

TD Elaps. Conductivité

Exo 1 Acide faible / acide fort

1) HCl est un acide fort. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Expérience en solution: H_2O , H_3O^+ , OH^- , Cl^-

$$\chi = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + [\text{OH}^-] \lambda(\text{OH}^-) + [\text{Cl}^-] \lambda(\text{Cl}^-)$$

On a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 1,0 \text{ mol/m}^3$

$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-11} \text{ mol/L}$ et on peut le négliger.

↳ $\chi = [\text{H}_3\text{O}^+] \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + [\text{Cl}^-] \lambda(\text{Cl}^-)$

$$= (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) C$$

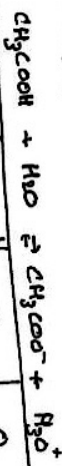
$$\chi_0 = \lambda_{\text{HCl}} \cdot C = 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

• $\chi_0 = k \chi$ so $\frac{1}{k} = \frac{\chi_0}{\chi} \Rightarrow k = \frac{1}{\chi_0} = 4,0 \cdot 10^2 \text{ m}^2 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) CH_3COOH est un acide faible: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Expérience en solution: H_2O , H_3O^+ , OH^- , CH_3COOH , CH_3COO^-

$$\chi = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda(\text{OH}^-) [\text{OH}^-] + \lambda(\text{CH}_3\text{COOH}) [\text{CH}_3\text{COOH}] + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$



	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
↳	C	0	0
↳	C(1-α)	αC	αC

On pose des H_3O^+ . On peut supposer que $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Alors $\chi = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) C \alpha + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) C \alpha$

$$\chi = [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)] C \alpha$$

(1)

et $\frac{1}{k} = k \chi \Rightarrow \chi = \frac{1}{k k}$

$$\alpha = \frac{1}{k k C [\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)]} = 13\%$$

Rém N'oublier pas de multiplier C en mol/m³:
C = 1,0 · 10⁻³ mol/L = 1,0 mol/m³

3) $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log (C \alpha) = 3,9$

(Avec C en mol/L)

Rém: On a $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$ et donc $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 10^{-10} \text{ mol/L}$ on a en raison du négliger $[\text{OH}^-]$.

4) $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}} \right)$

so $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$

so $\text{pK}_a = \text{pH} - \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = 4,7$

Exo 2 NH₃ (Base faible)

Rém: Élévation préliminaire de la cellule conductimétrique:

$G_0 = \frac{1}{R_0} = k \chi_0 \Rightarrow k = \frac{1}{R_0 \chi_0} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) NH_3 est une base faible: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

	NH ₃	NH ₄ ⁺	OH ⁻
↳	C	0	0
↳	C-α	α	α

$\alpha = C \alpha$

(2)

③

espèces en solution: H_2O, H_3O^+, OH^- (admettre H_2O), NH_3, NH_4^+

$$1) \gamma = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(OH^-) \cdot [OH^-] + \lambda(NH_4^+) \cdot [NH_4^+]$$

2) On suppose des OH^- : on va avoir $[OH^-] > [H_3O^+]$, et les probabilités $[OH^-] \gg [H_3O^+]$.

$$3) \gamma \approx \lambda(OH^-) \cdot [OH^-] + \lambda(NH_4^+) \cdot [NH_4^+]$$

$$\Rightarrow \gamma \approx [\lambda(NH_4^+) + \lambda(OH^-)] \cdot C \alpha$$

avec $C \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$ ($C \approx 60 \text{ mol/m}^3$)

3) On dir $R = 14,6 \text{ k} \cdot \Omega$

$$\begin{cases} \gamma = \frac{1}{R} \\ \gamma = [\lambda(NH_4^+) + \lambda(OH^-)] C \alpha \end{cases} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{R \cdot C \cdot [\lambda(NH_4^+) + \lambda(OH^-)]} = 5,1 \cdot 10^{-2}$$

$$[OH^-] = C \alpha = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

On a bien $[H_3O^+] \ll [OH^-]$: Hypothèse OK.

$$pH = -\log([H_3O^+]) = 10,5$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

$$\Rightarrow pK_a = pH - \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) = 9,2$$

Exo3) 1) $NaCl$ est un électrolyte fort (négligeable dissociation): $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

④

espèces en solution: $H_2O, H_3O^+, OH^-, Na^+, Cl^-$ avec $[Na^+] = [Cl^-] = C$

Na^+ et Cl^- n'ont pas de propriétés acido-basiques. $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$, comme pour l'eau pure.

$$\gamma = [H_3O^+] \lambda(H_3O^+) + [OH^-] \lambda(OH^-) + [Na^+] \lambda(Na^+) + [Cl^-] \lambda(Cl^-)$$

négligeable car $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ or $[Na^+] = [Cl^-] = C \gg 10^{-7} \text{ mol/L}$.

$$1) \gamma = (\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)) \cdot C$$

$$\gamma = \lambda_{NaCl} C \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = \lambda_{NaCl} C_1 \\ \gamma_2 = \lambda_{NaCl} C_2 \end{cases}$$

Par ailleurs on évalue la conductance avec du KCl :

$$\begin{cases} C = k \gamma \\ C = \frac{1}{R} \end{cases} \Rightarrow k = \frac{1}{R \gamma} = 11,2 \text{ cm} = 112 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Pour la même solution de $NaCl$: $\gamma_1 = \frac{1}{R_1} = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\gamma_2 = \frac{1}{R_2} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{On en déduit: } \lambda_{NaCl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_1}{C_1} + \frac{\gamma_2}{C_2} \right) = 106 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) Pour une acide faible HA : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

t=0	C	0	0
t	C-x	x	x

espèces en solution: $H_2O, H_3O^+, OH^-, HA, A^-$. la réaction de HA avec l'eau produit des H_3O^+ : on a

(5)

$$[H_3O^+] > [OH^-]$$

On peut raisonnablement supposer que $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ - il suffit d'avoir $\approx 10^{-6} \text{ mol/L}$.

$$x = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(OH^-) \cdot [OH^-] + \lambda(H^+) \cdot [H^+]$$

$$\approx \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(H^+) \cdot [H^+] \text{ car } [OH^-] \text{ devant } [H_3O^+]$$

$$= [\lambda(H_3O^+) + \lambda(H^+)] \cdot x$$

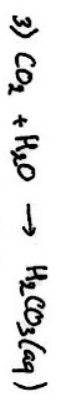
$$\hookrightarrow \boxed{y = \lambda_{HA} \cdot x}$$

$$\text{car } \boxed{\lambda_{HA} = \lambda(H_3O^+) + \lambda(H^+)}$$

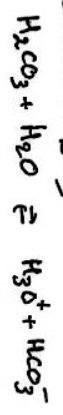
$$\lambda_{HA} = \lambda(H_3O^+) + \lambda(H^+)$$

$$= \lambda(H_3O^+) + \lambda(Ce^+) - \lambda(Ce^+) - \lambda(Na^+) + \lambda(Na^+) + \lambda(H^+)$$

$$\hookrightarrow \boxed{\lambda_{HA} = \lambda_{HCl} - \lambda_{NaCl} + \lambda_{NaA} = 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 364 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$$



On considère H_2CO_3 comme une monoacide faible :



$$x = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(OH^-) \cdot [OH^-] + \lambda(HCO_3^-) \cdot [HCO_3^-]$$

$$\approx \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(HCO_3^-) \cdot [HCO_3^-] \text{ car } [OH^-] \text{ devant } [H_3O^+]$$

$$\boxed{y = \lambda_{H_2CO_3} \cdot x}$$

$$\text{car } \boxed{\lambda_{H_2CO_3} = \lambda(H_3O^+) + \lambda(HCO_3^-)}$$

$$= 399 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

(6)

$$\boxed{E_{vol}}$$

1) Etalonnage avec une solution de KCl décimolaire :

$$G = k \cdot y = \frac{1}{R} \Rightarrow \boxed{k = \frac{1}{R} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}}$$

2) $2n \text{ Cl}_2$ est une électrolyte fort : $2n \text{ Cl}_2 \rightarrow 2n^{2+} + 2 \text{ Cl}^-$

Cl_2	Cl_1	Cl_1	2 Cl_1
0	0	0	0

$$\Rightarrow [Zn^{2+}] = C_1 \text{ et } [Cl^-] = 2 C_1$$

espèces en solution : $H_2O, H_3O^+, OH^-, Zn^{2+}, Cl^-$

$$y_1 = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(OH^-) \cdot [OH^-] + 2 \lambda(Zn^{2+}) \cdot [Zn^{2+}] + \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-]$$

comme pour l'eau pure

Si C_1 est suffisamment grande, on pourra négliger la contribution des ions de l'eau (il suffit d'avoir

$$C_1 \gg 10^{-5} \text{ mol/L})$$

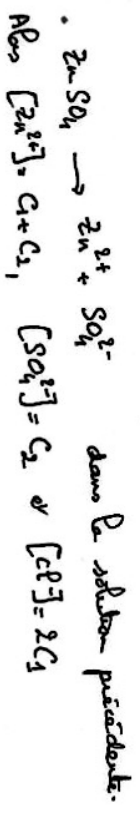
$$\text{Alors } y_1 \approx 2 \lambda(Zn^{2+}) \cdot C_1 + \lambda(Cl^-) \cdot 2 C_1$$

$$\boxed{y_1 = 2 [\lambda(Zn^{2+}) + \lambda(Cl^-)] \cdot C_1}$$

$$\text{Ensuite } y_1 = \frac{1}{k R_1}$$

$$\boxed{C_1 = \frac{1}{2 k R_1 [\lambda(Zn^{2+}) + \lambda(Cl^-)]} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

Rem On a bien une concentration C_1 suffisamment grande pour négliger la conductivité des ions de l'eau.



(7)

Species in solution: H_2O , H_3O^+ , OH^- , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} .

We neglect the contribution to H_3O^+ or OH^- :

$$\gamma_2 = 2\lambda(\text{Zn}^{2+}) \cdot [\text{Zn}^{2+}] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + 2\lambda(\text{SO}_4^{2-}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$= 2\lambda(\text{Zn}^{2+}) \cdot (C_1 + C_2) + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot 2C_1 + 2\lambda(\text{SO}_4^{2-}) \cdot C_2$$

$$\gamma_2 = 2\lambda[\lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot C_1 + 2\lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})] \cdot C_2$$

$$\rho_{\text{osmotic}} \gamma_2 = \frac{1}{kR_2} \cdot \frac{1}{kR_2} = \frac{1}{kR_1} + 2\lambda[\lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})] \cdot C_2$$

$$C_2 = \frac{R_1 - R_2}{2kR_1R_2[\lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})]} = \frac{5,00 \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$