

**EPREUVE DE
CHIMIE DES ELECTROLYTES**

Exercice 1

La conductivité d'une solution saturée du chlorure d'argent dans l'eau à 25°C est $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et celle de l'eau est $1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Calculer le produit de solubilité du chlorure d'argent.

On donne Λ_0 de : $\text{AgNO}_3 = 132 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$; $\text{KNO}_3 = 143,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$;

$$\text{KCl} = 149,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

Exercice 2

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 à 25°C. 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 $8,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

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

On donne : $F = 96500 \text{ C}$

Exercice 3 :

On considère la pile schématisée par : $\text{Pt} / \text{Hg}_2^{2+} 1\text{M}, \text{Hg}_2^{2+} 0,01\text{M} // \text{Sn}^{4+} 0,01\text{M}, \text{Sn}^{2+} 1\text{M} / \text{Pt}$

$E^\circ (\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$

Les solutions des deux compartiments ont le même volume.

- 1- Quel sera le potentiel initial de chaque électrode par rapport à l'ENH et à l'ECS ?
- 2- Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 3- Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m de la pile.
- 4- En déduire la constante d'équilibre.

On donne : $\text{ECS} / \text{ENH} = 0,240 \text{ V}$

CORRECTION

EPREUVE DE CHIMIE DES ELECTROLYTES. : 2014-2015

Exercice I

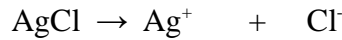
Données:

$$\chi(\text{AgCl}+\text{H}_2\text{O}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Question : Calculer $K_s(\text{AgCl})$

Selon la réaction suivante :



$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$= [\text{Ag}^+]^2 = S^2$$

Calculons $[\text{Ag}^+]$:

D'après la relation suivante : $\Lambda(\text{AgCl}) = (1000 \cdot \chi(\text{AgCl})) / C_{\text{AgCl}}$

On suppose que AgCl est totalement dissocié dans l'eau donc: $[\text{Ag}^+] = [\text{AgCl}] = S$

$$S = C_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} = (1000 \cdot \chi(\text{AgCl})) / \Lambda(\text{AgCl}) \quad (1)$$

Calculons $\Lambda(\text{AgCl})$ et $\chi(\text{AgCl})$

- $\Lambda(\text{AgCl}) = \Lambda(\text{AgNO}_3) - \Lambda(\text{KNO}_3) + \Lambda(\text{AgCl})$

AN : $\Lambda(\text{AgCl}) = 132 - 143,5 - 149,5 = 138 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$

- $\chi(\text{AgCl}) = \chi(\text{AgCl}+\text{H}_2\text{O}) - \chi(\text{H}_2\text{O})$

AN : $\chi(\text{AgCl}) = 2,4 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-8} = 2,385 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Selon la relation (1) : $[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = (1000 \cdot 2,385 \cdot 10^{-6}) / 138$

$$S = [\text{Ag}^+] = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

AN: $K_s(\text{AgCl}) = 2,95 \cdot 10^{-10}$

Exercice II

Données :

- Avant électrolyse :

Compartiment cathodique : _____

Compartiment anodique : _____

Electrode de Cuivre

Electrode de Cuivre

Solution: $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=80 \text{ mL}$

Solution: $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=80 \text{ mL}$

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

- 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 1equiv $\text{Cu}^{2+} \equiv +t^+ \text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq Cu}^{2+}$ 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^- eq CuSO₄</p>	<p>Cathode (-) : réduction de Cu²⁺ $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$ Bilan cathodique pour 1 Faraday Réaction : perte 1equiv $\text{Cu}^{2+} \equiv -t^+ \text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq Cu}^{2+}$ 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 $= -t^+ \text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq SO}_4^{2-} + t^+ \text{eq Cu}^{2+}$</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

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

$$Q = 360\text{C} \rightarrow \Delta n \text{equiv CuSO}_4$$

$$t^- = [\Delta n \cdot F] / Q$$

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

$$X \text{equiv} = -7.32 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot \frac{1 \text{equiv}}{\frac{1}{2} \text{mole CuSO}_4} = -14.64 \text{equiv} \rightarrow -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole CuSO}_4$$

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -14.64 \text{equiv}$$

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

$$Q = 360\text{C} \rightarrow \Delta n = -14.64 \text{equiv CuSO}_4$$

$$\leftrightarrow t^- = 0.39$$

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

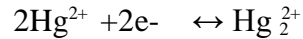
Exercice III

Soit la pile : $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+}(1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+}(0,01\text{M}) // \text{Sn}^{4+}(0.01\text{M}), \text{Sn}^{2+}(1\text{M})/\text{Pt}$

1- Le potentiel initial de chaque électrode par rapport à ENH et ECS :

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile : $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+} (1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M})$



$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$$

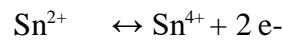
$$\text{AN: } E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 + 0,03 \text{Log}(1/0,01)$$

$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,97 \text{ V/ENH}$$

$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,97 - 0,24 = 0,73 \text{ V/ECS}$$

Car $E(\text{ECS/ENH}) = 0,240\text{V}$

- Pour la demie pile : $\text{Sn}^{4+} (0,01\text{M}), \text{Sn}^{2+} (1\text{M})/\text{Pt}$



$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 + 0,03 \text{Log}(0,01/1)$$

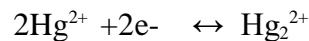
$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,09 \text{ V/ENH}$$

$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,09 - 0,24 = -0,15 \text{ V/ECS}$$

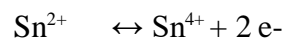
Schéma de la pile

Selon la question (2) : $E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) > E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$

Donc : $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+} (1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M})$ présente le pôle (signe +) CATHODE (réaction de réduction) :



$\text{Sn}^{4+} (0,01\text{M}), \text{Sn}^{2+} (1\text{M})/\text{Pt}$ présente le pôle (signe -) ANODE (réaction d'oxydation) :



La réaction globale : $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

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

$$\text{f.e.m} = 0,97 - 0,09 = 0,88 \text{ V}$$

4- La constante d'équilibre :

Selon la réaction globale :

$$K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Sn}^{4+}]}{([\text{Hg}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}])}$$

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

Donc :

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]) - 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$$

$$(1/0,03) * [E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})] = \text{Log}([\text{Hg}_2^{2+}][\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Hg}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}])) = \text{Log } K$$

$$K = 10^{(E^\circ/0.03)} = 10^{25,3}$$