

EXAMEN

PHYSICO CHIMIE DES ELECTROLYTES (1 heure 30 mn)

Exercice I

On considère une cellule de Hittorf avec des électrodes de cuivre. Chaque compartiment de celle-ci contient 80 ml d'une solution 10^{-2} M de CuSO_4 . On fait passer un courant de 100 mA pendant une heure à travers la cellule et on trouve à la fin que la concentration du sulfate de cuivre dans le compartiment cathodique est de $8,5 \cdot 10^{-4}$ M.

- 1- Ecrire les réactions aux électrodes.
- 2- Etablir le bilan Hittorf dans les deux compartiments.
- 3- Calculer $t_{\text{Cu}^{2+}}^+$

Exercice II

On fait passer un courant de 0,0275 A dans une cellule de Hittorf contenant du NaCl 0.05 M pendant 1 h, (On note un dégagement de Cl_2 à l'anode et de H_2 à la cathode). Après électrolyse, la concentration du compartiment anodique est de 0,045 M en NaCl et la solution anodique correspondante pèse 80 g (densité=1). L'anode et la cathode sont en platine.

- Ecrire les réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode.
- Etablir l'expression des bilans anodique et cathodique.
- Calculer les nombres de transport de Na^+ et Cl^- d'après le bilan anodique.

Exercice III

On considère la pile schématisée par : $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (0,18\text{M}) // \text{Zn}^{2+} (0,30\text{M}) / \text{Zn}$

Les deux compartiments ont le même volume : $V = 100$ ml.

- 1) Déterminer le potentiel de chacune des électrodes et la f.e.m de la pile.
- 2) Calculer la constante de l'équilibre : $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$
- 3) Déterminer la composition de la pile (le nombre de mole dans chaque compartiment) lorsqu'elle ne débite plus (équilibre).

On donne : $E_0 \text{Ag}^+ / \text{Ag} = 0,80$ V.

$E_0 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76$ V.

CORRECTION

Exercice I :

Données :

- Avant électrolyse :

Compartiment cathodique :

Electrode de Cuivre

Solution: CuSO_4 10^{-2} M, $V=80\text{mL}$

→ Passage d'un courant de $I = 100\text{mA}$ pour $t = 1\text{h} = 3600\text{s}$

Compartiment anodique :

Electrode de Cuivre

Solution: CuSO_4 10^{-2} M, $V=80\text{mL}$

- Après électrolyse :

Compartiment cathodique :

$[\text{CuSO}_4] = 8.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Questions:

1- Ecrivez les réactions aux électrodes ;

2- Le bilan Hittorff

<p>Réactions: Anode (+) : oxydation de Cu : $\frac{1}{2} \text{Cu} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^-$ Bilan anodique pour 1 Faraday Réaction : gain $1\text{equiv Cu}^{2+} \equiv +t^+\text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq Cu}^{2+}$ Migration : gain $t^- \text{eq SO}_4^{2-} \equiv +t^- \text{eq SO}_4^{2-}$ perte $t^+ \text{eq Cu}^{2+} \equiv -t^+ \text{eq Cu}^{2+}$ Bilan = réaction + migration $= +t^+ \text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq SO}_4^{2-} - t^+ \text{eq Cu}^{2+}$ $= +t^- \text{eq CuSO}_4$</p>	<p>Cathode (-) : réduction de Cu^{2+} $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$ Bilan cathodique pour 1 Faraday Réaction : perte $1\text{equiv Cu}^{2+} \equiv -t^+ \text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq Cu}^{2+}$ Migration : perte $t^- \text{eq SO}_4^{2-} \equiv -t^- \text{eq SO}_4^{2-}$ gain $t^+ \text{eq Cu}^{2+} \equiv +t^+ \text{eq Cu}^{2+}$ Bilan = réaction + migration $= -t^+ \text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq SO}_4^{2-} + t^+ \text{eq Cu}^{2+}$ $= -t^- \text{eq CuSO}_4$</p>
---	---

3- $t^+_{\text{Cu}^{2+}} = ?$

- Calculez la quantité de courant électrique qui a traversée la cellule ;

Après électrolyse : selon la loi de Faraday $Q = I \cdot t$

$$Q = 0.1 \cdot 3600 = 360 \text{ C}$$

Selon la loi de Faraday : compartiment cathodique

$$\begin{aligned} 1\text{F} &= 96500\text{C} \rightarrow -t^- \text{equiv CuSO}_4 \cdot Q \\ &= 360\text{C} \rightarrow \Delta n \text{equiv CuSO}_4 \\ t &= [\Delta n \cdot F] / Q \end{aligned}$$

On calcule Δn (CuSO_4) en mole puis en equiv:

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = [n_f(\text{CuSO}_4) - n_i(\text{CuSO}_4)] = [[\text{CuSO}_4]_f - [\text{CuSO}_4]_i] \cdot V$$

$$\Delta n : \Delta n (\text{CuSO}_4) = (8.5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}) \cdot 80 \cdot 10^{-3} = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

Selon la réaction suivante : $\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$

$$1\text{equiv} \rightarrow \frac{1}{2} \text{mole CuSO}_4$$

$$X_{\text{equiv}} = -7.32 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv} \rightarrow -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole CuSO}_4$$

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv}$$

$$1F = 96500C \rightarrow -t \text{ equiv CuSO}_4$$

$$Q = 360C \rightarrow \Delta n = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv CuSO}_4$$

$$\leftrightarrow t^- = 0.39$$

$$\leftrightarrow t^+ = 1 - t^- \leftrightarrow t^+ = 0.61$$

Exercice II

Données :

→ Passage d'un courant de $I = 0.0275A$ pour $t = 1h = 3600s$

Solution de NaCl (0.05M)

- Après électrolyse :

Compartiment anodique :

Dégagement de Cl_2

0.045 M de NaCl

80 g de NaCl

Compartiment cathodique

Dégagement de H_2

Questions :

- Ecrivez les réactions aux électrodes ;
- Le bilan Hittorff

<p>Réactions: Anode (+) : Dégagement de Cl_2 $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^-$</p> <p>Bilan anodique pour 1 Faraday Réaction: perte $1 \text{equiv Cl}^- \equiv -t^+ \text{eq Cl}^- - t^- \text{eq Cl}^-$ Migration : gain $t^- \text{eq Cl}^- \equiv +t^- \text{eq Cl}^-$ perte $t^+ \text{eq Na}^+ \equiv -t^+ \text{eq Na}^+$ Bilan = réaction + migration $= -t^+ \text{eq Cl}^- - t^- \text{eq Cl}^- + t^- \text{eq Cl}^- - t^+ \text{eq Na}^+$ $= -t^+ \text{eq NaCl}$</p>	<p>Cathode (-) : Dégagement de H_2 (la solution contient NaCl et H_2O) $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$</p> <p>Bilan cathodique pour 1 Faraday Réaction: gain $1 \text{equiv OH}^- \equiv +t^+ \text{eq OH}^- + t^- \text{eq OH}^-$ Migration : perte $t^- \text{eq Cl}^- \equiv -t^- \text{eq Cl}^-$ gain $t^+ \text{eq Na}^+ \equiv +t^+ \text{eq Na}^+$ Bilan = réaction + migration $= +t^+ \text{eq OH}^- + t^- \text{eq OH}^- - t^- \text{eq Cl}^- + t^+ \text{eq Na}^+$ $= +t^+ \text{eq NaOH} + t^- \text{eq OH}^- - t^- \text{eq Cl}^-$ $= 1 \text{eq NaOH} - t^- \text{eq NaCl}$</p>
---	---

$$3- t^+_{\text{Na}^+} = ? \quad t^-_{\text{Cl}^-} = ?$$

- Calculez la quantité de courant électrique qui a traversé la cellule ;

Après électrolyse : selon la loi de Faraday $Q = I \cdot t$

$$Q = 0.0275 \cdot 3600 = 99C$$

Selon la loi de Faraday : compartiment anodique

$$1F = 96500C \rightarrow -t^+ \text{equiv NaCl}$$

$$Q = 99C \rightarrow \Delta n \text{equiv NaCl}$$

Calculons Δn (NaCl) :

$$\Delta n (\text{NaCl}) = [n_f(\text{NaCl}) - n_i(\text{NaCl})] = [[\text{NaCl}]_f - [\text{NaCl}]_i] * V$$

$$\text{AN : } \Delta n (\text{NaCl}) = (0.045 - 0.05) * 80 \cdot 10^{-3} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ equiv}$$

(V = 80 ml car pour d = 1 : 80g correspondant à 80 ml)

$$\begin{aligned} \text{Donc : } \quad 1F &= 96500C \quad \rightarrow -t^+ \text{ equiv NaCl} \\ Q &= 99C \quad \rightarrow \Delta n = -4 \cdot 10^{-4} \text{ equiv NaCl} \\ &\leftrightarrow t^+ = 0.39 \\ &\leftrightarrow t^- = 1 - t^+ \leftrightarrow t^- = 0.61 \end{aligned}$$

Exercice III

Soit la pile : $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0,18\text{M})//\text{Zn}^{2+}(0,3\text{M})/\text{Zn}$

1- Le potentiel initial de chaque électrode

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile : $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0,18\text{M})$

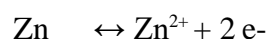
$$\text{Ag}^+ + 1e^- \leftrightarrow \text{Ag}$$

$$E (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06/1 * \text{Log} ([\text{Ag}^+] / [\text{Ag}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.80 + 0,06 \text{Log} (0,18/1)$$

$$E (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,755 \text{ V}$$

- Pour la demie pile : $\text{Zn}^{2+}(0,3\text{M})/\text{Zn}$



$$E (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,06/2 * \text{Log} ([\text{Zn}^{2+}] / [\text{Zn}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 + 0,06/2 * \text{Log} (0,3/1)$$

$$E (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,775 \text{ V}$$

- f.e.m = ?

$$E (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > E (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

Donc : Ag^+ / Ag est la CATHODE (signe +)

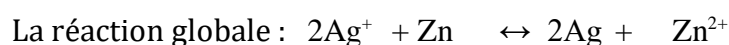
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ est l'ANODE (signe -)

$$\text{f.e.m} = E(+) - E(-)$$

$$\text{f.e.m} = E (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

$$\text{f.e.m} = 0,755 + 0,775 = 1,53 \text{ V}$$

2- La réaction globale :



$$\text{La constante d'équilibre : } K = [\text{Ag}]^2[\text{Zn}^{2+}] / ([\text{Ag}^+]^2[\text{Zn}]) = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2 = ?$$

A l'équilibre : $E(\text{cathode}) = E(\text{anode})$

$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06/2 * \text{Log} ([\text{Ag}^+]^2 / [\text{Ag}]^2) = E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,06/2 * \text{Log} ([\text{Zn}^{2+}] / [\text{Zn}])$$

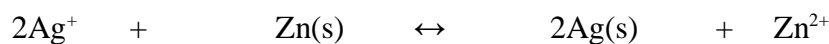
$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,06/2 * \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]) - 0,06/2 * \text{Log}([\text{Ag}^+]^2)$$

$$(1/0,03) * [E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})] = \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]) - \text{Log}([\text{Ag}^+]^2) = \text{Log}K$$

$$K = 10^{(E^\circ/0.03)} = 10^{(0.8+0.76)/0.03} = 10^{52}$$

3- La composition (en nombre de mole) de la pile à l'équilibre :

La réaction globale :



E.I : $n = C * V = 0.18 * 0.1$

$n = C * V = 0.3 * 0.1$

0.018mole

0.03 mole

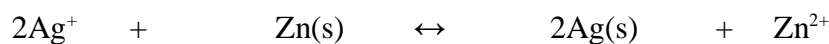
E.E: $0.018 - 2x$

$0.03 + x$

D'après la question 2, la constante d'équilibre(K) est très élevée $K \gg \gg$. Donc la réaction globale est totale. L'équilibre sera fortement déplacé vers la droite.

Réaction totale \rightarrow consommation totale des ions Ag^+ : $0.018 - 2x = 0 \rightarrow x = 0.009 \text{ mole}$

Donc la composition (en nombre de mole) de la pile à l'équilibre est la suivante :



E.I : 0.018mole

0.03 mole

E.E: 0

0.039 mole