

Corrigée Travaux Dirigés de la série 2

Exercice 1 :

Par définition, $\log \gamma_i = -0.5Z_i^2\sqrt{I}$, (Equation de DEBYE HUCKEL)

Avec, $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$

Pour MgCl₂



T=0 :	C ₀	0	0
T=final :	0	C ₀	2C ₀

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Mg}^{2+}} \times Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \times Z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (C_0 \times Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + 2C_0 \times Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$= \frac{1}{2} (10^{-3} \times (2)^2 + 2 \times 10^{-3} \times (1)^2) = 3 \times 10^{-3} \text{ mol / lit}$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.5(-1)^2 \sqrt{3 \times 10^{-3}} = -0.02739, \text{ Par conséquent : } \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.9389$$

Pour LaCl₃



T=0 :	C ₀	0	0
T=final :	0	C ₀	3C ₀

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{La}^{3+}} \times Z_{\text{La}^{3+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \times Z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2} (C_0 \times Z_{\text{La}^{3+}}^2 + 3C_0 \times Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$= \frac{1}{2} (10^{-3} \times (3)^2 + 3 \times 10^{-3} \times (1)^2) = 6 \times 10^{-3} \text{ mol / lit}$$

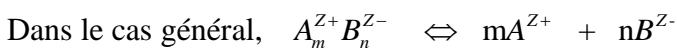
$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.5(-1)^2 \sqrt{6 \times 10^{-3}} = -0.03873, \text{ Par conséquent : } \gamma_{\text{Cl}^-} = -0.9147$$

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

Exercice 2 :



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



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

avec $p = m + n$

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

$$p \log \gamma_{\pm} = \left[-0.5mZ_+^2 \sqrt{I} \right] + \left[0.5nZ_-^2 \sqrt{I} \right] = -0.5\sqrt{I} (mZ_+^2 + nZ_-^2).$$

Or $mZ_+ = nZ_-$ due à la neutralité de la molécule

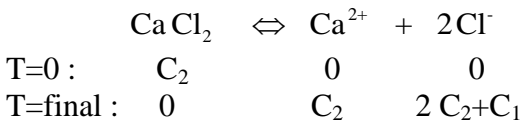
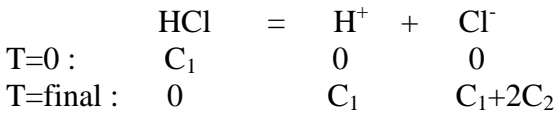
$$p \log \gamma_{\pm} = -0.5\sqrt{I} (mZ_+Z_+ + nZ_-Z_-) = -0.5\sqrt{I} (mZ_+Z_- + nZ_+Z_-) = -0.5Z_+Z_- \sqrt{I} (m+n)$$

$$p \log \gamma_{\pm} = -0.5Z_+Z_- \sqrt{I} (p) \Rightarrow \log \gamma_{\pm} = -0.5Z_+Z_- \sqrt{I}$$

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 :



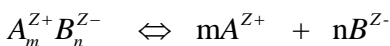
$$C_{\text{H}^+} = C_1 = 1 \text{ mol / lit}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 2C_2 + C_1 = 2 \times 0.1 + 1 = 1.2 \text{ mol / lit}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_2 = 0.1 \text{ mol / lit}$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (C_{\text{H}^+} \times Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \times Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} \times Z_{\text{Ca}^{2+}}^2) = \frac{1}{2} (C_1 \times Z_{\text{H}^+}^2 + (2C_2 + C_1) \times Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_2 \times Z_{\text{Ca}^{2+}}^2) \\ &= \frac{1}{2} (1 \times (1)^2 + (1.2) \times (1)^2 + 0.1 \times (2)^2) = 1.3 \text{ mol / lit} \end{aligned}$$

Exercice 4 :



$$m_{\pm} = (m_A^x \times m_B^y)^{\frac{1}{x+y}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i Z_i^2$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 : m_{\pm} = \left[(x.m_A)^x \times (y.m_B)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} = \left[(x)^x \times (y)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} \times m = \left[(1)^1 \times (2)^2 \right]^{\frac{1}{3}} \times 0.05 = 0.08$$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Ca^{2+}} \times Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{NO_3^-} \times Z_{NO_3^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(0.05 \times (2)^2 + (2 \times 0.05) \times (1)^2 \right) = 0.15$$

$$\text{NaOH: } m_{\pm} = \left[(x)^x \times (y)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} \times m = \left[(1)^1 \times (1)^1 \right]^{\frac{1}{2}} \times 0.05 = 0.05$$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Na^+} \times Z_{Na^+}^2 + C_{OH^-} \times Z_{OH^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(0.05 \times (1)^2 + (0.05) \times (1)^2 \right) = 0.05$$

$$\text{MgSO}_4: m_{\pm} = \left[(x)^x \times (y)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} \times m = \left[(1)^1 \times (1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \times 0.05 = 0.05$$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Mg^{2+}} \times Z_{Mg^{2+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} \times Z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(0.05 \times (2)^2 + (0.05) \times (2)^2 \right) = 0.2$$

Exercice 5.

Par définition, $\log \gamma_{\pm} = -0.5 Z_+ Z_- \sqrt{I}$, $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$

1.- HCl :

a- $C=10^{-4}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{H^+} \times Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \times Z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-4} \times (1)^2 + 10^{-4} \times (1)^2 \right) = 10^{-4}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 1 \times 1 \sqrt{10^{-4}} = -0.005 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.988$$

b- $C=10^{-3}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{H^+} \times Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \times Z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-3} \times (1)^2 + 10^{-3} \times (1)^2 \right) = 10^{-3}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 1 \times 1 \sqrt{10^{-3}} = -0.0158 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.946$$

2.-CaCl₂ :

a- $C=10^{-4}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Ca^{2+}} \times Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{Cl^-} \times Z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-4} \times (2)^2 + 2 \times 10^{-4} \times (1)^2 \right) = 3 \times 10^{-4}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 2 \times 1 \sqrt{3 \times 10^{-4}} = -0.0173 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.960$$

b- $C=10^{-3}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Ca^{2+}} \times Z_{Ca^{2+}}^2 + C_{Cl^-} \times Z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-3} \times (1)^2 + 10^{-3} \times (1)^2 \right) = 10^{-3}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 1 \times 1 \sqrt{10^{-3}} = -0.0158 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.946$$

3.-MgSO₄ :

a- $C=10^{-4}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Mg^{2+}} \times Z_{Mg^{2+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} \times Z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-4} \times (2)^2 + 10^{-4} \times (2)^2 \right) = 4 \times 10^{-4}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 2 \times 2 \sqrt{4 \times 10^{-4}} = -0.04 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.912$$

b- $C = 10^{-3}$

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Mg^{2+}} \times Z_{Mg^{2+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} \times Z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} \left(10^{-3} \times (2)^2 + 10^{-3} \times (2)^2 \right) = 4 \times 10^{-3}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 \times 2 \times 2 \sqrt{4 \times 10^{-3}} = -0.004 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.929$$