

Travaux Dirigés de la série 1

Physico-chimie des électrolytes

S4 – SMC

EXERCICE 1

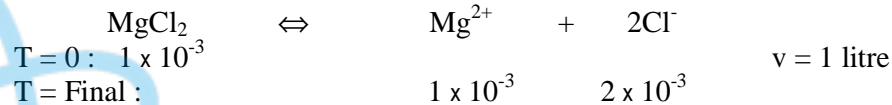
Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans $MgCl_2$ 10^{-3} mole/L et dans $LaCl_3$ de même concentration. Que pouvez-vous en conclure ?

CORRIGE 1

Par définition, $\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$ (Equation de DEBYE HUCKEL)

- z_i = Charge de l'ion
- I = Force ionique (elle représente l'interaction entre les ions) = $\frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 \times C_i$
- C_i = Concentration

Pour $MgCl_2$



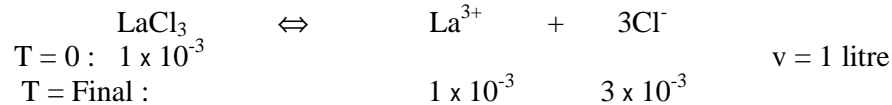
$$\log \gamma(Cl) = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \times [z^2(Cl) \times C(Cl) + z^2(Mg^{2+}) \times C(Mg^{2+})]$$

$$= \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 2 \times 10^{-3} + 2^2 \times 1 \times 10^{-3}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

$$\log \gamma(Cl) = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{3 \times 10^{-3}} \approx -0,02739$$

Par conséquent : $\gamma(Cl) \approx \underline{\underline{0,9389}}$

Pour $LaCl_3$



$$\log \gamma(Cl) = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \times [z^2(Cl) \times C(Cl) + z^2(La^{3+}) \times C(La^{3+})]$$

$$= \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 3 \times 10^{-3} + 3^2 \times 1 \times 10^{-3}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

$$\log \gamma(Cl) = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{6 \times 10^{-3}} \approx -0,03873$$

Par conséquent : $\gamma(Cl) \approx \underline{\underline{0,9147}}$

Pour un ion déterminé, le coefficient d'activité n'est pas invariable. Il dépend de la force ionique de la solution.

EXERCICE 2

Etablir la relation liant le coefficient moyen d'activité à la force ionique.

CORRIGE 2



On définit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} par la relation : $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+^2 \times \gamma_-^2$.



On définit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} par la relation : $\gamma_{\pm}^p = \gamma_+^m \times \gamma_-^n$ avec $p = m + n$

Ainsi : $\log \gamma_{\pm}^p = \log(\gamma_+^m \times \gamma_-^n)$

$$p \log \gamma_{\pm} = m \log \gamma_+ + n \log \gamma_-$$

$$= [-0,5v^+ z_+^2 \sqrt{I}] + [-0,5v^- z_-^2 \sqrt{I}]$$

$$= -0,5 \sqrt{I} (v^+ z_+^2 + v^- z_-^2)$$

Or $m z_+ = n z_-$ due à la neutralité de la molécule.

$$p \log \gamma_{\pm} = -0,5 \sqrt{I} (m z_+ z_- + n z_+ z_-)$$

$$= -0,5 z_+ z_- \sqrt{I} (m + n)$$

$$p \log \gamma_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I} \times p$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I}$$

Remarque : D'un point de vue théorique, on calcule γ_+ et γ_- .

D'un point de vue expérimental, on détermine le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} .

EXERCICE 3

Calculer la conductivité spécifique de l'eau pure. Une mesure réalisée sur l'eau du robinet donne $6.10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Justifier l'écart avec la valeur théorique.

Données : $\Lambda^{\circ}(H_3O^+) = 350 \Omega^{-1}.cm^2.(mole.d'eq)^{-1}$ $\Lambda^{\circ}(OH^-) = 200 \Omega^{-1}.cm^2.(mole.d'eq)^{-1}$

On pourra confondre conductivité équivalente Δ et conductivité équivalente limite Δ°

CORRIGE 3



$$\chi_s (\text{Conductivité spécifique}) = \chi_{H_3O^+} + \chi_{OH^-}$$

$$\text{avec } \chi_i = 10^{-3} \times \Lambda_i \times C_{eq}(i)$$

$$\text{et } C_{eq}(i) = p \times C(i)$$

$$\chi_s = 10^{-3} \times \Lambda(H_3O^+) \times C_{eq}(H_3O^+) + 10^{-3} \times \Lambda(OH^-) \times C_{eq}(OH^-)$$

On peut confondre la conductivité équivalente Λ et la conductivité équivalente limite, d'où :

$$\chi_s = 10^{-3} \times \Lambda^{\circ}(H_3O^+) \times C_{eq}(H_3O^+) + 10^{-3} \times \Lambda^{\circ}(OH^-) \times C_{eq}(OH^-)$$

L'eau pure est neutre, donc $pH = 7$, c'est-à-dire $C_{eq}(H_3O^+) = C_{eq}(OH^-) = 10^{-7} \text{ mole/L}$

$$\chi_s = 10^{-3} \times 10^{-7} [350 + 200] \Leftrightarrow \chi_s = 5,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}.cm^2.(mole.d'eq)^{-1}$$

$$\text{Or } \chi(\text{robinet}) = 6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}.cm^2.(mole.d'eq)^{-1}$$

Ceci s'explique par le fait que l'eau du robinet contient d'autres ions plus ou moins dangereux tels que : Cl^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} etc.

EXERCICE 4

La résistance d'une solution de 100 ml de $ZnCl_2$ de concentration C_0 est égale à 300Ω .

1- Calculer cette concentration C_0

On ajoute 100 ml de sulfate de zinc de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

2- Calculer la nouvelle conductivité spécifique de la solution

3- Justifier votre résultat

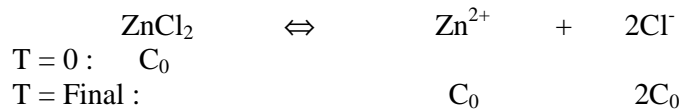
$$\Lambda^\circ(Zn^{2+}) = 56 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot (mole \cdot d'eq)^{-1} \quad k \text{ (constante de la cellule)} = 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(Cl^-) = 76 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot (mole \cdot d'eq)^{-1} \quad \Lambda^\circ(SO_4^{2-}) = 81 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot (mole \cdot d'eq)^{-1}$$

On pourra confondre conductivité équivalente $\underline{\Lambda}$ et conductivité équivalente limite $\underline{\Lambda}^\circ$

CORRIGE 4

1- Par définition, $R = \frac{k}{\chi}$ avec χ = conductivité spécifique et k = constante de la cellule



$$\begin{aligned} \chi_s &= \chi(Zn^{2+}) + \chi(Cl^-) \\ &= 10^{-3} \times \Lambda(Zn^{2+}) \times C_{eq}(Zn^{2+}) + 10^{-3} \times \Lambda(Cl^-) \times C_{eq}(Cl^-) \end{aligned}$$

Or d'après les hypothèses :

$$\Lambda^\circ(Zn^{2+}) = \Lambda(Zn^{2+}) \text{ et } \Lambda^\circ(Cl^-) = \Lambda(Cl^-)$$

$$C_{eq}(Zn^{2+}) = 2C(Zn^{2+}) = 2C_0 \text{ et } C_{eq}(Cl^-) = C(Cl^-) = 2C_0$$

$$\text{Ainsi } \chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda^\circ(Zn^{2+}) \times 2C_0 + \Lambda^\circ(Cl^-) \times 2C_0]$$

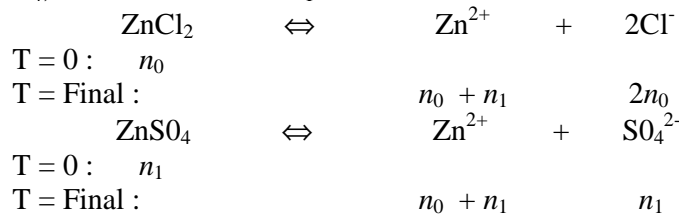
$$\text{Or } \chi_s = \frac{k}{R} = \frac{1}{300}$$

$$\frac{1}{300} = 10^{-3} \times [56 \times 2C_0 + 76 \times 2C_0] \Leftrightarrow C_0 = \frac{1}{300 \times 2 \times 132 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow C_0 \approx 1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/L}$$

$$\begin{aligned} 2- \chi_s &= \chi(Zn^{2+}) + \chi(Cl^-) + \chi(SO_4^{2-}) \\ &= 10^{-3} [\Lambda(Zn^{2+}) \times C_{eq}(Zn^{2+}) + \Lambda(Cl^-) \times C_{eq}(Cl^-) + \Lambda(SO_4^{2-}) \times C_{eq}(SO_4^{2-})] \\ &= 10^{-3} [\Lambda^\circ(Zn^{2+}) \times 2C(Zn^{2+}) + \Lambda^\circ(Cl^-) \times C(Cl^-) + \Lambda^\circ(SO_4^{2-}) \times 2C(SO_4^{2-})] \end{aligned}$$

Détermination des diverses concentrations :

- 100 ml $ZnCl_2$, $1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/L} \Leftrightarrow n_0 = 1,3 \times 10^{-3}$
- 100 ml $ZnSO_4$, $5 \times 10^{-2} \text{ mole/L} \Leftrightarrow n_1 = 5 \times 10^{-3}$



$$\text{D'où : } C(Zn^{2+}) = \frac{n_0 + n_1}{V_T} = \frac{1,3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 3,15 \times 10^{-2} \text{ mole/L}$$

$$C(Cl^-) = \frac{2n_0}{V_T} = \frac{2 \times 1,3 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/L}$$

$$C(SO_4^{2-}) = \frac{n_1}{V_T} = \frac{5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mole/L}$$

$$\chi_s = 10^{-3} [56 \times 2 \times 3,15 \times 10^{-2} + 76 \times 1,3 \times 10^{-2} + 81 \times 2 \times 2,5 \times 10^{-2}] \approx 8,57 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$$

3- Or $\chi_s = \frac{1}{300} \approx 3,33 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On constate donc que χ_s a augmenté avec l'ajout d'ions supplémentaires provenant de la dissociation de $ZnSO_4$.

EXERCICE 5

Un électrolyte fort a une conductivité équivalente de $140 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$ pour une concentration de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \cdot \text{d}'\text{eq}/\text{l}$.

La solution saturée correspond à une concentration de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{d}'\text{eq}/\text{l}$ et à une conductivité équivalente de $144,74 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$

- 1- Déterminer la conductivité limite de cet électrolyte.
- 2- Expliquer s'il s'agit d'un acide, d'une base ou un sel.

CORRIGE 5

1- D'après la loi de KOHLRAUSCH, la conductivité équivalente s'écrit : $\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C}$
(K = Constante de KOHLRAUSCH, empirique dépendant de l'électrolyte)

- La conductivité équivalente de l'électrolyte 1 s'écrit : $\Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_1}$
- Celle de l'électrolyte 2 s'écrit : $\Lambda_{\text{eq2}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_2}$
- $\Lambda^{\circ}_{\text{eq}}$ et K restent inchangés (il s'agit du même électrolyte à différentes concentrations)

$$\begin{cases} \Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_1} \\ \Lambda_{\text{eq2}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_2} \end{cases}$$

En exprimant : $K = \frac{\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \Lambda_{\text{eq2}}}{\sqrt{C_2}}$, on peut écrire : $\Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \left(\frac{\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \Lambda_{\text{eq2}}}{\sqrt{C_2}}\right) \times \sqrt{C_1}$

$$\Leftrightarrow \Lambda_{\text{eq1}} \times \sqrt{C_2} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} (\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}) + \Lambda_{\text{eq2}} \times \sqrt{C_1}$$

$$\Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} = \frac{\Lambda_{\text{eq1}} \times \sqrt{C_2} - \Lambda_{\text{eq2}} \times \sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}} = \frac{140 \times \sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - 144,74 \times \sqrt{2 \times 10^{-4}}}{\sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - \sqrt{2 \times 10^{-4}}}$$

$$\Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} \approx \mathbf{124,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}}$$

2-

• Si c'est un acide fort, $\Lambda^{\circ}_{\text{AH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{H}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{A}^-} \Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{AH}} = 350 + \Lambda^{\circ}_{\text{A}^-}$

Donc, un acide est fort si $\Lambda^{\circ}_{\text{AH}} > 350$.

• Si c'est une base forte, $\Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{B}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{OH}^-} \Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{B}^+} + 200$

Donc, une base est forte si $\Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} > 200$.

Or, nous avons trouvé $\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} \approx 124,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$. Il s'agit donc **d'un sel**.

En lisant le tableau de variation des conductivités équivalentes, on peut opter pour quelques électrolytes tels que :

- NaCl : $\Lambda^{\circ}_{\text{Na}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{Cl}^-} = 50,1 + 76,3 = 126,3$
- LaF₃ : $\Lambda^{\circ}_{\text{La}^{3+}} + \Lambda^{\circ}_{\text{F}^-} = 69,8 + 55,4 = 125,2$

Pour identifier un électrolyte, il faut généralement combiner plusieurs méthodes physico-chimiques.