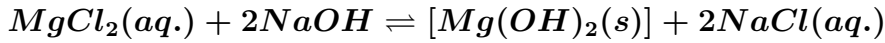


- 10.3 En négligeant les effets dus aux variations de volume, pensez-vous que la force ionique augmente, diminue ou reste pratiquement cnst. lors de l'addition de NaOH à 1 solut. diluée de :
- (a) chlorure de magnésium, [il se forme du $Mg(OH)_2(s)$] ?
 - (b) acide chlorhydrique ?
 - (c) acide acétique ?

Solution

(a) Ecrivons l'équation de la réaction équilibrée :



En solution aqueuse, le chlorure de magnésium se dissocie entièrement, la force ionique est :

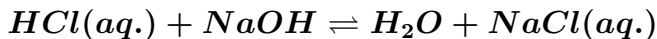
$$I_0 = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] * z_{Mg^{2+}}^2 + [Cl^-] * z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2}(C_{MgCl_2}^0 * 4 + 2C_{MgCl_2}^0 * 1) = \frac{1}{2} * 6C_{MgCl_2}^0 = 3C_{MgCl_2}^0$$

Au cours de la réaction, chaque ion de magnésium réagit avec 2 hydroxydes pour former un précipité dont le produit de solubilité est très faible ($7.1 * 10^{-12}$). Donc la concentration en hydroxyde libre diminue drastiquement ($[OH^-] = \sqrt[3]{2 * 7.1 * 10^{-12}}$). Il en est de même pour le magnésium qui se trouve essentiellement dans le précipité. Seules restent en solution les ions de sodium et de chlorure. La force ionique devient :

$$I_f = \frac{1}{2}([Na^+] * z_{Na^+}^2 + [Cl^-] * z_{OH^-}^2) = \frac{1}{2}(2C_{MgCl_2}^0 * 1 + 2C_{MgCl_2}^0 * 1) = \frac{1}{2} * 4C_{MgCl_2}^0 = 2C_{MgCl_2}^0$$

La force ionique diminue donc pour autant que l'on considère que l'ajout de la soude se limite à dans un rapport stoechiométrique de la réaction complète sans excédent de réactifs. L'ajout de plus d'une mole et demie de soude, rend la force ionique supérieure ou égale à la valeur initiale.

(b) Ecrivons l'équation de la réaction équilibrée :



En solution aqueuse, l'acide chlorhydrique se dissocie entièrement, la force ionique est donc :

$$I_0 = \frac{1}{2}([H^+] * z_{H^+}^2 + [Cl^-] * z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2}(C_{HCl}^0 * 1 + C_{HCl}^0 * 1) = \frac{1}{2} * 2C_{HCl}^0 = C_{HCl}^0$$

Au cours de la réaction, chaque proton est neutralisé par un hydroxyde. Seules restent en solution les ions de sodium et de chlorure. La force ionique devient :

$$I_f = \frac{1}{2}([Na^+] * z_{Na^+}^2 + [Cl^-] * z_{OH^-}^2) = \frac{1}{2}(C_{HCl}^0 * 1 + C_{HCl}^0 * 1) = C_{HCl}^0$$

La force ionique reste donc const. pour autant que l'on considère que l'ajout de la soude se limite à un rapport stoechiométrique de la réaction complète sans excédent de réactifs. L'ajout de plus d'1 mole de soude, rend la force ionique supérieure ou égale à la valeur initiale. Il faut remarquer que l'on a pas tenu compte de la contribution des ions hydromiums aux concentrations de protons et donc de la force ionique. Avant la réaction celle-ci est très négligeable devant la pression de l'acide (Loi de Le Châtelier) 10^{-14} , pour 1 mole de HCl, mais à la neutralisation par la soude, elle prend sa valeur dans de l'eau pure de 10^{-7} , même si cette contribution est très faible , on dira que la force ionique sera très légèrement supérieure si l'on veut être très précis.

(c) Ecrivons l'équation de la réaction équilibrée :



En solution aq., l'acide acétique se dissocie faiblement, $K_{ac} = 1.75 \cdot 10^{-5}$. la force ionique est donc :

$$I_0 = \frac{1}{2}([H^+]z_{H^+}^2 + [AcO^-]z_{AcO^-}^2) = \frac{1}{2}(\sqrt{K_{ac} \cdot C_0} * 1 + \sqrt{K_{ac} \cdot C_0} * 1) = \sqrt{K_{ac} \cdot C_0} \stackrel{C_0 \approx 1M}{=} 0.004$$

Au cours de la réaction, chaque proton provenant de l'acide est neutralisé par un hydroxyde, il reste une quantité de protons très faible présents dans la solution neutralisée et formée par la dissociation de l'eau. Seules restent donc en solution les ions de sodium et d'acétate en quantités appréciables par la réaction complète de neutralisation . La force ionique devient :

$$I_f = \frac{1}{2}([AcO^-] * z_{AcO^-}^2 + [Na^+] * z_{Na^+}^2) = \frac{1}{2}(AcOH_0 * 1 + C_{NaOH}^0 * 1) \stackrel{\text{ajout équimol.}}{=} 2AcOH_0 \geq \sqrt{K_{ac} \cdot C_0}$$

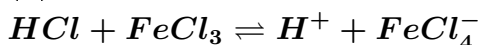
En effet, si la quantité de soude ajouté égale à la quantité d'acide, la concentration d'acétate sera supérieure à celle de l'acide en solution pure, puisque la soude se dissocie entièrement et force la formation d'acétate (Loi de Le Châtelier), de plus s'ajoute dans la force ionique celle du sodium pris ici au moins équimolaire à l'acide. Donc la force ionique augmente de manière importante.

10.4 En négligeant les effets dus aux variations de volume, pensez-vous que la force ionique augmente, diminue ou reste pratiquement cnst. lors de l'addition de chlorure de fer III à :

- (a) HCl?
- (b) NaOH?
- (c) AgNO₃?

Solution

(a) Ecrivons l'équation de la réaction équilibrée :



En solution aqueuse, le chlorure de magnésium se dissocie entièrement, la force ionique est :

$$I_0 = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] * z_{Mg^{2+}}^2 + [Cl^-] * z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2}(C_{MgCl_2}^0 * 4 + 2C_{MgCl_2}^0 * 1) = \frac{1}{2} * 6C_{MgCl_2}^0 = 3C_{MgCl_2}^0$$

Au cours de la réaction, chaque ion de magnésium réagit avec 2 hydroxydes pour former un précipité dont le produit de solubilité est très faible ($7.1 * 10^{-12}$). Donc la concentration en hydroxyde libre diminue drastiquement ($[OH^-] = \sqrt[3]{2 * 7.1 * 10^{-12}}$). Il en est de même pour le magnésium qui se trouve essentiellement dans le précipité. Seules restent en solution les ions de sodium et de chlorure. La force ionique devient :

$$I_f = \frac{1}{2}([Na^+] * z_{Na^+}^2 + [Cl^-] * z_{OH^-}^2) = \frac{1}{2}(2C_{MgCl_2}^0 * 1 + 2C_{MgCl_2}^0 * 1) = \frac{1}{2} * 4C_{MgCl_2}^0 = 2C_{MgCl_2}^0$$

La force ionique diminue donc pour autant que l'on considère que l'ajout de la soude se limite à dans un rapport stoechiométrique de la réaction complète sans excédent de réactifs. L'ajout de plus d'une mole et demie de soude, rend la force ionique supérieure ou égale à la valeur initiale.
