

Exercice 31 p 91 :a) Conductivité de chaque solution :

Par définition on a : $G = \frac{\sigma}{k}$ ou k est la constante de cellule.

Soit : $\sigma = k \times G$

AN : on a $k = 15,0 \text{ m}^{-1}$

Solutions	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
	K ⁺ + F ⁻	K ⁺ + Cl ⁻	K ⁺ + Br ⁻	K ⁺ + I ⁻
G (S)	$8,54 \times 10^{-4}$	$9,93 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$9,95 \times 10^{-4}$
$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	$1,28 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$

b) Expression de la conductivité en fonction des concentrations :

Les expressions des conductivités des solutions sont :

pour S₁ : $\sigma_1 = \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{F^-} \times [F^-]$ avec $[K^+] = [F^-] = C$

pour S₂ : $\sigma_2 = \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$ avec $[K^+] = [Cl^-] = C$

pour S₃ : $\sigma_3 = \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{Br^-} \times [Br^-]$ avec $[K^+] = [Br^-] = C$

pour S₄ : $\sigma_4 = \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{I^-} \times [I^-]$ avec $[K^+] = [I^-] = C$

Soit encore :

$$\sigma_1 = (\lambda_{K^+} + \lambda_{F^-}) \times C$$

$$\sigma_2 = (\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \times C$$

$$\sigma_3 = (\lambda_{K^+} + \lambda_{Br^-}) \times C$$

$$\sigma_4 = (\lambda_{K^+} + \lambda_{I^-}) \times C$$

c) Conductivités molaires des anions halogénures :

Des relations ci dessus on déduit que : $\frac{\sigma_1}{C} = \lambda_K + \lambda_F$

Soit : $\lambda_F = \frac{\sigma_1}{C} - \lambda_K$

De la même manière on détermine que :

$$\lambda_{Cl} = \frac{\sigma_2}{C} - \lambda_K$$

$$\lambda_{Br} = \frac{\sigma_3}{C} - \lambda_K$$

$$\lambda_I = \frac{\sigma_4}{C} - \lambda_K$$

AN : Sachant que $\lambda_{K^+} = 7,35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et que $C = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1,00 \text{ mol.m}^{-3}$.

On en déduit que :

ions	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Conductivités molaires ioniques (S.m ² .mol ⁻¹)	$5,45 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-3}$	$7,85 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^{-3}$

c) Écart relatif :

L'écart relatif que l'on notera e , entre la valeur obtenue et la valeur de tableau des conductivités est donné par la relation suivante :

$$e = \frac{|\lambda_{\text{obtenu}} - \lambda_{\text{tableau}}|}{\lambda_{\text{tableau}}} \times 100$$

Soit les résultats numériques suivants :

ions	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Conductivités molaires ioniques obtenues (S.m ² .mol ⁻¹)	5,45×10 ⁻³	7,55×10 ⁻³	7,85×10 ⁻³	7,55×10 ⁻³
Conductivités molaires ioniques des tables (S.m ² .mol ⁻¹)	5,54×10 ⁻³	7,631×10 ⁻³	7,81×10 ⁻³	7,68×10 ⁻³
Écart relatif	1,6%	1,1%	0,5%	1,7%

e) Classement des anions en fonction de leur conductivité molaire ionique :

On obtient : $\lambda_{\text{Br}^-} > \lambda_{\text{I}^-} > \lambda_{\text{Cl}^-} > \lambda_{\text{F}^-}$.

L'ordre trouvé ne correspond pas du tout au classement que l'on aurait fait à partir du tableau périodique, sachant que plus la taille de l'ion est faible et plus sa conductivité molaire ionique est importante.

f) Interprétation de la différence :

La conductivité molaire ionique dépend de la taille **de l'ion solvaté**, et non pas de l'ion isolé seul. C'est ce qui explique cette différence entre le classement établi ci dessus et le classement que l'on aurait fait à partir du tableau périodique.