

Série 2 : Conduction électrique dans les solutions aqueuses

Rappels

Conductance (G)	$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad \text{ohm}^{-1} \text{ (Siemence)}$
Loi d'ohm	$U = I \times R$
Constante de la cellule conductimétrie (γ)	$\gamma = \frac{L}{S} \quad (\text{cm}^{-1})$
Conductivité électrique (K)	$K_{\text{solution}} = \gamma G = \frac{\gamma}{R} \quad (\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ $K_{\text{solution}} = \gamma G = \frac{\gamma}{R} = \frac{(L/S)}{(U/I)} = \frac{L \times I}{S \times U}$ $K_{\text{solution}} = K_{\text{soluté (électrolyte)}} + K_{\text{Solvant}}$ $K_{\text{Solution}} = \sum K_i$ $K_i = 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i^o$ $K_{\text{électrolyte}} = \sum 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i^o$ $K_{\text{solution}} = \sum 10^{-3} C_i Z_i \lambda_{i_i}^o + K_{\text{Solvant}}$

Conductivité équivalente (Λ_c)

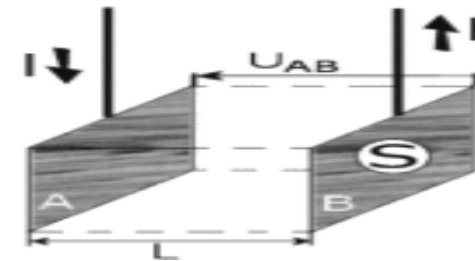
$$\Lambda_c = \frac{1000 K_{\text{électrolyte}}}{C \text{ (eqg/L)}} = \frac{1000 (K_{\text{solution}} - K_{\text{Solvant}})}{C \text{ (eqg/L)}}$$

(ohm⁻¹ cm² éqg⁻¹)

Loi de migration

$$\Lambda_0 = \sum \lambda^0_i = \lambda^+_0 + \lambda^-_0$$

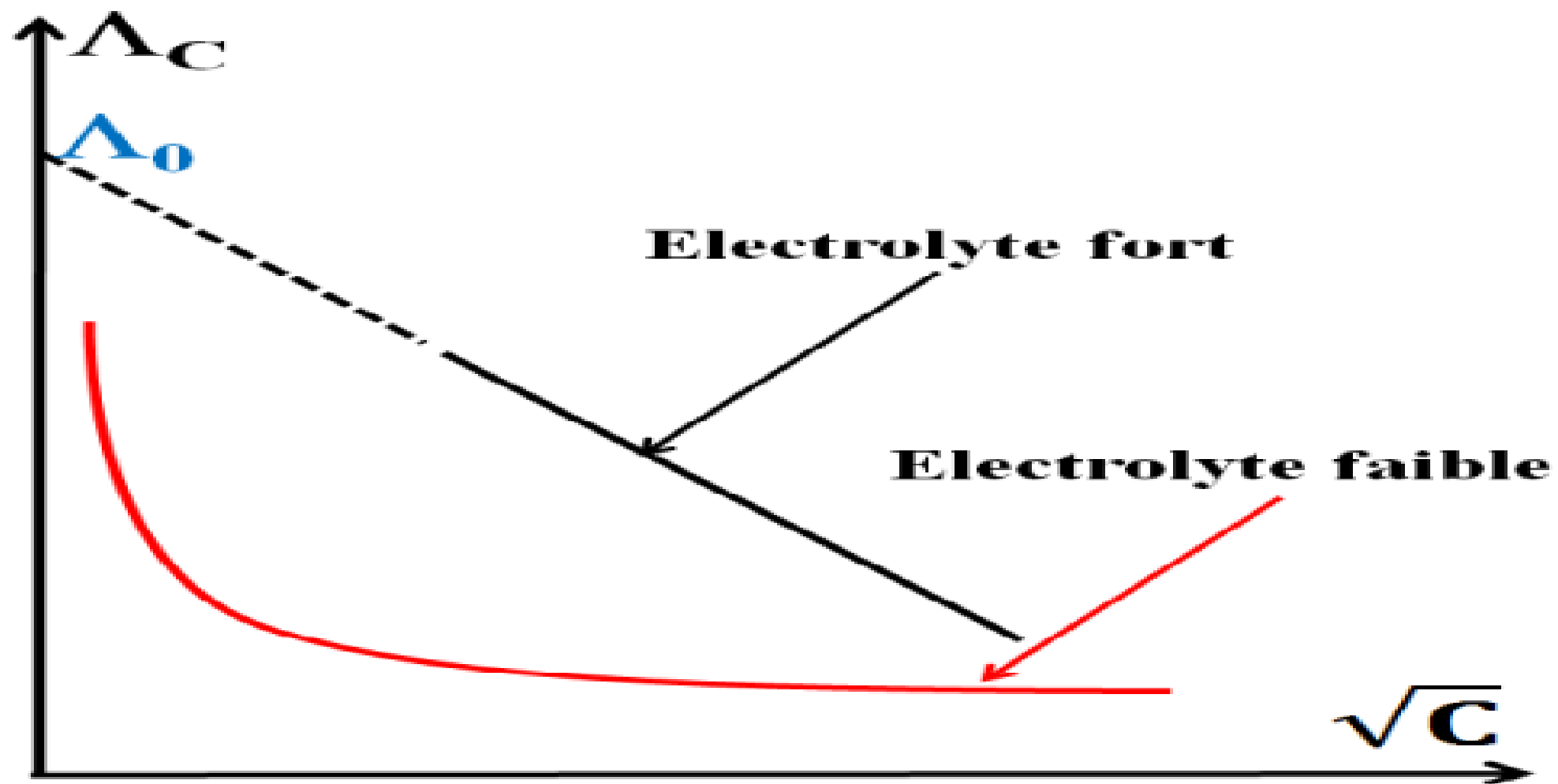
Cellule conductimétrique



Conductimètre



Loi de Kohlrausch



Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_0 d'un électrolyte fort

Pour les électrolytes forts, en solution diluée, la variation de Λ_c avec \sqrt{C} est donnée par la relation empirique suivante :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{C}$$
$$Y = b + a X$$

a = la pente = α (constante qui dépend la nature de l'électrolyte.

b = ordonnée à l'origine = Λ_0

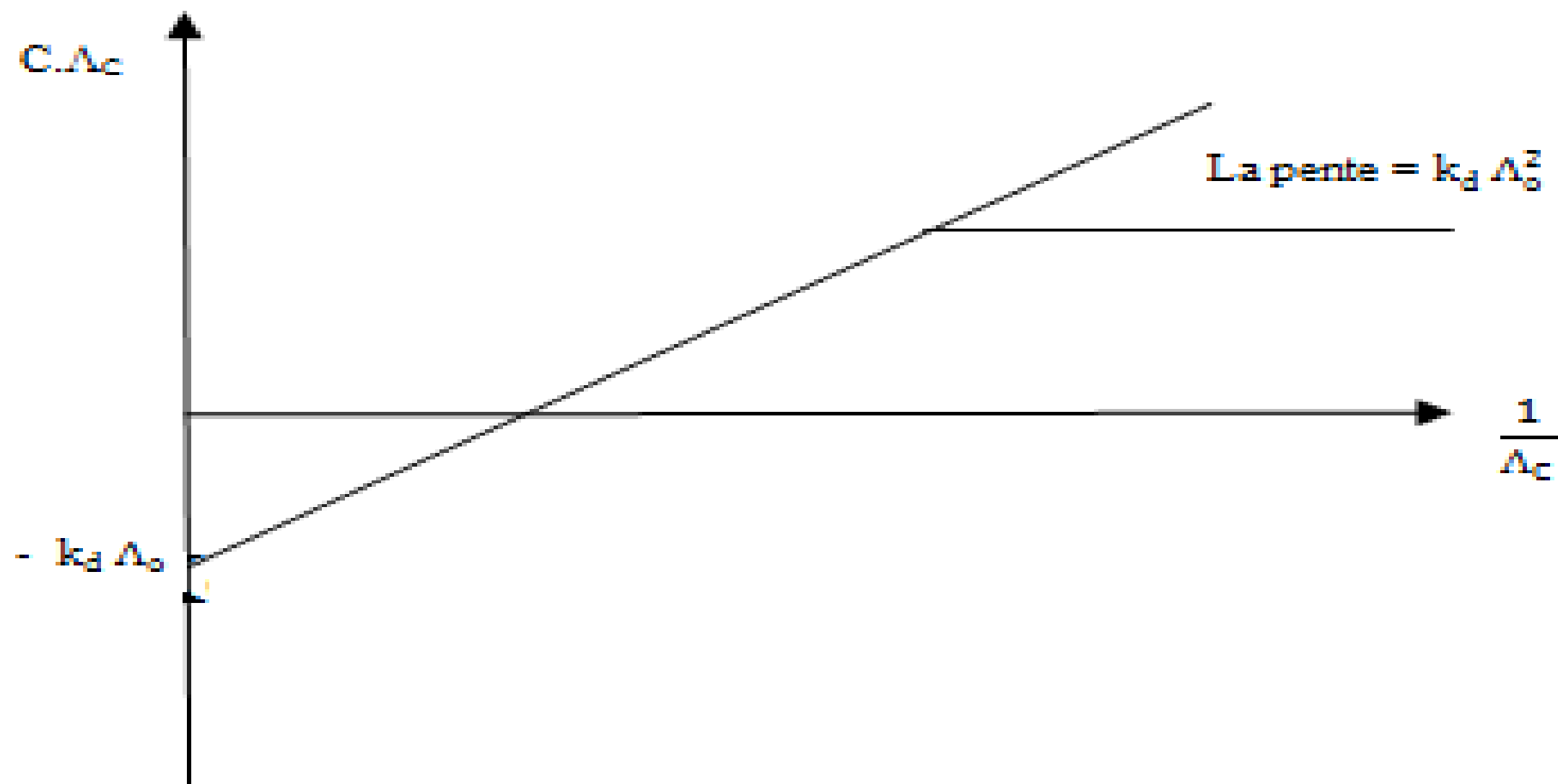
L'extrapolation graphique des mesures expérimentales quand C tend vers 0 permet de déterminer Λ_0 .

Détermination de la conductivité équivalente limite Λ_o d'un électrolyte faible

$$C \Lambda_c = k_d \Lambda_o^2 \left(\frac{1}{\Lambda_c} \right) - k_d \Lambda_o \quad \longrightarrow \quad Y = a X + b$$

$$a = \text{la pente} = k_d \Lambda_o^2$$

$$b = \text{l'ordonnée à l'origine} = -k_d \Lambda_o$$



Conductivité de l'eau:

Eau pure : $K = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ (ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$

Eau distillée : $K = 1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6} \text{ (ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$

Intérêt de la conductimétrie

Les mesures conductimétriques permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants, dans divers domaines sur lesquels nous reviendrons :

- Détermination des constantes d'équilibre : constante d'acidité ou de basicité (K_a , K_b), constante de solubilité (K_s) ;
- Dosage conductimétriques : titrage acido-basique ou titrage par précipitation suivi par conductimétrie ;
- Cinétique chimique.

Exercice 1: Une cellule de mesure de conductivité électrique remplie d'une solution de KCl à 0,1 mol/L a une résistance électrique $R = 24,96 \text{ Ohm}$. Déduire la constante de la cellule, si la conductivité électrique spécifique de la solution est de $K = 1,164 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et l'eau de conductivité qui a servi à la préparation de la solution a une conductivité spécifique de $K_{\text{eau}} = 0,075 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

La même cellule remplie d'une solution d'acide acétique CH_3COOH à 10^{-2} mol/L a une résistance électrique de 1982 Ohm. Calculez la conductivité équivalente de cette solution à cette concentration.

Correction Exo 1:

1- Constante de la cellule (γ)

$$R_{\text{solution}} = 24,96 \text{ ohm}; K_{\text{solution}} = 1,164 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{\text{solution}} = \gamma G = \frac{\gamma}{R} \quad \longrightarrow \quad \gamma = K_{\text{solution}} \times R_{\text{solution}}$$

Application numérique :

$$\gamma = \text{constante de la cellule (cm}^{-1}\text{)} = 1,164 \cdot 10^{-2} \times 24,96 = 0,29 \text{ cm}^{-1}$$

2- conductivité équivalente (Λ_c) de CH_3COOH

Comme la conductivité équivalente d'un électrolyte Λ_c est reliée à la conductivité spécifique de l'électrolyte par la relation:

$$\Lambda_c = \frac{1000 K_{\text{électrolyte}}}{C \text{ (eqg/L)}}$$

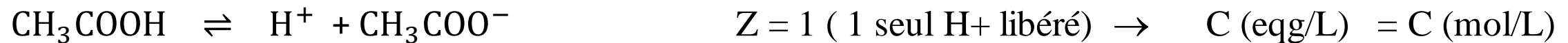
Nous avons également :

$$K_{\text{électrolyte}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{solution}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} - K_{\text{solvant}}^{\text{eau}}$$

$$\text{On a : } K_{\text{solution}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \gamma G = \frac{\gamma}{R} = \frac{0,29}{1982} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{\text{électrolyte}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{solution}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} - K_{\text{solvant}}^{\text{eau}} = 1,46 \cdot 10^{-4} - 0,075 \cdot 10^{-6} \approx 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

La dissociation de CH_3COOH dans l'eau donne:



Finalement la conductivité équivalente de l'acide acétique est égale à :

$$\Lambda_c = \frac{1000 K_{\text{électrolyte}}}{C \text{ (eqg/L)}} = \frac{1000 \times 1,46 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 14,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eqg}^{-1}$$

Exercice 2: On plonge les électrodes d'une cellule d'un conductimètre dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl). On applique aux bornes des électrodes une tension alternative sinusoïdale. Les valeurs efficaces de la tension est $U = 13,7 \text{ V}$ et de l'intensité du courant est $I = 89,3 \text{ mA}$.

1) Calculer la conductance G de la portion d'électrolyte comprise entre les électrodes.

2) La conductivité de cette solution est égale à $K = 0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$, calculer la constante γ de la cellule. (S = siemens = $\text{ohm}^{-1} = \Omega^{-1}$). Si les électrodes, planes et parallèles, sont séparées de 1 cm, quelle est leur surface.

Correction Exo 2:

1- Conductance (G)

$$G = \frac{1}{R}$$

Loi d'ohm: $U = I \times R \longrightarrow R = \frac{U}{I}$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{89,3 \cdot 10^{-3}}{13,7} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}$$

2- Constante de la cellule (γ)

La constante de la cellule (γ) est donnée par la formule suivante : $\gamma = \frac{L}{S}$

Comme la conductivité K de la solution est donnée par l'équation suivante: $K = \gamma \times G$

Donc : $\gamma = K / G = 0,510^{-3} / 6,5 \cdot 10^{-3} = 0,076 \text{ cm}^{-1}$

3- Détermination de la Surface des plaques (S):

$$\gamma = \frac{L}{S} \quad \longrightarrow \quad S = L / \gamma$$

$$S = 1 / 0,076 = 13,16 \text{ cm}^2$$

Exercice 3: On prélève 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on met dans un bécher. On dilue de manière à obtenir un volume total de 500 mL.

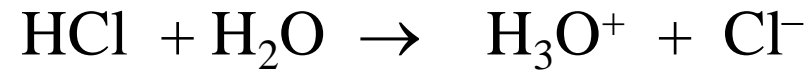
- 1) Déterminer la concentration des ions après dilution.
- 2) Quelle est la conductivité de la solution contenue dans le bécher ?
- 3) On ajoute à ce bécher 1,50 g de chlorure de sodium (NaCl) qu'on dissout totalement après agitation. Déterminer la nouvelle conductivité de la solution.

Données : $\lambda_o (\text{H}^+) = 350 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$; $\lambda_o (\text{Na}^+) = 35 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$; $\lambda_o (\text{Cl}^-) = 76 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$. $\lambda_o (\text{OH}^-) = 200 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$

Correction Exo 3:

1- Déterminer la concentration des ions après dilution:

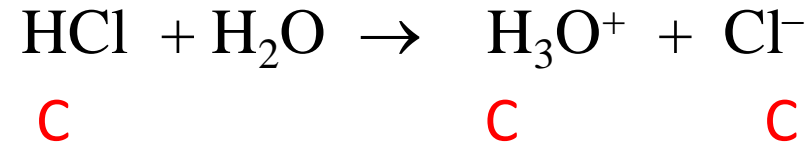
Après dilution la solution contient les constituants suivants :



La dissociation est totale en raison de la forte acidité de HCl et par conséquent la concentration des ions H_3O^+ et Cl^- seront comme suit :

Loi de dilution : $C_i \times V_i = C_f \times V_f$ ($C_i = 0,05 \text{ mol/L}$, $C_f = ??$, $V_i = 10 \text{ mL}$ et $V_f = 500 \text{ mL}$)

$$C_f = C_i \times V_i / V_f = \mathbf{0,001 \text{ mol/L}}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,05 \times 10}{500} = 0,001 \text{ mole/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,05 \times 10}{500} = 0,001 \text{ mole/L}$$

2- Quelle est la conductivité de la solution contenue dans le bécher ?

Nous avons vu que la conductivité spécifique de la solution est donnée par la relation :

$$K_{\text{solution}} = \sum K_i = K_{\text{électrolyte}} + K_{\text{eau}}$$

$$K_{\text{solution}} = \sum 10^{-3} c_i z_i \lambda_i + K_{\text{eau}}$$

La solution contient les ions suivants : (H_3O^+ ; Cl^-) apportés par le HCl et (H_3O^+ ; OH^-) apportés par l'eau. Les concentrations de chaque ion est donnée par le tableau ci-dessous :

Ion	H_3O^+	Cl^-	H_3O^+ (solvant)	OH^- (solvant)
Concentration (mol/L)	0,001	0,001	10^{-7}	10^{-7}

Les valeurs 10^{-7} mol/L de solvant proviennent de la dissociation ionique de l'eau (produit ionique de l'eau qui est égale à $10^{-14} = 10^{-7} \times 10^{-7}$).

Donc la conductivité spécifique de la solution sera selon l'équation ci-dessus :

$$K_{\text{solution}} = \left(\sum C_i \lambda_i Z_i 10^{-3} \right) + K_{\text{eau}}$$

Départ des valeurs de λ_i à la concentration, nous pouvons faire l'approximation $\lambda_i = \lambda_i^\circ$ (pas de grandes différences dans les valeurs). $Z(\text{Cl}^-) = 1$; $Z(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$; $Z(\text{OH}^-) = 1$

Ion	H_3O^+	Cl^-	H_3O^+ (solvant)	OH^- (solvant)
Concentration (mol/L)	0,001	0,001	10^{-7}	10^{-7}
K ionique ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$0,001 \times 350 \times 1 \times 10^{-3}$	$0,001 \times 76 \times 1 \times 10^{-3}$	$10^{-7} \times 350 \times 1 \times 10^{-3}$	$10^{-7} \times 200 \times 1 \times 10^{-3}$

En finalité $K_{\text{solution}} = 0,426 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

3- Conductivité spécifique du mélange (HCl + NaCl)

En ajoutant le NaCl à la solution initiale nous aurons les compositions ioniques données par le tableau ci-dessous : ($M_{\text{NaCl}} = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$)

$$C_{\text{NaCl}} = n/V = m/(M_{\text{NaCl}} \times V) = 1.5 / ((23+35,5) \times 0,5) = 0,0512 \text{ mol/L}$$



$Z(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$; $Z(\text{OH}^-) = 1$, $K_{\text{solution}} = \sum K_i = K(\text{H}_3\text{O}^+) + K(\text{Cl}^-) + K(\text{Na}^+) + K(\text{Cl}^-)$

$K_{\text{ionique}} = C_i \lambda_i Z_i 10^{-3}$

Ion	Concentration (mol/L)	K . Ionique (ohm ⁻¹ . cm ⁻¹)
H ₃ O ⁺ (apporté par HCl)	0,001	0,35. 10 ⁻³
Cl ⁻ (apporté par HCl)	0,001	0,076. 10 ⁻³
Na ⁺ (apporté par NaCl)	(1,5) / [(23+35,5)× 0,5] = 0,05128	1,795. 10 ⁻³
Cl ⁻ (apporté par NaCl)	(1,5) / [(23+35,5)× 0,5] = 0,05128	3,896. 10 ⁻³
H ₃ O ⁺ (solvant)	10 ⁻⁷ ×350×10 ⁻³ (négligeable)	≈ 0
OH ⁻ (solvant)	10 ⁻⁷ ×350×10 ⁻³ (négligeable)	≈ 0

$K_{\text{de la nouvelle solution}} = (0,35 + 0,076 + 1,795 + 3,896).10^{-3} = 6,118 .10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Exercice 4: La conductivité K de l'acide chlorhydrique HCl (solution aqueuse de chlorure d'hydrogène) a été mesurée à différentes concentrations à 25°C . Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Concentration (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
$K \cdot 10^5 (\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$	21,15	42,15	207,9	412	1995,5

- 1) Pour chaque valeur de la concentration, calculer la conductivité équivalente de l'électrolyte $\Lambda_c (\text{HCl})$.
- 2) Tracer la conductivité équivalente de l'électrolyte en fonction de la racine carrée de la concentration. Trouver la conductivité équivalente à dilution infinie $\Lambda_o (\text{HCl})$.
- 3) En déduire la conductivité équivalente ionique à concentration nulle et à 25°C , des ions chlorure. On donne : $\lambda_o(\text{H}^+) = 350 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$

Correction Exo 4:

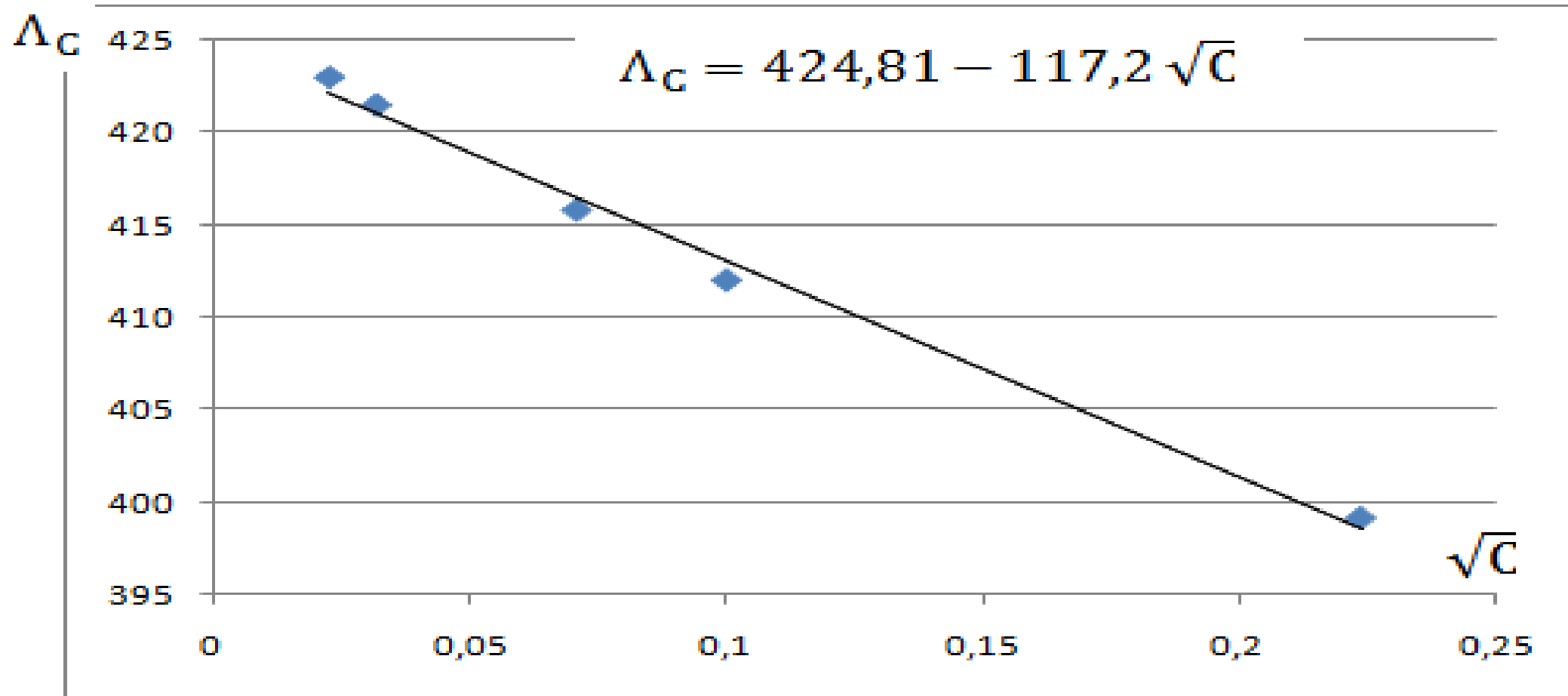
1- Nous calculons pour chaque solution à la concentration donnée, la conductivité équivalente correspondante sachant quelle est donnée par la relation :

$$\Lambda_c = 10^3 \frac{K \text{ (électrolyte)}}{C \text{ (électrolyte)}(\text{eqg/L})}$$

Notons qu'on suppose que la conductivité spécifique de solvant est négligeable de sorte que la conductivité spécifique de l'électrolyte est presque égale à celle de la solution d'où le tableau :

Concentration (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
$K \cdot 10^5 (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	21,15	42,15	207,9	412	1995,5
$\Lambda_c \text{ (HCl) } \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{eqg}^{-1}$	423	421,5	415,8	412	399,1
\sqrt{C}	0,0224	0,0316	0,0707	0,10	0,224

2- Le tracé de Λ_c en fonction de \sqrt{C} donne le graphe suivant :



Le tracé est droite décroissante d'équation : $\Lambda_c = 424,81 - 117,2 \sqrt{C}$

Pour C qui tend vers 0 (dilution infinie) la droite est extrapolée vers C égale à 0 et par conséquent la conductivité équivalente limite de l'électrolyte HCl à dilution infinie est égale à :

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = 424,81 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$$

3- En déduire la conductivité équivalente ionique à concentration nulle et à 25°C, des ions chlorure (Cl⁻).

Donnée : $\lambda_0(\text{H}^+) = 350 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$

A dilution infinie : $\Lambda_c = \Lambda_0 = \sum \lambda^0_i = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$

$$\Lambda_{\text{HCl}} = \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-) \rightarrow \lambda^0(\text{Cl}^-) = \Lambda_{\text{HCl}} - \lambda^0(\text{H}^+) = 424,81 - 350 = 74,81 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$$

Exercice 5: La conductivité équivalente des chlorures de métaux alcalins est donnée dans le tableau suivant en fonction de la concentration à 298 K.

Concentration (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$\Lambda_c(\text{LiCl}) (\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1})$	113,15	112,40	109,40	107,32	104,65
$\Lambda_c(\text{NaCl}) (\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1})$	124,50	123,75	120,65	118,55	115,75
$\Lambda_c(\text{KCl}) (\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1})$	147,81	146,95	143,55	141,55	138,35

- 1) Déterminez le groupe de ce type d'électrolytes en se basant sur la force des électrolytes en général ;
- 2) Déterminez la valeur limite de la conductivité électrique équivalente pour chacun de ces électrolytes ;
- 3) Vérifiez que la loi de migration indépendante des ions à dilution infinie est bien observée pour ces trois électrolytes. Les valeurs limites des conductivités ioniques des ions Li^+ ; Na^+ ; K^+ sont égales respectivement à : 39,6 ; 51,0 ; 74,6 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}$.

Tableau périodique des éléments chimiques

I		Alcalins										Halogènes						VIII	
1 H		Alcalino-terreux										Gaz inertes							
II												III	IV	V	VI	VII	2 He		
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Tb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo		

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Un **métal alcalin** est un élément chimique de la première colonne (1^{er} groupe) du **tableau périodique**, à l'exception de l'hydrogène. Ce sont le lithium ${}_3\text{Li}$, le sodium ${}_{11}\text{Na}$, le potassium ${}_{19}\text{K}$, le rubidium ${}_{37}\text{Rb}$, le césium ${}_{55}\text{Cs}$ et le francium ${}_{87}\text{Fr}$. Il s'agit de **métaux** du bloc s ayant un électron dans la couche de valence.

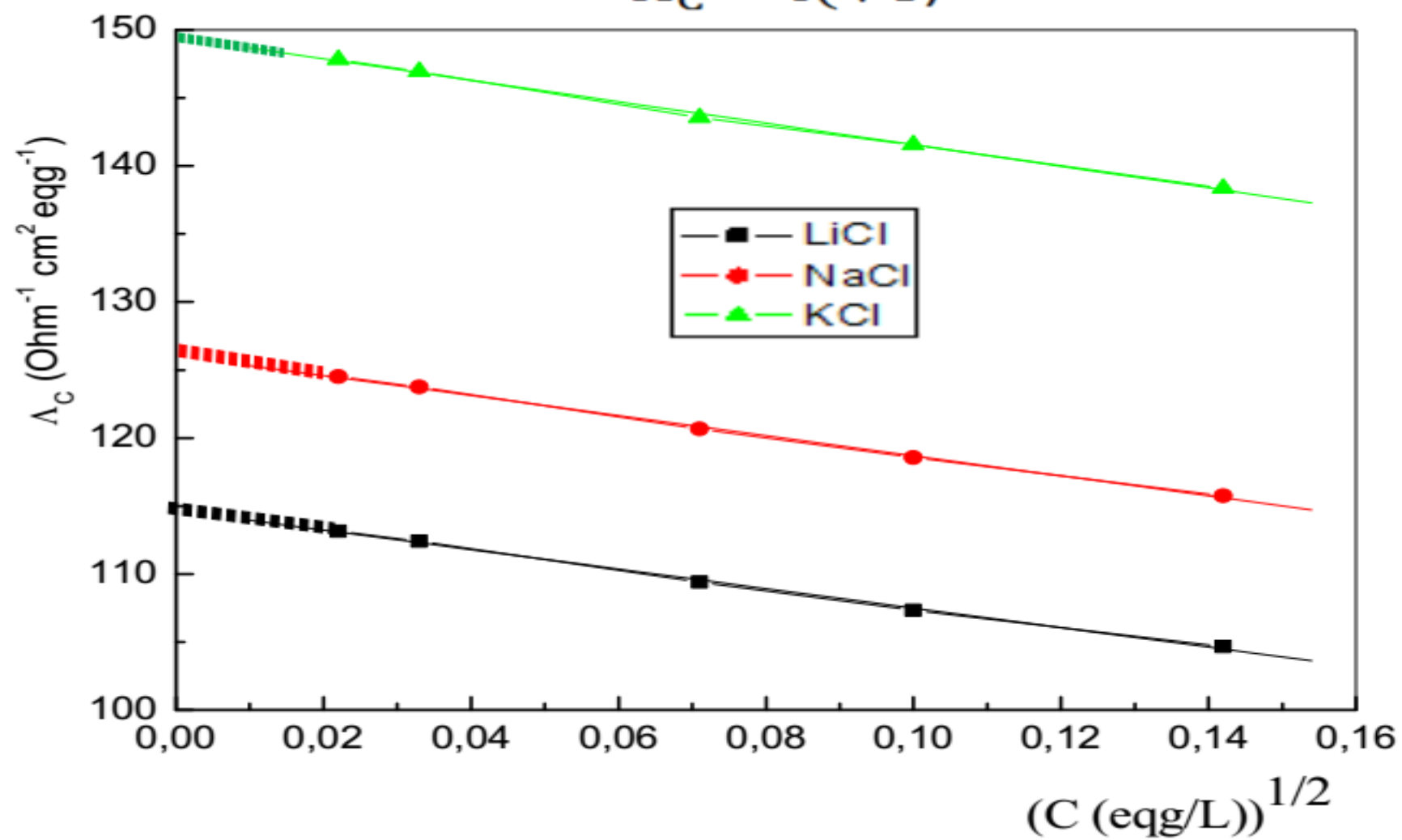
1- Déterminez le groupe de ce type d'électrolytes en se basant sur la force des électrolytes en général

Nous avons trois types de solutions NaCl, LiCl et KCl à différentes concentrations. Nous traçons pour chaque type de solution le graphe:

$$\Lambda_c = f(\sqrt{C})$$

Le tracé donne 03 droites décroissantes linéairement. Ceci montre que les trois électrolytes étudiés sont des électrolytes forts (dissociation totale).

$$\Lambda_C = f(\sqrt{C})$$



2 – A la deuxième question, nous cherchons la conductivité équivalente limite des trois électrolytes autrement dit nous allons extrapoler graphiquement les droites à la dilution infinie (concentration tend vers 0) et l'intersection avec l'axe des ordonnées nous déduirons les valeurs de Λ_o .

L'extrapolation nous donne les valeurs suivantes :

$$\Lambda_o(\text{KCl}) = 149,50 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}$$

$$\Lambda_o(\text{NaCl}) = 126 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}$$

$$\Lambda_o(\text{LiCl}) = 114,70 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}$$

Il est à noter que les sels sont tous des électrolytes forts (dissociation totale donc on devait s'attendre à ce que les courbes soient décroissantes linéaires).

3 – A la troisième question nous allons étudier le comportement de l'ion Cl^- dans les différentes solutions LiCl , NaCl et KCl à une concentration particulière qui est à dilution infinie (c'est-à-dire C tend vers la valeur 0). Comme nous venons de déduire les valeurs des conductivités équivalentes limites à $C = 0$, donc nous allons établir un système d'équation de sorte que :

$$\begin{aligned}\Lambda_o(\text{KCl}) &= \lambda^\circ(\text{K}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \rightarrow \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = \Lambda_o(\text{KCl}) - \lambda^\circ(\text{K}^+) = 149,70 - 74,6 = \mathbf{74,9 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}} \\ \Lambda_o(\text{NaCl}) &= \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \rightarrow \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = \Lambda_o(\text{NaCl}) - \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 126 - 51,0 = \mathbf{75 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}} \\ \Lambda_o(\text{LiCl}) &= \lambda^\circ(\text{Li}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \rightarrow \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = \Lambda_o(\text{LiCl}) - \lambda^\circ(\text{Li}^+) = 114,50 - 39,6 = \mathbf{75,1 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq.g}^{-1}}\end{aligned}$$

Conclusion : Nous obtenons presque la même valeur de Cl^- à dilution infinie dans les différentes solutions, cela veut dire que l'ion Cl^- se déplacera avec la même mobilité.

Exercice 6: On considère les données suivantes relatives à l'acide propionique $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ à 25°C :

10^3 C (mol/L)	0,5668	0,8712	4,8026	15,4010
$\Lambda_{\text{C}}(\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1})$	55,32	45,35	20,10	11,37

- 1) Déterminez la force de cet électrolyte ;
- 2) Calculez le degré de dissociation pour chaque concentration.

Données : La conductivité équivalente limite du sel correspondant ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$) est égale à $85,92 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$, et celles de HCl et de NaCl étant respectivement égales à $425,35$ et $126,35 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$.

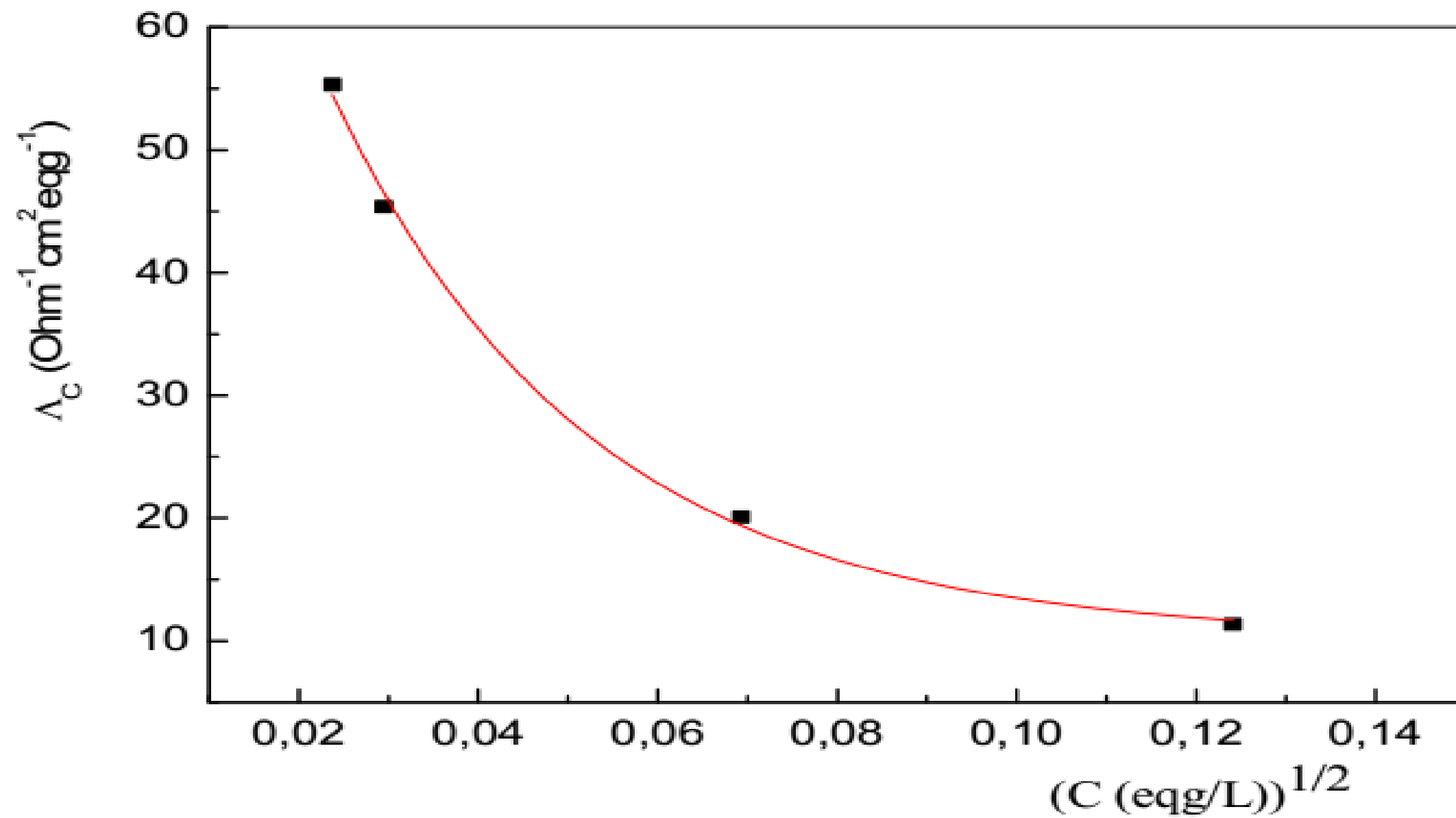
Correction Exo 6:

Nous avons vu dans l'exercice précédent que la force d'un électrolyte est caractérisée par sa dissociation en solution aqueuse.

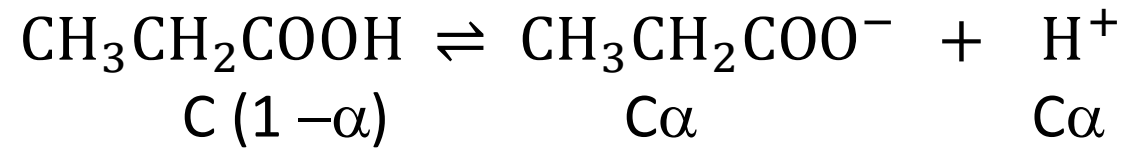
Pour ce la nous allons reprendre la méthode conductimétrique pour connaître si l'acide propionique est un électrolyte fort ou faible autrement dit s'il se dissocie complètement ou partiellement.

Traçons alors le graphe : $\Lambda_c = f(\sqrt{C})$

$10^3 C \text{ (mol/L)}$	0,5668	0,8712	4,8026	15,4010
\sqrt{C}	0,024	0,030	0,069	0,124
$\Lambda_c (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{eqg}^{-1})$	55,32	45,35	20,10	11,37



Le tracé nous donne une courbe décroissante et par conséquent l'acide propionique est un électrolyte faible (acide faible dont la dissociation se met sous la forme suivante :



Par la méthode conductimétrique nous définissons le degré de dissociation d'un électrolyte faible (dissociation partielle) comme étant égale à :

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

Il suffit de trouver juste la valeur de Λ_0 de l'acide propionique et déduire par la suite le rapport du degré de dissociation.

D'après les données nous avons:

$$\Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}) = 85,92 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq. g}^{-1} = \lambda_0^{\text{Na}^+} + \lambda_0^{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-}$$

$$\Lambda_0 (\text{HCl}) = 425,35 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq. g}^{-1} = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda_0 (\text{NaCl}) = 126,35 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq. g}^{-1} = \lambda_0^{\text{Na}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-}$$

\Rightarrow

$$\Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = \Lambda_0 (\text{HCl}) + \Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}) - \Lambda_0 (\text{NaCl})$$

\Rightarrow

$$\Lambda_0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 425,35 + 85,92 - 126,35 = 384,92 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eq. g}^{-1}$$

De cette valeur, le degré de dissociation sera déduit à partir du rapport :

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

et par la suite nous déduisons le tableau ci-dessous :

$10^3 C \text{ (mol/L)}$	0,5668	0,8712	4,8026	15,4010
\sqrt{C}	0,024	0,030	0,069	0,124
$\Lambda_C (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{eqg}^{-1})$	55,32	45,35	20,10	11,37
$\alpha = \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}$	0,144	0,118	0,052	0,03

Une remarque à déduire de ce tableau : lorsque la concentration diminue, le degré de dissociation augmente d'où la proportion des ions augmentent

Exercice 7: Tracez une courbe calculée, représentant la variation de la conductivité spécifique de la solution contenue dans une cellule de conductimétrie, lors d'un dosage conductimétrique d'une solution de HCl 0,1mol/L, par une solution de soude NaOH de concentration 0,2 mol/L. Le volume de la solution de HCl est $V_a = 100$ mL, les volumes de la solution de NaOH à considérer sont : 20 ; 40 ; 50 ; 80 et 100 mL.

On se basera sur les conductivités ioniques équivalentes à dilution infinie pour faire les calculs. Pour la température considérée (25°C), ces valeurs sont les suivantes :

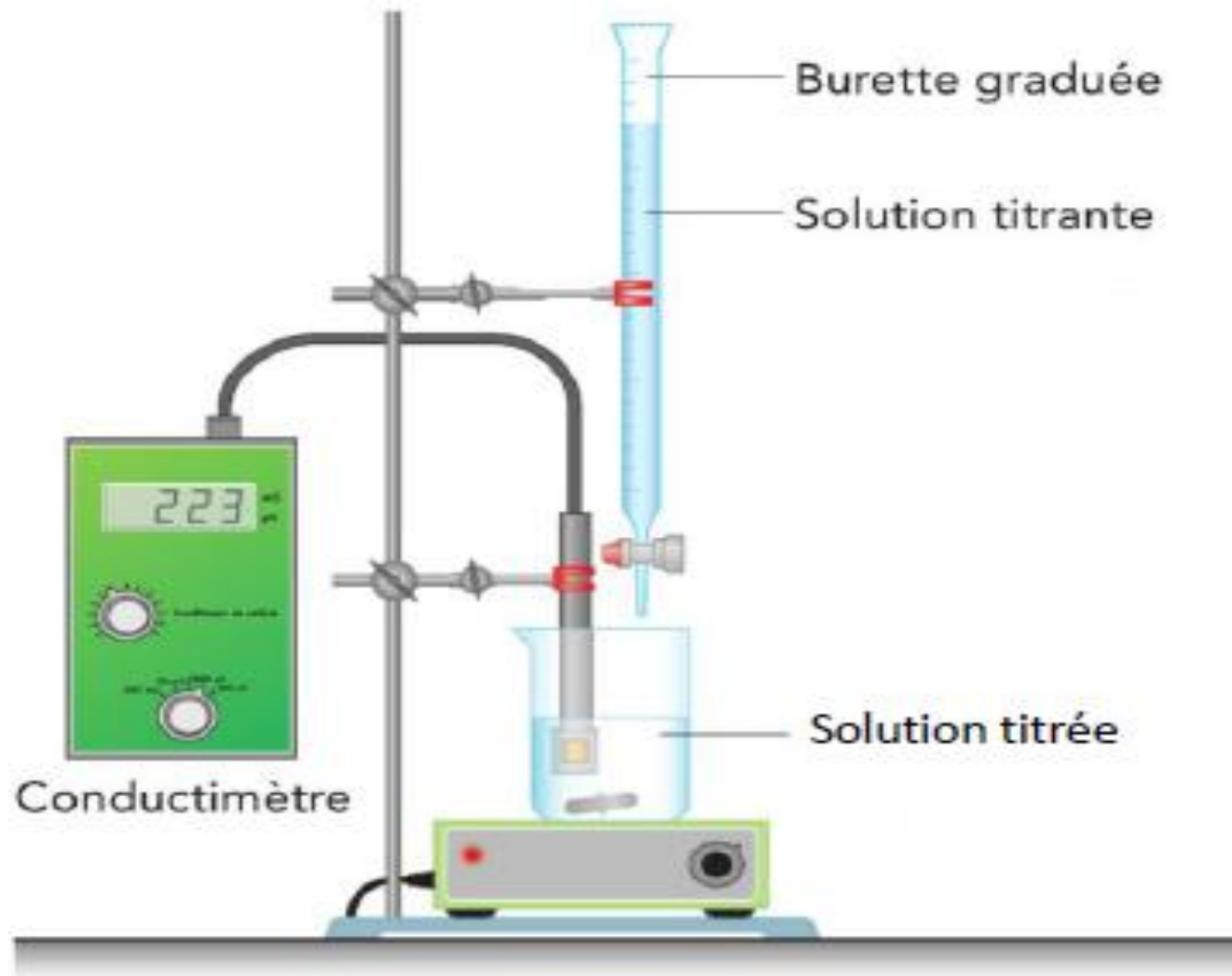
Espèces ioniques	H ⁺	Na ⁺	OH ⁻	Cl ⁻
λ_0 (Ohm ⁻¹ cm ² eqg ⁻¹)	349,0	50,0	198,0	76,0

Correction Exo 7:

L'idée de l'exercice est de suivre un dosage volumétrique par une méthode analytique appropriée. Pour cela, nous proposons de suivre le dosage du HCl par la soude NaOH par la méthode conductimétrique.

Remarque : pour les dosages volumétriques, il est intéressant de choisir la concentration de la solution titrante de concentration supérieure à celle de la solution à titrer afin que la somme des volumes des deux solutions (titrée et titrante) ne soit pas trop éloigné du volume de la solution à titrer autrement dit ($V_{\text{total}} = V_{\text{solution à titrer}} + \text{Volume solution titrante} \approx V_{\text{solution à titrer}}$).

Afin d'éviter une grande dilution de la solution à doser lors des dosages volumétriques, il est intéressant de diluer la solution à titrer, ensuite revenir à la solution mère pour déduire les paramètres demandés.



Montage expérimental

Principe :

1- On mesure la conductivité spécifique (ou la conductance) de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, on ajoute la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence. Cependant, il n'es

t pas nécessaire de « **resserrer** » les versements **au voisinage de l'équivalence**.

2- Si on ne dispose pas d'appareil de mesure de conductivité, nous pouvons évaluer la conductivité spécifique théorique de la solution de la manière suivante :

Etape 1 : écrire la **réaction stockiométrique** de dosage dans notre cas :



Etape 2 : Repérer le point de neutralisation selon les données de l'exercice

$$N_{\text{acide}} \cdot V_{\text{acide}} = N_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}} \Rightarrow V_{\text{base}} = \frac{N_{\text{acide}} \cdot V_{\text{acide}}}{N_{\text{base}}} = \frac{0,1 \cdot 100}{0,2} = 50 \text{ mL}$$

donc il faut 50 mL de base NaOH pour neutraliser l'acide HCl.

Etape 3 : Dresser un tableau pour connaître les concentrations des espèces ioniques à chaque ajout de la base. Ensuite calculer la concentration de chaque ion pour chaque volume proposé lors du dosage (voir tableau).

Les tableaux suivants regroupent les concentrations et la conductivité de la solution aux différents points caractéristiques :

V_b	$[H_3O^+]$	$[Cl^-]$	$[Na^+]$	$[OH^-]$
0	C_a	C_a	0	0
$V_b < V_{\text{éq}}$	$\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	0
$V_b = V_{\text{éq}}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_T}$	0
$V_b > V_{\text{éq}}$	0	$\frac{C_a V_a}{V_T}$	$\frac{C_b V_b}{V_T}$	$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T}$

V_b	$K_{\text{solution}} = \sum K_i = \sum 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i^o$
-------	---------------------------------------------------------------------

0	$[10^{-3} \times (\lambda^o(H_3O^+) \times C_a)] + [10^{-3} \times (\lambda^o(Cl^-)) \times C_a]$
$V_b < V_{\text{éq}}$	$[10^{-3} \times \lambda^o(H_3O^+) \times (\frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_T})] + [10^{-3} \times \lambda^o(Na^+) \times (\frac{C_b V_b}{V_T})] + [10^{-3} \times \lambda^o(Cl^-) \times (\frac{C_a V_a}{V_T})]$
$V_b = V_{\text{éq}}$	$[10^{-3} \times \lambda^o(Na^+) \times \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_T}] + [10^{-3} \times \lambda^o(Cl^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}]$
$V_b > V_{\text{éq}}$	$K_{\text{solution}} = [10^{-3} \times (\lambda^o(Na^+) \times \frac{C_b V_b}{V_T})] + [10^{-3} \times \lambda^o(Cl^-) \times \frac{C_a V_a}{V_T}] + [10^{-3} \times (\lambda^o(OH^-) \times \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_T})]$

<div> <div>Espèces</div> <div>Etape de dosage</div> </div>	[H ⁺] mole/L	[Cl ⁻] mole/L	[Na ⁺] mole/L	[OH ⁻] mole/L
Vbase = 0	0,1	0,1	0	0
Vbase = 20 mL	$(0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 20)/120 = 0,05$	$(0,1 \cdot 100)/120 = 0,083$	$(0,2 \cdot 20)/120 = 0,033$	0
Vbase = 40	$(0,1 \cdot 100 - 0,2 \cdot 40)/140 = 0,014$	$(0,1 \cdot 100)/140 = 0,071$	$(0,2 \cdot 40)/140 = 0,057$	0
Vbase = 50	0	$(0,1 \cdot 100)/150 = 0,067$	$(0,2 \cdot 50)/150 = 0,067$	0
Vbase = 80	0	$(0,1 \cdot 100)/180 = 0,056$	$(0,2 \cdot 80)/180 = 0,089$	$(0,2 \cdot 80 - 0,1 \cdot 100)/180 = 0,033$
Vbase = 100	0	$(0,1 \cdot 100)/200 = 0,05$	$(0,2 \cdot 100)/200 = 0,1$	$(0,2 \cdot 100 - 0,1 \cdot 100)/200 = 0,05$

Remarque : Nous pouvons vérifier que la solution est électriquement équilibrée à chaque étape de dosage (les équivalents grammes positifs égaux aux équivalents grammes négatifs) par exemple:

à $V_{\text{base}} = 40 \text{ mL}$ Bilan ionique : $0,014 \text{ H}^+ + 0,057 \text{ Na}^+ = 0,071 \text{ eqg/L Cl}^-$
 ou encore à $V_{\text{base}} = 80 \text{ mL}$ Bilan ionique : $0,056 \text{ Cl}^- + 0,033 \text{ OH}^- = 0,089 \text{ eqg/L Na}^+$

Etape 4 : Nous appliquerons la relation qui permettra de déterminer la conductivité spécifique de la solution (toutes les espèces chimiques ioniques participent à la conductivité de la solution)

$$K \text{ solution} = 10^{-3} \sum 10^{-3} C_i z_i \lambda_i^0$$

avec

C_i : concentration molaire ionique à chaque étape de dosage ;

z_i : charge de chaque ion ;

λ_i^0 : conductivité équivalente limite ionique ($\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eqg}^{-1}$)

Par exemple à $V_{\text{base}} = 40 \text{ mL}$:

$$K \text{ solution} = 10^{-3} [(0,014 \cdot 1 \cdot 349) + (0,071 \cdot 76) + (0,057 \cdot 1 \cdot 50)]$$

Pour la suite de l'exercice la molarité est confondue à la normalité de HCl et de NaOH et les charges z_i sont toutes égales à 1 (monoacide et monobase).

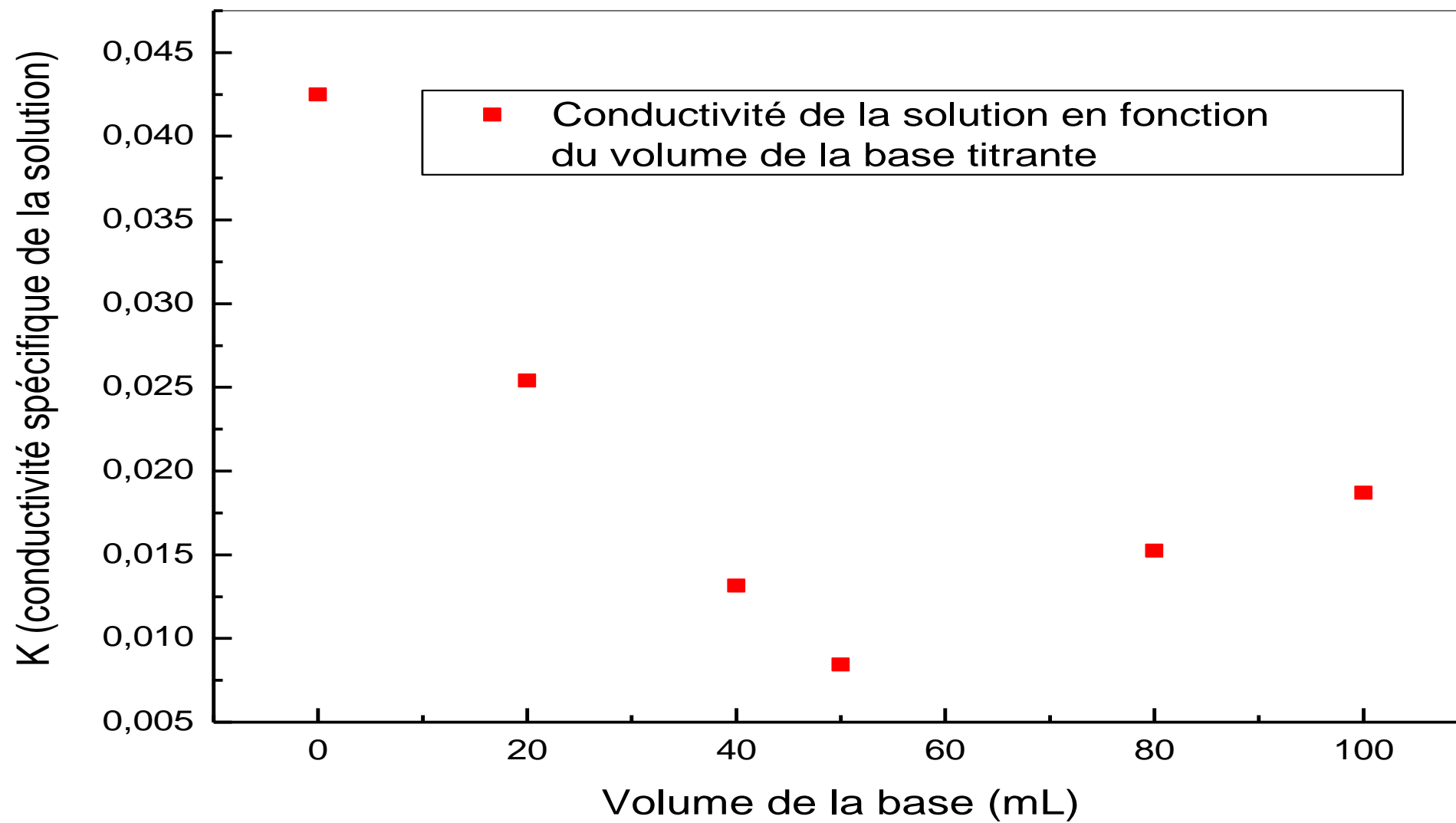
Par la suite nous calculons, la conductivité spécifique ionique pour chaque volume versé par la formule suivante: **$K_i = 10^{-3} C_i Z_i \lambda_i^o$**

K_i (Ohm⁻¹ cm⁻¹)	H ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	OH ⁻
V _{base} = 0 mL	$10^{-3} \times 0,1 \times 1 \times 349$	$10^{-3} \times 0,1 \times 1 \times 76$	0	0
V _{base} = 20 mL	$10^{-3} \times 0,05 \times 1 \times 349$	$10^{-3} \times 0,083 \times 1 \times 76$	$10^{-3} \times 0,033 \times 1 \times 50$	0
V _{base} = 40 mL	$10^{-3} \times 0,014 \times 1 \times 349$	$10^{-3} \times 0,071 \times 1 \times 76$	$10^{-3} \times 0,057 \times 1 \times 50$	0
V _{base} = 50 mL	0	$10^{-3} \times 0,067 \times 1 \times 76$	$10^{-3} \times 0,067 \times 1 \times 50$	0
V _{base} = 80 mL	0	$10^{-3} \times 0,056 \times 1 \times 76$	$10^{-3} \times 0,089 \times 1 \times 50$	$10^{-3} \times 0,033 \times 1 \times 198$
V _{base} = 100 mL	0	$10^{-3} \times 0,05 \times 1 \times 76$	$10^{-3} \times 0,1 \times 1 \times 50$	$10^{-3} \times 0,05 \times 1 \times 198$

K_i (Ohm⁻¹ cm⁻¹)	H ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	OH ⁻
V _{base} = 0 mL	$34,9. 10^{-3}$	$7,6. 10^{-3}$	0	0
V _{base} = 20 mL	$17,45. 10^{-3}$	$6,308. 10^{-3}$	$1,65. 10^{-3}$	0
V _{base} = 40 mL	$4,92. 10^{-3}$	$5,396. 10^{-3}$	$2,85. 10^{-3}$	0
V _{base} = 50 mL	0	$5,092. 10^{-3}$	$3,35. 10^{-3}$	0
V _{base} = 80 mL	0	$4,256. 10^{-3}$	$4,45. 10^{-3}$	$6,534. 10^{-3}$
V _{base} = 100 mL	0	$3,8. 10^{-3}$	$5. 10^{-3}$	$9,9. 10^{-3}$

En finalité un tableau en résumé découle du tableau précédent :

Conductivité de la solution Etape de dosage	K (solution) Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
Vbase = 0	$K_0 = K_{H^+} + K_{Cl^-} = 34,9. 10^{-3} + 7,6. 10^{-3} = 42,50. 10^{-3}$
Vbase = 20 mL	$K_{20} = K_{H^+} + K_{Cl^-} + K_{Na^+} = 17,45. 10^{-3} + 6,308. 10^{-3} + 1,65. 10^{-3} = 25,41. 10^{-3}$
Vbase = 40 mL	$K_{40} = K_{H^+} + K_{Cl^-} + K_{Na^+} = 4,92. 10^{-3} + 5,396. 10^{-3} + 2,85. 10^{-3} = 13,16. 10^{-3}$
Vbase = 50 mL	$K_{50} = K_{Cl^-} + K_{Na^+} = 5,092. 10^{-3} + 3,35. 10^{-3} = 08,44. 10^{-3}$
Vbase = 80 mL	$K_{80} = K_{OH^-} + K_{Cl^-} + K_{Na^+} = 4,256. 10^{-3} + 4,45. 10^{-3} + 6,534. 10^{-3} = 15,24. 10^{-3}$
Vbase = 100 mL	$K_{100} = K_{OH^-} + K_{Cl^-} + K_{Na^+} = 3,8. 10^{-3} + 5. 10^{-3} + 9,9. 10^{-3} = 18,70. 10^{-3}$



$V = 0$: on a les ions H^+ et Cl^- en solution

· $0 < V(\text{base}) < V_{eq} = 50\text{mL}$: la composition ionique de la solution est définie de la façon suivante : H^+ restant ; Cl^- (subit une dilution) ; et Na^+ versés par la base.

Il y a disparition des ions H^+ et apparition des ions Na^+ d'une mobilité inférieure. Donc, **K** la conductivité de la solution décroît.

· $V > V_{eq} = 50\text{mL}$: la composition ionique de la solution devient :

* ajout des ions Na^+ par le biais de la base versée ($NaOH$) ;

* apparition des ions OH^- versés en excès après neutralisation et qui ont une conductivité plus importante que celle de Na^+ et Cl^- (forte mobilité des ions OH^-) ;

* Cl^- qui subit le long du dosage une dilution.

Donc à cette étape de dosage **K** augmente très rapidement.

On devrait trouver graphiquement en joignant les deux branches du tracé : **$V_{eq} = 50\text{ mL}$**

Exercice 8: On désire déterminer la constante de dissociation K_d de l'acide éthanoïque. Pour cela on mesure la résistance d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $12 \text{ k}\Omega$. A la même température la conductivité de l'eau utilisée est de $2,94 \times 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La cellule est telle que $S = 1,1 \text{ cm}^2$ et $L = 1 \text{ cm}$.

1. Déterminer le coefficient de dissociation de l'acide éthanoïque dans cette solution.

2. Déterminer la constante K_d de cet acide.

Données : $\lambda_o (\text{H}^+) = 350 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$; $\lambda_o (\text{Na}^+) = 350 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$; $L_o (\text{CH}_3\text{COONa}) = 91 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$

Correction Exo 8:

1- Détermination de α (degré de dissociation)



Par définition : $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}$ et $\Lambda_c = \frac{1000 K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C(\text{eqg/L})}$

$$\Lambda_o (\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_o (\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda_o (\text{H}^+) - \lambda_o (\text{Na}^+) = 91 + 350 - 50 = \mathbf{391 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{eqg}^{-1}}$$

$$K_{\text{solution}} = \gamma G = \gamma/R \quad \text{et} \quad \gamma = L/S = 1/1.1 = \mathbf{0,91 \text{ cm}^{-1}}$$

$$K_{\text{solution}} = \gamma/R = 0,91/12000 = \mathbf{7,58 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}}$$

$$\Lambda_c = \frac{1000 K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C(\text{eqg/L})} = \frac{10^3 (K_{\text{solution}} - K_{\text{eau}})}{C(\text{eqg/L})} = \frac{1000 (7,58 \cdot 10^{-5} - 2,94 \cdot 10^{-8})}{2,4 \cdot 10^{-3}} = 31,58 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o} = \frac{31,58}{391} = \mathbf{0,081}$$

2- Détermination de K_d (Constante de dissociation de CH_3COOH)

	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) +$	$\text{H}^+(\text{aq})$
A $t = 0$	C	0	0
A l'équilibre	$C (1 - \alpha)$	$C \alpha$	$C \alpha$

$$k_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(C \alpha)(C \alpha)}{C (1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

Exercice 9: Une cellule conductimétrique est plongée dans différentes solutions et donne lieu aux résultats suivants :

[solution].10 ³ (mol/L)	[HCl]	[H ₂ SO ₄]	[NaCl]
Résistance électrique (Ohm)	587	290	1985

- 1) Déterminer la constante de la cellule conductimétrique
- 2) Calculer la conductivité équivalente limite de Na₂SO (10⁻³ Molaire)

Donnée : Λ_o (NaCl) = 126 Ohm⁻¹cm²eqg⁻¹

Correction Exo 9:

1) On cherche la constante de la cellule conductimétrique (γ)

Considérons qu'on est dans les conditions de la dilution infinie pour des concentrations de solutions de 10^{-3} mol/L.

On peut écrire à dilution infinie: $\Lambda_c(\text{NaCl}) = \Lambda_o(\text{NaCl}) = \lambda^o(\text{Na}^+) + \lambda^o(\text{Cl}^-) = \frac{1000 K_{\text{electrolyte}}(\text{NaCl})}{C \text{ (eqg/L)}}$

$K_{\text{solution}} = K_{\text{NaCl}}$ (La conductivité du solvant (eau) est négligée)

$C \text{ molaire} = C \text{ eqg/L (NaCl)}$ $(\text{NaCl})_{(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \quad Z=1)$

$$\Lambda_o(\text{NaCl}) = \frac{1000 K_{\text{solution}}}{C \text{ (eqg/L)}} \rightarrow K_{\text{solution}} = \frac{C \text{ (eqg/L)} \times \Lambda_o}{1000} = \frac{10^{-3} \times 126}{1000} = 126 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Et comme $K_{\text{solution}} = \gamma G$ et $G = 1/R$ (inverse de la résistance)

$$\text{Donc } \gamma = K_{\text{NaCl}} \times R_{\text{NaCl}} = 1985 \times 126 \cdot 10^{-6} = \mathbf{0,25 \text{ cm}^{-1}}$$

2) On cherche la conductivité équivalente limite de Na_2SO_4 (10^{-3} Molaire) : $\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

Comme dans la première réponse, les concentrations de 10^{-3} Molaire sont considérées comme très faible donc se rapprochant de la dilution infinie, nous pouvons donc écrire:



$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) \quad (*)$$

$$\Lambda_o(\text{NaCl}) = \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

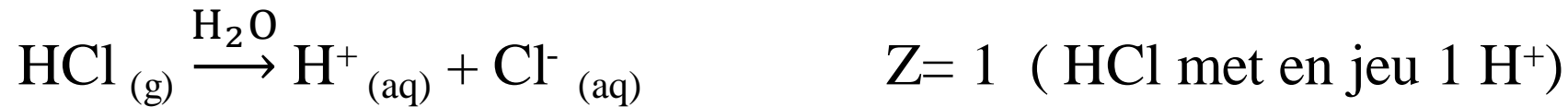
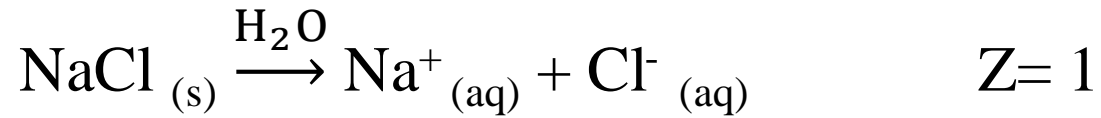
$$\Lambda_o(\text{H}_2\text{SO}_4) = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) \quad (2)$$

$$\Lambda_o(\text{HCl}) = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

Et tirer $\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ à partir des équations 1,2 et 3, comme suit :

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \text{équation1} + \text{équation2} - \text{équation3} = \Lambda_o(\text{NaCl}) + \Lambda_o(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda_o(\text{HCl})$$

Les solutions ont la même concentration molaire et $C \text{ (eqg/L)} = C \text{ molaire}$ pour NaCl et HCl (car $Z = 1$)



$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{ H}^+ \text{ (aq)} + \text{SO}_4^{-2}$ $C \text{ (eqg/L)} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ C molaire}$ (Car le H_2SO_4 met en jeu 2 H^+) donc: $C_{\text{(eqg/L)}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ eqg/L}$

K eau est négligeable.

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \Lambda_o(\text{NaCl}) + \Lambda_o(\text{H}_2\text{SO}_4) - \Lambda_o(\text{HCl})$$

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 K_{\text{NaCl}}}{10^{-3}} + \frac{1000 K_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2 \cdot 10^{-3}} - \frac{1000 K_{\text{HCl}}}{10^{-3}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \gamma G = \gamma / R_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,25/290 = 8,62 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$K_{\text{HCl}} = \gamma G' = \gamma / R_{\text{HCl}} = 0,25/587 = 4,26 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Application numérique:

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 K_{\text{NaCl}}}{10^{-3}} + \frac{1000 K_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2 \cdot 10^{-3}} - \frac{1000 K_{\text{HCl}}}{10^{-3}}$$

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1000 \times 126 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} + \frac{1000 \times 8,62 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} - \frac{1000 \times 4,26 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}}$$

$$\Lambda_o(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 131 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eqg}^{-1}$$

Exercice supplémentaire: L'analyse conductimétrique à 25°C d'une solution électrolytique NaA à donner les résultats suivants :

Concentration. 10^3 (mol/L)	2,1	4,0	7,8	14,2
K. 10^5 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	17,9	33,9	67,2	111,1

1) Quelle est la force électrolytique du NaA ?

2) Dédurre la valeur de la conductivité équivalente limite Λ_o de l'électrolyte NaA.

3) Connaissant les valeurs des électrolytes suivants : Λ_o (NaCl) = $128 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{eqg}^{-1}$;

Λ_o (HCl) = $426 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{eqg}^{-1}$

Dédurre la conductivité équivalente limite (Λ_o) de l'acide HA.

4) Quelle est la conductivité équivalente de l'acide HA qui correspond à une concentration de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et une conductivité spécifique de $8,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

5) Déterminer le coefficient de dissociation de l'acide HA??

Correction Exo supplémentaire:

1) Quelle est la force électrolytique du NaA ?

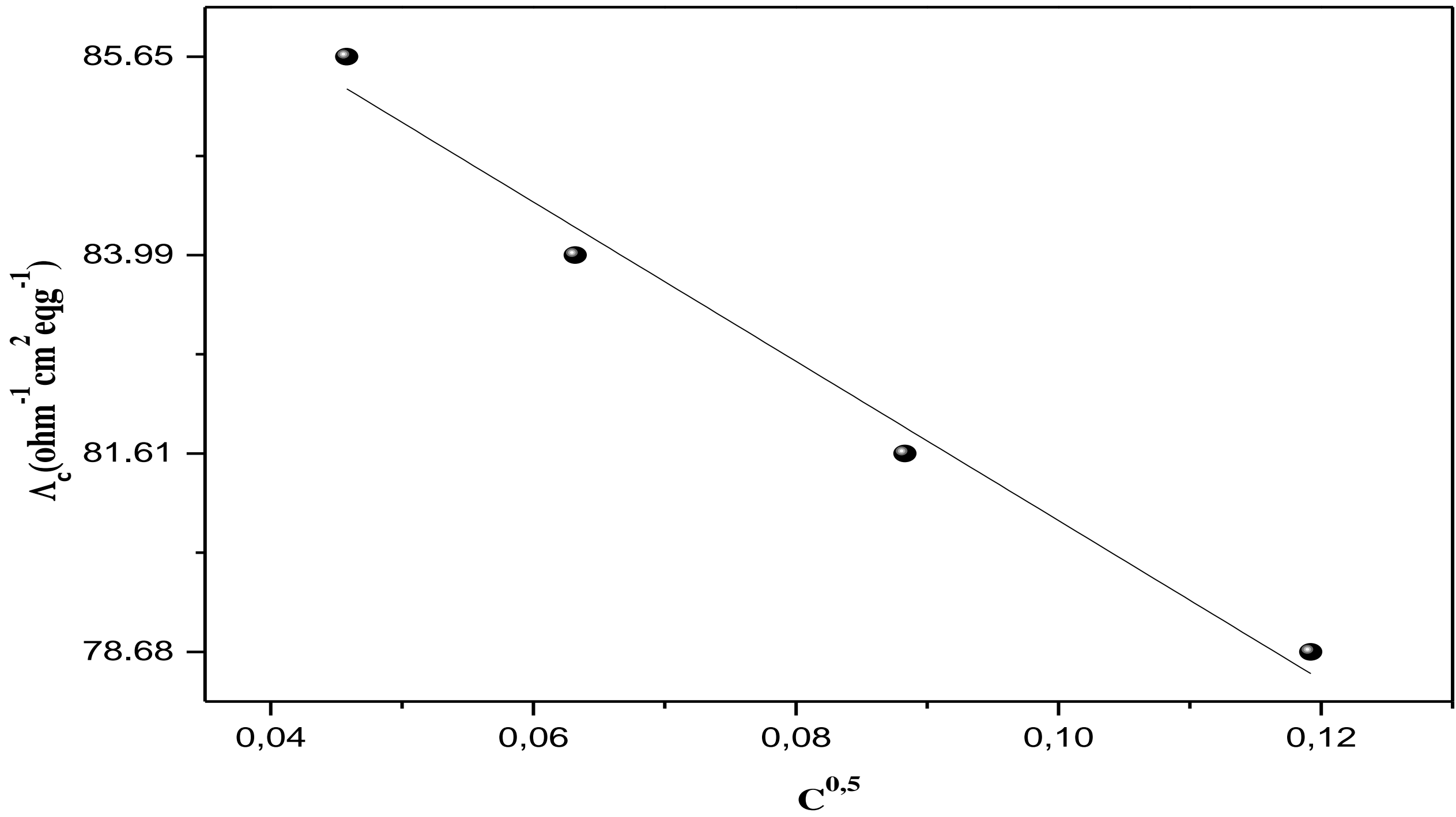
On trace Λ_c en fonction de \sqrt{C}

\sqrt{C}	0,0458	0,0632	0,0883	0,1192
$\Lambda_c (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1})$	85,65	83,99	81,61	78,68

$$\Lambda_c = 10^3 K_{\text{électrolyte}} / C_{(\text{eqg/L})} \quad ; \quad K_{\text{électrolyte}} = K_{\text{solution}} \quad (K_{\text{eau}} \text{ est négligeable})$$



$$Z = 1 \quad ; \quad C_{(\text{eqg/L})} = C_{(\text{mol/L})}$$



1) l'électrolyte NaA est un électrolyte fort.

2) d'après le graphe, $\Lambda_o = 90 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}$

3) $\Lambda_o(\text{HA}) = \Lambda_o(\text{NaA}) + \Lambda_o(\text{HCl}) - \Lambda_o(\text{NaCl})$



$$\Lambda_o(\text{HA}) = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{A}^-) \quad (*)$$

$$\Lambda_o(\text{HCl}) = \lambda^\circ(\text{H}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

$$\Lambda_o(\text{NaA}) = \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{A}^-) \quad (2)$$

$$\Lambda_o(\text{NaCl}) = \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

On tire $\Lambda_o(\text{HA})$ à partir les équations 1, 2 et 3: $\Lambda_o(\text{HA}) = \text{équation 1} + \text{équation 2} - \text{équation 3}$

$$\Lambda_o(\text{HA}) = \Lambda_o(\text{HCl}) + \Lambda_o(\text{NaA}) - \Lambda_o(\text{NaCl})$$

$$\Lambda_o(\text{HA}) = 90 + 426 - 128 = \mathbf{388 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}}$$

$$4) \Lambda_c = (10^3 \text{ K} / \text{C}) = 10^3 \times 8,1 \cdot 10^{-5} / 4,11 \cdot 10^{-3} = \mathbf{19,71 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{eqg}^{-1}}$$

$$5) \text{ Calculons le coefficient de dissociation } \alpha, \alpha = (\Lambda_c / \Lambda_o) = (19,71 / 388) = \mathbf{0,051}$$

Comme α est très petit devant 1, alors l'acide HA est un **électrolyte faible**