

Nom :NO d'examen :

QCU (±4,5 points)

Q1 :

Une pile produit de l'énergie

- a) Chimique b) mécanique c) électrique

Q2 :

Soit une pile électrochimique où une électrode de zinc est plongée dans une solution de nitrate de zinc, $Zn(NO_3)_2$ et une électrode de nickel est plongée dans une solution de nitrate de nickel, $Ni(NO_3)_2$.

$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 V$ $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$

Parmi les affirmations suivantes, laquelle est vraie ?

- a) La masse de l'électrode de Zn augmente.
 b) La cathode est l'électrode de Zn
 c) Les ions nitrate, NO_3^- (aq), se dirigent vers l'électrode de Ni.
 d) La réduction a lieu à l'électrode de Ni.

Q3 :

- a) Les cations de petite taille (Li^+) sont fortement solvatés, et leur « cortège » de solvation est important. Les anions sont plus gros et donc moins mobiles.
 b) La mobilité des ions dans une solution ne dépend de la température.
 c) Parmi les ions Li^+ , Na^+ et K^+ , l'ion le plus petit, Li^+ , est le plus solvaté et donc possède le rayon hydrodynamique le plus important et par conséquent c'est l'ion le moins mobile

Exercice I:

1) Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans $MgCl_2 10^{-3} mol/L$.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Exercice II:

On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution, notée (1), de chlorure de magnésium ($\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution, notée (2), de chlorure de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté C_2 **inconnue**. La conductivité σ de la solution obtenue est de $25,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. Aucune transformation chimique ne se produit lors du mélange des deux solutions.

1. Donner l'expression littérale de la quantité de matière de chacun des ions présents dans la solution après le mélange.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. En déduire l'expression littérale de la concentration molaire effective de tous les ions présents en solution après le mélange.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

3. Donner l'expression littérale de la conductivité s de la solution après le mélange en fonction des concentrations C_1 et C_2 , des volumes V_1 et V_2 et des conductivités molaires ioniques λ_i des ions présents dans la solution.

.....
.....
.....
.....

Nom :N0 d'examen :

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

4. En déduire la concentration C_2 de la solution de chlorure de sodium.

Données : conductivités molaires ioniques ($S.m^2.mol^{-1}$)

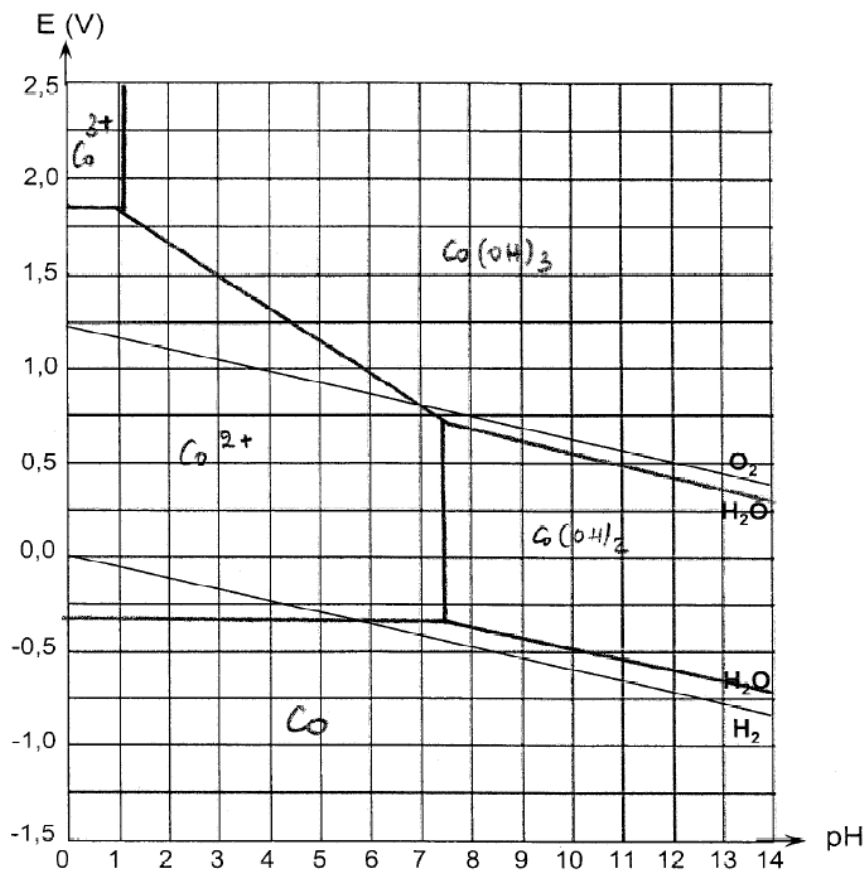
$$\lambda(Cl^-) = 76,3.10^{-4}; \lambda(Mg^{2+}) = 106.10^{-4} \text{ et } \lambda(Na^+) = 50,1.10^{-4}$$

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Exercice III:

On donne, ci-après, le diagramme potentiel-pH du cobalt à 25 °C, la concentration des espèces dissoutes étant de $10^{-2} mol.l^{-1}$. On prend ici :

$$\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$



Donnés : $pK_s(\text{Co}(\text{OH})_2) = 15$; $pK_s(\text{Co}(\text{OH})_3) = 40,9$; $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84\text{V}$; $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,26\text{V}$

1. Parmi les cinq espèces figurant sur le diagramme ci-dessous, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ?

.....

2. Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?

.....

3. Calculer la pente du segment séparant les domaines de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et Co .

.....

4. Préciser le domaine de pH dans lequel le cobalt métallique est stable dans l'eau.

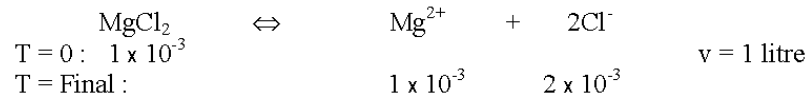
.....

Corrigé

Par définition, $\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$ (Equation de DEBYE HUCKEL)

- z_i = Charge de l'ion
- I = Force ionique (elle représente l'interaction entre les ions) $= \frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 \times C_i$
- C_i = Concentration

Pour MgCl_2



$$\begin{aligned} \log \gamma(\text{Cl}^-) &= -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \times [z^2(\text{Cl}^-) \times C(\text{Cl}^-) + z^2(\text{Mg}^{2+}) \times C(\text{Mg}^{2+})] \\ &= \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 2 \times 10^{-3} + 2^2 \times 1 \times 10^{-3}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mole/L} \end{aligned}$$

$$\log \gamma(\text{Cl}^-) = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{3 \times 10^{-3}} \approx -0,02739$$

Par conséquent : $\gamma(\text{Cl}^-) \approx \mathbf{0,9389}$

Exercice II:

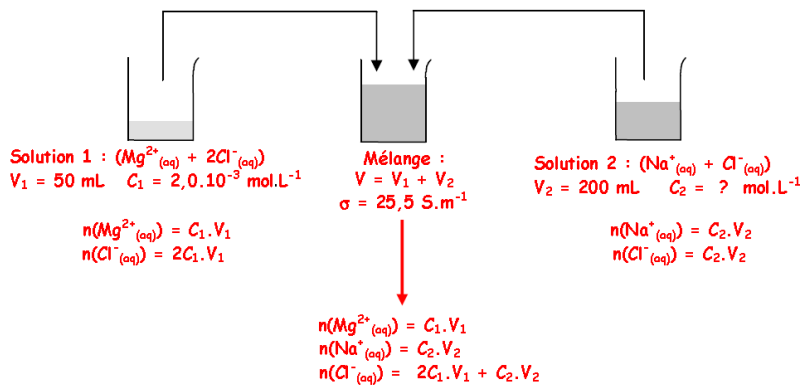
1. Inventaire des ions dans le mélange des deux solutions :

Le mélange des deux solutions contient :

- Les ions magnésium $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$
- Les ions sodium $\text{Na}^+_{(aq)}$
- Les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(aq)}$

Le fait de mélanger les deux solutions ne modifie en rien les quantités de matière présentes initialement dans chaque solution.

On utilise la relation : $n = C \cdot V$



2. Concentrations molaires effectives des ions :

On utilise la relation suivante :

$$[X_i] = \frac{n_i}{V}$$

Soit :

$$[\text{Mg}^{2+}_{(aq)}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{Na}^+_{(aq)}] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{Cl}^-_{(aq)}] = \frac{2C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

3. D'après la définition de la conductivité σ d'une solution ionique, on peut écrire :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [x_i]$$

D'où : $\sigma = \lambda_{Mg^{2+}} \cdot [Mg^{2+}_{(aq)}] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-_{(aq)}]$

$$\sigma = \lambda_{Mg^{2+}} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{2C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\sigma = \lambda_{Mg^{2+}} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{2C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

4)

$$\sigma - \lambda_{Mg^{2+}} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} - \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{2C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \lambda_{Na^+} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} + \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\sigma - \lambda_{Mg^{2+}} \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} - \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{2C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 \cdot V_2 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})}{V_1 + V_2}$$

$$\sigma - \frac{(\lambda_{Mg^{2+}} \cdot C_1 \cdot V_1 - \lambda_{Cl^-} \cdot 2C_1 \cdot V_1)}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 \cdot V_2 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{C_2 \cdot V_2 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})}{V_1 + V_2} = \sigma - \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} (\lambda_{Mg^{2+}} + 2 \lambda_{Cl^-})$$

$$C_2 = \frac{\sigma (V_1 + V_2)}{V_2 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})} - \frac{(V_1 / V_2)}{V_2 (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})} \times \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} (\lambda_{Mg^{2+}} + 2 \lambda_{Cl^-})$$

$$C_2 = \frac{\sigma}{\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_2} - \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \cdot \frac{\lambda_{Mg^{2+}} + 2 \lambda_{Cl^-}}{\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

A.N: Les volumes peuvent être laissés en mL car l'expression ci-dessus fait intervenir des rapports de volume

$$C_2 = \frac{25,5 \cdot 10^{-3}}{50,1 \cdot 10^{-4} + 76,3 \cdot 10^{-4}} \times \frac{50 + 200}{200} - \frac{2,0 \times 50}{200} \times \frac{106 \cdot 10^{-4} + 2 \times 76,3 \cdot 10^{-4}}{50,1 \cdot 10^{-4} + 76,3 \cdot 10^{-4}}$$

$$C_2 = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice III

3)

$\cdot \text{pH} \geq 7,5 \quad \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $e_1 = e_2 + \frac{0,06}{2} \log_4(\text{H}^+)^2 = e_2 - 0,06 \text{ pH}$
 $\text{à } \text{pH} = 7,5 \quad e_1 = e_2 \Rightarrow -0,32 = e_2 - 0,06 \times 7,5 \Rightarrow$
 $e_2 = +0,13 \text{ V}$
 $e_1 = 0,13 - 0,06 \text{ pH}$

4)

Co n'est pas stable en milieu acide jusqu'à pH $\approx 5,5$
 $\text{Co} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2$