien meilleure conductrice que l'eau pure !

3. La solubilité molaire s d'une espèce chimique représente la quantité maximale de cette espèce qu'on peut dissoudre par litre d'eau. On raisonne donc sur un litre de solution.

	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$		
Etat initial	$x \text{ mol}$	0 mol	$\cong 0 \text{ mol} (*)$
Etat final	$(x - s) \text{ mol}$	$s \text{ mol}$	$\cong s \text{ mol}$

(*) l'autoprotolyse de l'eau existe dans toute solution aqueuse !

$$\text{On a donc : } [\text{Cd}^{2+}] = s \text{ et } [\text{OH}^-] \cong 2s$$

4. Compte tenu de ce qui précède, on écrit : $\sigma = \Lambda_{\text{OH}^-} \times 2s + 2 \Lambda_{\text{Cd}^{2+}} \times s$ soit : $\sigma = 2 \times s \{ \Lambda_{\text{OH}^-} + \Lambda_{\text{Cd}^{2+}} \}$

$$s = \frac{\sigma}{2 \{ \Lambda_{\text{OH}^-} + \Lambda_{\text{Cd}^{2+}} \}} \quad \text{A.N.: } s \cong 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Attention aux unités !

On en déduit la solubilité massique s_m : $\frac{s_m}{M(\text{Cd}(\text{OH})_2)} = s$ ce qui donne : $\text{A.N.: } s_m \cong 1,8 \times \text{mg/L}$

Remarque : Vérifions, a posteriori, que les ions oxonium sont en quantité négligeable (et que leur contribution à la conductivité de la solution est très très faible).

$$[\text{OH}^-] \cong 2s \cong 2,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \cong 4 \times 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse formulée est donc bien vérifiée !

5. Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium s'écrit : $K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2$

On a donc : $K_s = 4s^3$ soit : $\text{A.N.: } K_s \cong 7,7 \times 10^{-15}$ soit : $\text{A.N.: } \text{p}K_s \cong 14,1$

Remarque : Les tables donnent $2,5 \times 10^{-14}$ pour une solution fraîchement préparée à 25°C. La solubilité augmente ensuite légèrement avec le temps de sorte que le $\text{p}K_s$ est compris entre 13,6 et 14,2.