

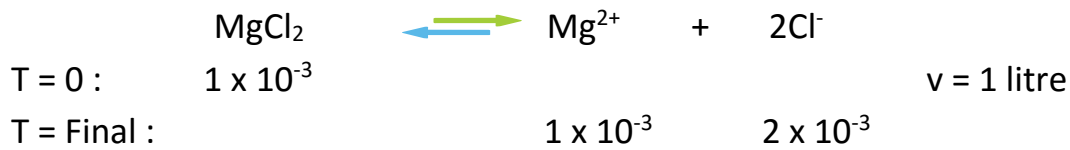
EXERCICE 1

Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans $MgCl_2$ 10^{-3} mole/L et dans $LaCl_3$ de même concentration. Que pouvez-vous en conclure ?

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 représente l'interaction entre les ions $= \frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 \times C_i$
- C_i = Concentration

Pour $MgCl_2$



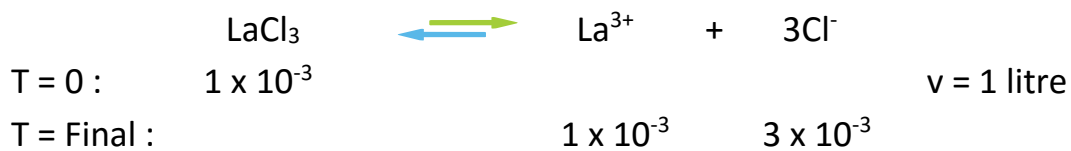
$$\log \gamma_{(Cl^-)} = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \times [z^2_{(Cl^-)} \times C_{(Cl^-)} + z^2_{(Mg^{2+})} \times C_{(Mg^{2+})}] = \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 2 \times 10^{-3} + 2^2 \times 1 \times 10^{-3}]$$

$$I = 3 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\log \gamma_{(Cl^-)} = -0,5 \times (-1)^2 \times \sqrt{3 \times 10^{-3}} \approx -0,02739 \text{ soit } \gamma_{(Cl^-)} \approx \mathbf{0,9389}$$

Pour $LaCl_3$



$$\log \gamma_{(Cl^-)} = -0,5 \times (-1)^2 \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \times [z^2_{(Cl^-)} \times C_{(Cl^-)} + z^2_{(La^{3+})} \times C_{(La^{3+})}] = \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 3 \times 10^{-3} + 3^2 \times 1 \times 10^{-3}]$$

$$I = 6 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\log \gamma_{(Cl^-)} = -0,5 \times (-1)^2 \times \sqrt{6 \times 10^{-3}} \approx -0,03873 \text{ soit } \gamma_{(Cl^-)} \approx \mathbf{0,9147}$$

Pour un ion déterminé, le coefficient d'activité **varie**. Il dépend de la force ionique de la solution.

EXERCICE 2

Etablir la relation liant le coefficient moyen d'activité à la force ionique.

Dans le cas simple, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

On définit le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} par la relation : $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \times \gamma_-$

Dans le cas général, $A_m^{z+} B_n^{z-} \rightleftharpoons mA^{z+} + nB^{z-}$

Le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} est donné par : $\gamma_{\pm}^p = \gamma_+^m \times \gamma_-^n$ avec $p = m + n$

Ainsi : $\log \gamma_{\pm}^p = \log(\gamma_+^m \times \gamma_-^n) = m \log \gamma_+ + n \log \gamma_- = [-0,5mz_+^2 \sqrt{I}] + [-0,5nz_-^2 \sqrt{I}]$
 $= -0,5\sqrt{I}(mz_+^2 + nz_-^2)$ Or $mz_+ = nz_-$ due à la neutralité de la molécule.

$p \log \gamma_{\pm} = -0,5\sqrt{I}(mz_+ z_- + nz_+ z_-) = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I} (m + n)$

$p \log \gamma_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I} \times p$ soit donc $\log \gamma_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I}$

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

Calculer la conductivité spécifique de l'eau pure. Une mesure réalisée sur l'eau du robinet donne $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Justifier l'écart avec la valeur théorique.

Données ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$) : $\Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 350$ $\Lambda^\circ(\text{OH}^-) = 200$

On pourra confondre conductivités équivalente Λ et équivalente limite Λ° .



χ_s (Conductivité spécifique) = $\chi_{\text{H}_3\text{O}^+} + \chi_{\text{OH}^-}$

Or $\chi_i = 10^{-3} \times \Lambda_i \times C_{\text{eq}}(\text{i})$ et $C_{\text{eq}}(\text{i}) = p \times C(\text{i})$

$$= 10^{-3} \times \Lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \times C_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) + 10^{-3} \times \Lambda(\text{OH}^-) \times C_{\text{eq}}(\text{OH}^-)$$

On peut confondre Λ et Λ° , d'où :

$$\chi_s = 10^{-3} \times \Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) \times C_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) + 10^{-3} \times \Lambda^\circ(\text{OH}^-) \times C_{\text{eq}}(\text{OH}^-)$$

L'eau pure est neutre, donc $\text{pH} = 7$, soit $C_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) = C_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mole/l}$

$$\chi_s = 10^{-3} \times 10^{-7} \times [350 + 200]$$

$$\chi_s = 5,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$$

Or $\chi_{(\text{robinet})} = 6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$

Ceci s'explique par le fait que l'eau du robinet contient d'autres ions plus ou moins dangereux tels que : Cl^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} etc.

EXERCICE 4

La résistance d'une solution de 100 ml de $ZnCl_2$ avec $R = 300 \Omega$.

1- Calculer cette concentration C_0 .

($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole \ d'eq^{-1}$) : $\Lambda^\circ(Zn^{2+}) = 56$; $\Lambda^\circ(Cl^-) = 76$; $\Lambda^\circ(SO_4^{2-}) = 81$; $k = 1 \ cm^{-1}$
On pourra confondre Λ et Λ° .

$R = \frac{k}{\chi}$ avec χ = conductivité spécifique ; k = constante de la cellule



$$\chi_s = \chi_{(Zn^{2+})} + \chi_{(Cl^-)} = 10^{-3} \times \Lambda_{(Zn^{2+})} \times C_{eq(Zn^{2+})} + 10^{-3} \times \Lambda_{(Cl^-)} \times C_{eq(Cl^-)}$$

$$C_{eq(Zn^{2+})} = 2C_{(Zn^{2+})} = 2C_0 \text{ et } C_{eq(Cl^-)} = C_{(Cl^-)} = 2C_0$$

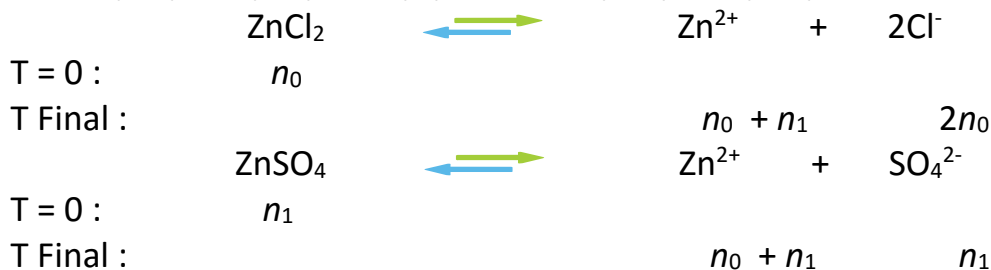
$$\text{Ainsi } \chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda^\circ_{(Zn^{2+})} \times 2C_0 + \Lambda^\circ_{(Cl^-)} \times 2C_0] ; \chi_s = \frac{k}{R} = \frac{1}{300} = 10^{-3} \times 2C_0 \times [56 + 76]$$

$$C_0 = \frac{1}{300 \times 2 \times 132 \times 10^{-3}} \approx \mathbf{1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/l}}$$

On ajoute 100 ml de sulfate de zinc de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

2- Calculer la nouvelle conductivité spécifique de la solution.

$$\begin{aligned}
 \chi_s &= \chi_{(Zn^{2+})} + \chi_{(Cl^-)} + \chi_{(SO_4^{2-})} = 10^{-3} [\Lambda_{(Zn^{2+})} \times C_{eq(Zn^{2+})} + \Lambda_{(Cl^-)} \times C_{eq(Cl^-)} + \Lambda_{(SO_4^{2-})} \times C_{eq(SO_4^{2-})}] \\
 &= \mathbf{10^{-3} [\Lambda^\circ_{(Zn^{2+})} \times 2C_{(Zn^{2+})} + \Lambda^\circ_{(Cl^-)} \times 2C_0 + \Lambda^\circ_{(SO_4^{2-})} \times 2C_{(SO_4^{2-})}]}
 \end{aligned}$$



- 100 ml $ZnCl_2$, $1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/L} \Leftrightarrow n_0 = 1,3 \times 10^{-3}$

- 100 ml $ZnSO_4$, $5 \times 10^{-2} \text{ mole/L} \Leftrightarrow n_1 = 5 \times 10^{-3}$

$$C_{(Zn^{2+})} = \frac{n_0 + n_1}{V_T} = \frac{1,3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 3,15 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$C_{(Cl^-)} = \frac{2n_0}{V_T} = \frac{2 \times 1,3 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$C_{(SO_4^{2-})} = \frac{n_1}{V_T} = \frac{5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\chi_s = 10^{-3} [56 \times 2 \times 3,15 \times 10^{-2} + 76 \times 1,3 \times 10^{-2} + 81 \times 2 \times 2,5 \times 10^{-2}] \approx \mathbf{8,57 \times 10^{-3}}$$

Or $\chi_s = \frac{1}{R} \approx \mathbf{3,33 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}$. On constate donc que χ_s augmente avec

l'ajout d'ions supplémentaires provenant de la dissociation de $ZnSO_4$.

EXERCICE 5

Un électrolyte fort a une conductivité équivalente de $140 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$ pour une concentration de $2 \times 10^{-4} \text{ mole d'eq/l}$.

La solution saturée correspond à une concentration de $3,3 \times 10^{-4} \text{ mole d'eq/l}$ et à une conductivité équivalente de $144,74 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$

1- Déterminer **la conductivité limite** de cet électrolyte.

D'après la loi de **KOHLRAUSCH**, la conductivité équivalente s'écrit :

$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C}$ (K = Constante de KOHLRAUSCH, empirique dépendant de l'électrolyte)

- La conductivité équivalente de l'électrolyte 1 s'écrit : $\Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_1}$
- Celle de l'électrolyte 2 s'écrit : $\Lambda_{\text{eq2}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_2}$
- $\Lambda^{\circ}_{\text{eq}}$ et K restent inchangés (il s'agit du même électrolyte à différentes concentrations)

$$\begin{cases} \Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_1} \\ \Lambda_{\text{eq2}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - K\sqrt{C_2} \end{cases}$$

En exprimant : $K = \frac{\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \Lambda_{\text{eq2}}}{\sqrt{C_2}}$, on peut écrire : $\Lambda_{\text{eq1}} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \left(\frac{\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} - \Lambda_{\text{eq2}}}{\sqrt{C_2}}\right) \times \sqrt{C_1}$

$$\Leftrightarrow \Lambda_{\text{eq1}} \times \sqrt{C_2} = \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} (\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}) + \Lambda_{\text{eq2}} \times \sqrt{C_1}$$

$$\Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} = \frac{\Lambda^{\circ}_{\text{eq1}} \times \sqrt{C_2} - \Lambda_{\text{eq2}} \times \sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}} = \frac{140 \times \sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - 144,74 \times \sqrt{2 \times 10^{-4}}}{\sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - \sqrt{2 \times 10^{-4}}}$$

$$\Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{eq}} \approx \mathbf{124,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}}$$

2- Expliquer s'il s'agit d'un acide, d'une base ou un sel.

- Si c'est **un acide fort**, $\Lambda^{\circ}_{\text{AH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{H}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{A}^-} \Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{AH}} = 350 + \Lambda^{\circ}_{\text{A}^-}$

Donc, un acide est fort si $\Lambda^{\circ}_{\text{AH}} > 350$.

- Si c'est **une base forte**, $\Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{B}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{OH}^-} \Leftrightarrow \Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} = \Lambda^{\circ}_{\text{B}^+} + 200$

Donc, une base est forte si $\Lambda^{\circ}_{\text{BOH}} > 200$.

Or, nous avons trouvé $\Lambda^{\circ}_{\text{eq}} \approx 124,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$. Il s'agit donc **d'un sel**.

En lisant le tableau de variation des conductivités équivalentes, on peut opter pour quelques électrolytes tels que :

- NaCl : $\Lambda^{\circ}_{\text{Na}^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{Cl}^-} = 50,12 + 76,39 = 126,51$
- NH_4F : $\Lambda^{\circ}_{\text{NH}_4^+} + \Lambda^{\circ}_{\text{F}^-} = 73,4 + 55,4 = 128,8$

Pour identifier un électrolyte, il faut généralement combiner plusieurs méthodes physico-chimiques.

EXERCICE 6

- 1- *Ecrire l'équation de la réaction associée à ce dosage.*



- 2- *L'eau pure conduit-elle du courant ? Justifier.*

La conductivité de l'eau s'écrit : $\chi_s = \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} \times C_{\text{eq}(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} \times C_{\text{eq}(\text{OH}^-)}$

L'eau pure est neutre, pH = 7, soit : $C_{\text{eq}(\text{H}^+)} = C_{\text{eq}(\text{OH}^-)} = 10^{-7} \text{ mole/l}$

$$\chi_{\text{eau pure}} = 10^{-3} \times 10^{-7} \times [35 + 20] = \mathbf{5,5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot m^2}.$$

L'eau conduit très peu le courant.

- 3- *Calculer la conductivité d'une solution de NaCl de concentration C = 0,100 mol/l après avoir donné l'expression littérale correspondante.*

$$\chi_s = \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} \times C_{(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} \times C_{(\text{OH}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \times C_{(\text{Na}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \times C_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\chi_s = 5,5 \times 10^{-10} + 5,01 \times 10^{-3} \times 0,1 + 7,63 \times 10^{-3} \times 0,1 = \mathbf{1,26 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot m^2}$$

- 4- *Faire un bilan des espèces présentes avant l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes.*

Avant l'équivalence, les ions présents sont : Na^+ ; Cl^- ; H^+ ; OH^- et NO_3^- .

$$\chi_s = \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} \times C_{(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} \times C_{(\text{OH}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} \times C_{(\text{Na}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} \times C_{(\text{Cl}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{NO}_3^-)} \times C_{(\text{NO}_3^-)}$$

- 5- *Faire un bilan des espèces présentes après l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes. Le suivi conductimétrique du dosage de 10 ml de la phase aqueuse, à laquelle on a ajouté 200 ml d'eau distillée, par une solution de nitrate d'argent de concentration 10^{-2} mol/l est reporté ci-dessous.*

Après l'équivalence, les ions présents sont : Na^+ ; Ag^+ ; H^+ ; OH^- et NO_3^- .

$$\chi_s = \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} C_{(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{OH}^-)} C_{(\text{OH}^-)} + \Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} C_{(\text{Na}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{Ag}^+)} C_{(\text{Ag}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{NO}_3^-)} C_{(\text{NO}_3^-)}$$

- Tout au long du dosage, les concentrations en Na^+ ; H_3O^+ et OH^- restent **constantes**.
 - **Avant l'équivalence**, la variation de conductivité est donc due à la **disparition** des ions chlorure **remplacés** par des ions nitrates.
Or $10^3 \Lambda^\circ_{(\text{NO}_3^-)} = 7,14 < 10^3 \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)} = 7,63$.
Donc la conductivité **diminue** lentement jusqu'au **point équivalent**.
 - **Après l'équivalence**, on **rajoute** des ions Ag^+ et NO_3^- . La conductivité remonte rapidement.
- 6- *A partir du graphe suivant, sachant que les deux portions de courbe ont un point commun pour V = 16,5 ml, déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans la phase aqueuse de la lotion étudiée.*

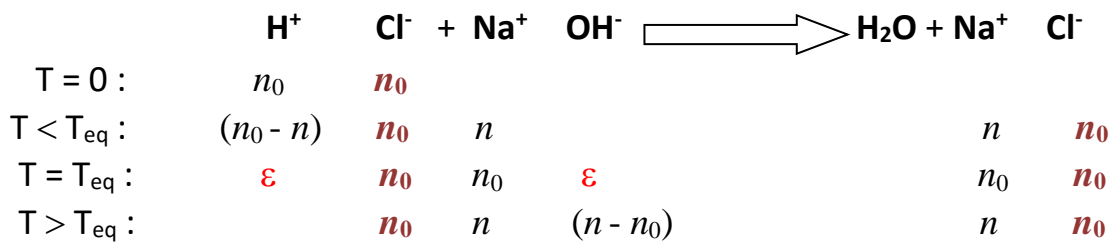
A l'équivalence, $C_{(\text{Cl}^-)} \times V_{(\text{Cl}^-)} = C_{(\text{Ag}^+)} \times V_{(\text{Ag}^+)}$

$$C_{(\text{Cl}^-)} = \frac{1 \times 10^{-2} \times 16,5}{10} = \mathbf{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/l}}.$$

EXERCICE 7

1- Etudier la conductivité spécifique χ de la solution lors de ce dosage

Réaction de dosage de HCl par NaOH



○ **A l'instant initial**, $\chi_s = \chi_{(\text{H}^+)} + \chi_{(\text{Cl}^-)} = 10^{-3} \times (\Lambda^\circ_{(\text{H}^+)}C_{(\text{H}^+)} + \Lambda^\circ_{(\text{Cl}^-)}C_{(\text{Cl}^-)})$

$$\chi_s = 10^{-3} \times (350 \times 10^{-2} + 76 \times 10^{-2}) = \mathbf{4,26 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

○ **A T < T_{eq}** : Les ions présents sont : **H⁺** ; **Cl⁻** et **Na⁺**.

Après l'état initial, il y a eu *substitution* de n moles de H⁺ par n moles de Na⁺. Or $\Lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} = 50 < \Lambda^\circ_{(\text{H}^+)} = 350$ donc χ_s **diminuera** jusqu'au point d'équivalence.

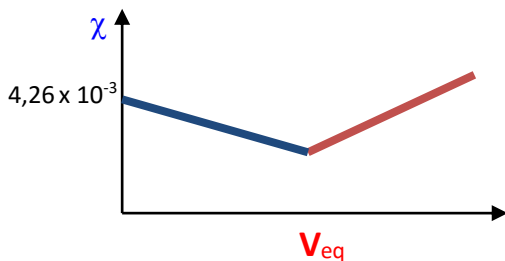
○ **A l'équivalence**, $N_{(\text{HCl})}V_{(\text{HCl})} = N_{(\text{NaOH})}V_{(\text{NaOH})}$

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{10^{-2} \times 100 \times 10^{-3}}{0,2} = \mathbf{5 \times 10^{-3} \text{ l.}}$$

○ **A T > T_{eq}** : Les ions présents sont : **OH⁻** ; **Cl⁻** et **Na⁺**.

Après l'équivalence, il y a eu **ajout** de $(n - n_0)$ moles de Na⁺ et $(n - n_0)$ moles de OH⁻. La solution est donc plus chargée, χ_s **augmentera**.

2- Tracer le graphe $\chi = f(V_b \text{ volume ajouté})$



3- Calculer les pentes des demi-droites en fonction de $\alpha = V_b/100$ (V_b volume ajouté)

Avant l'équivalence, les ions présents sont : **Na⁺** ; **Cl⁻** et **H⁺**.

$$\chi_s = 10^{-3} [\Lambda_{(\text{H}^+)}C_{(\text{H}^+)} + \Lambda_{(\text{Na}^+)}C_{(\text{Na}^+)} + \Lambda_{(\text{Cl}^-)}C_{(\text{Cl}^-)}]$$

$$C_{(\text{Cl}^-)} = \frac{n_{(\text{Cl}^-)}}{V_T} = \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_b} \quad (\text{le volume } V_b \text{ ajouté est négligeable})$$

$$= \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \mathbf{10^{-2} \text{ mole/l.}}$$

$$C_{(Na^+)} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl} + V_b} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl}} = \frac{0,2 \times V_b}{100 \times 10^{-3}} = 200 \alpha.$$

$$C_{(H^+)} = \frac{n_{H^+} - n_{OH^-}}{V_T} = \frac{C_{HCl}V_{HCl} - C_{OH^-}V_b}{V_{HCl}} = 10^{-2} - 200 \alpha.$$

$$\chi_s = 10^{-3} \times [350 \times (10^{-2} - 200 \alpha) + 50 \times 200 \alpha + 76 \times 10^{-2}]$$

$$\chi_s = 4,26 \times 10^{-3} - 60\alpha$$

$$= 4,26 \times 10^{-3} - 0,6V_b \quad (\text{La pente est bien } \textit{négative} ; \text{ cf Q1})$$

Après l'équivalence, les ions présents sont : Na^+ ; Cl^- et OH^- .

$$\chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda_{(OH^-)}C_{(OH^-)} + \Lambda_{(Na^+)}C_{(Na^+)} + \Lambda_{(Cl^-)}C_{(Cl^-)}]$$

$$C_{(Cl^-)} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl}} = 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

$$C_{(Na^+)} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl} + V_b} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl}} = \frac{0,2 \times V_b}{100 \times 10^{-3}} = 200 \alpha.$$

$$C_{(OH^-)} = \frac{n_{OH^-} - n_{H^+}}{V_T} = \frac{C_{OH^-}V_b - C_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl}} = 200 \alpha - 10^{-2}.$$

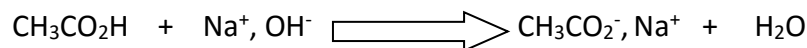
$$\chi_s = 10^{-3} \times [200 \times (200 \alpha - 10^{-2}) + 50 \times 200 \alpha + 76 \times 10^{-2}]$$

$$\chi_s = -1,24 \times 10^{-3} + 50\alpha = -1,24 \times 10^{-3} + 0,5V_b \quad (\text{La pente est bien } \textit{positive} ; \text{ cf Q1}).$$

4- Etudier la conductivité spécifique χ de la solution si HCl est remplacé par CH_3CO_2H .

Réaction de dosage de CH_3CO_2H par NaOH

NaOH réagit sur la forme non dissociée, à savoir :



$$T = 0 : \quad n_0$$

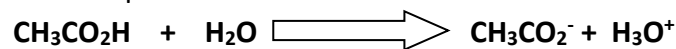
$$T < T_{eq} : \quad n_0 - n \quad \quad n \quad \quad \quad n \quad n$$

$$T = T_{eq} : \quad \varepsilon \quad \quad n_0 \quad \quad \quad n_0 \quad n_0$$

$$T > T_{eq} : \quad \varepsilon \quad \quad n, (n - n_0) \quad \quad \quad n_0 \quad n$$

- A l'instant initial, CH_3CO_2H est un acide faible de $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$

Par conséquent, il se dissocie partiellement.



$$\chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda_{(CH_3CO_2^-)} \times C_{(CH_3CO_2^-)} + \Lambda_{(H_3O^+)} \times C_{(H_3O^+)}]$$

Or, $C_{(CH_3CO_2^-)} = C_{(H_3O^+)}$ soit $\chi_s = 10^{-3} \times C_{(H_3O^+)} \times [\Lambda_{(CH_3CO_2^-)} + \Lambda_{(H_3O^+)}]$

Calcul de $C_{(H_3O^+)}$: CH_3CO_2H est un acide faible avec $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C = \frac{1}{2} \times 4,8 - \frac{1}{2} \times \log 10^{-2} = 3,4 \text{ soit } -\log C_{(H_3O^+)} = 10^{-3,4}$$

$$C_{(H_3O^+)} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

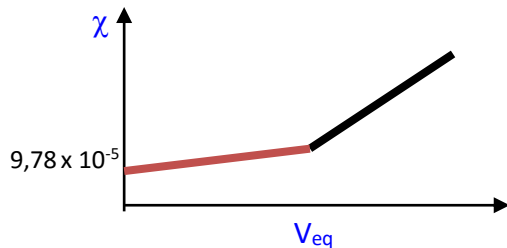
$$\chi_s = 10^{-3} \times 2,5 \times 10^{-4} \times [41 + 350] = 9,78 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- **AT < T_{eq}** : Les ions présents sont : Na⁺ et CH₃CO₂⁻.

Par rapport à l'état initial, il y a eu substitution de n moles de CH₃CO₂H (non chargé) par n moles de Na⁺ et n moles de CH₃CO₂⁻ donc χ_s augmentera jusqu'au point d'équivalence.

- **AT > T_{eq}** : Les ions présents sont : Na⁺, CH₃CO₂⁻ et OH⁻.

Par rapport à l'équivalence, il y a eu ajout de (n - n₀) moles de Na⁺ et (n - n₀) moles de OH⁻ donc χ_s continuera d'augmenter.



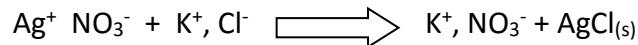
5- Conclusion

On constate que **contrairement** aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur (Cours vu en S2), lorsque l'on **substitue** un acide fort par un acide faible, le sens de la courbe du dosage varie **avant l'équivalence** :

Pente positive pour un acide faible et négative pour un acide fort.

EXERCICE 8

Dosage de AgNO₃ par KCl



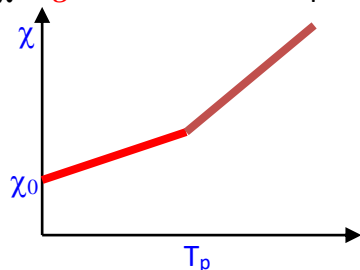
T = 0 :	n_0	n_0			
T < T _p :	$n_0 - n$	n_0	n		n n_0
T = T _p :	ε	n_0	n_0		n_0 n_0
T > T _p :		n_0	$n, (n - n_0)$		n n_0

- **A l'instant initial**, $\chi_0 = \chi_{(\text{Ag}^+)} + \chi_{(\text{Cl}^-)}$
- **AT < T_p** : **Disparition** de n moles de Ag⁺ **remplacées** par n moles de K⁺.

Or $\Lambda^\circ_{(\text{Ag}^+)} = 62 < \Lambda^\circ_{(\text{K}^+)} = 73,5$ donc χ **augmentera** jusqu'à la précipitation.

- **AT = T_p**, $\chi_p = \chi_{(\text{NO}_3^-)} + \chi_{(\text{K}^+)}$
- **AT > T_p** : Par rapport à la précipitation, **Ajout** de (n - n₀) moles de K⁺ et de Cl⁻.

Donc χ **augmentera** avec une pente différente.



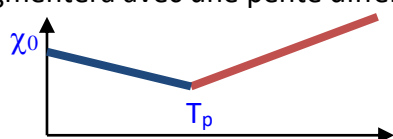
Dosage de KCl par AgNO₃



T = 0 :	n ₀	n ₀			
T < T _p :	n ₀	n ₀ - n	n		n ₀ n
T = T _p :	n ₀	ε	n ₀		n ₀ n ₀
T > T _p :	n ₀		(n - n ₀), n		n ₀ n

- A l'instant initial, $\chi_0 = \chi_{(\text{K}^+)} + \chi_{(\text{Cl}^-)}$
- A T < T_p : Disparition de n moles de Cl⁻ remplacées par n moles de NO₃⁻.
- Or $\Lambda^\circ_{(\text{K}^+)} = 73,5 > \Lambda^\circ_{(\text{NO}_3^-)} = 71,5$ donc χ diminuera jusqu'à la précipitation.
- A T = T_p, $\chi_p = \chi_{(\text{NO}_3^-)} + \chi_{(\text{K}^+)}$
- A T > T_p : Par rapport à la précipitation, Ajout de (n - n₀) moles de NO₃⁻ et de Ag⁺.

Donc χ augmentera avec une pente différente.



Lorsque l'on change le sens du dosage conductimétrique, les branches ne sont pas forcément inversées (contrairement aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur).

EXERCICE 9

Cette solution contient H⁺, Al³⁺ et X⁻ car le sel est de la forme « AlX₃ ».

Cette solution est dosée par OH⁻ [Na⁺ ne varie pas]

Pour écrire les réactions, les étudiants (au niveau de S4) doivent s'intéresser aux constantes données).

Bien sur, la réaction de l'eau est évidente !

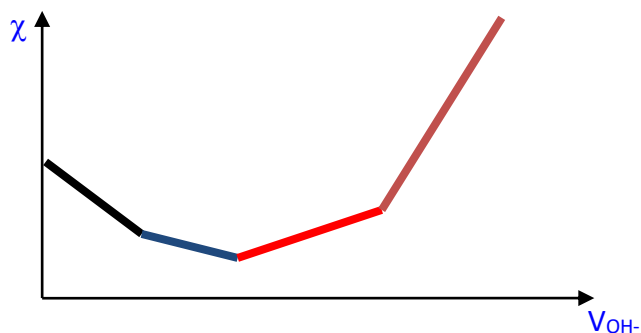
- a) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$ K[Al(OH)₃]
- c) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ K[AlO₂^-]

A l'étape 1 : Disparition de H⁺ ⇒ χ diminue

A l'étape 2 : Disparition de Al³⁺ chargé, remplacé Al(OH)₃ par non chargé ⇒ χ continue à diminuer.

A l'étape 3 : Disparition de Al(OH)₃ non chargé, remplacé par AlO₂⁻ chargé ⇒ χ va augmenter.

A l'étape 4 : Après la disparition de Al(OH)₃, on continue à verser OH⁻ ⇒ χ augmentera avec une pente différente.

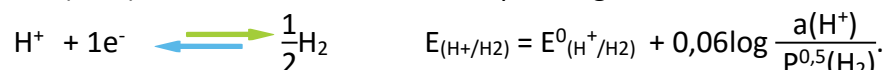


EXERCICE 10

Une électrode de 1^{ère} espèce (ou de 1^{er} ordre) est constituée d'un élément en contact avec une solution contenant un ion de cet élément.

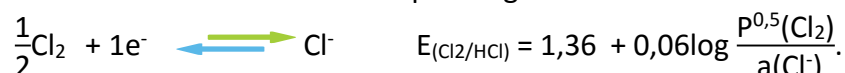
Une électrode de 2^{ème} espèce est constituée d'un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

- Pt, H⁺/H₂ (ENH) est une électrode de 1^{ère} espèce à gaz.

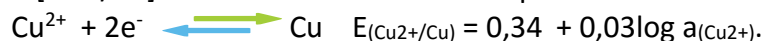


$E^0_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0,00 \text{ V}$. Cette électrode est la référence internationale. Tous les potentiels donnés par NERNST sont référés à cette électrode.

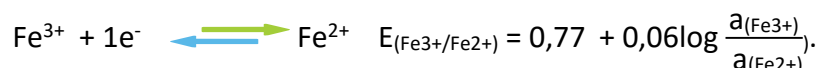
- Pt, Cl₂/HCl est une électrode de 1^{ère} espèce à gaz.



- CuSO₄/Cu \cong [Cu²⁺/Cu] est une électrode de 1^{ère} espèce.



- Pt, Fe³⁺/Fe²⁺ est une électrode redox.



EXERCICE 11

Hg/HgSO₄/K₂SO₄ est une électrode de 2^{ème} espèce.



A l'équilibre, nous avons : $E_{(\text{eq1})} = E_{(\text{eq2})}$

$$0,85 + 0,03 \log a(\text{Hg}^{2+}) = E^0_{(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)} + 0,03 \log \frac{1}{a(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$0,85 + 0,03 \log \frac{K_s}{a(\text{SO}_4^{2-})} = E^0_{(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)} + 0,03 \log \frac{1}{a(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$E^0_{(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)} = 0,85 + 0,03 \log K_s$$

$$E^0_{(\text{Hg}/\text{HgSO}_4)} = 0,85 + 0,03 \log 10^{-6} = \mathbf{0,67 \text{ V}}$$

Ce potentiel normal n'est pas répertorié par NERNST car les valeurs affichées dans les tables ne concernent que les potentiels des électrodes de 1^{ère} espèce.

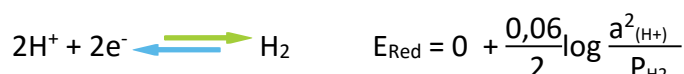
EXERCICE 12

- Réaction d'oxydation à pH = 0, en milieu aéré :



$$E_{\text{Ox}} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log P_{\text{O}_2} - 0,06 \text{pH} = \mathbf{1,23 \text{ V}} \quad [P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm et pH} = 0]$$

- Réaction de réduction :



$$E_{\text{Red}} = 0 - 0,06 \text{pH} - 0,03 \log P_{\text{H}_2} = \mathbf{0,00 \text{ V}} \quad [P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm et pH} = 0]$$

L'électrolyse de l'eau aura donc lieu si $\Delta V_{\text{appliquée}} > \mathbf{1,23 \text{ V}}$.

EXERCICE 13

Déterminer le potentiel imposé pour électrolyser un mélange contenant une solution de CuSO_4 0,01 M et de Ag_2SO_4 0,05 M sur des électrodes en platine. Le pH est nul.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,1 \text{ V}.$$

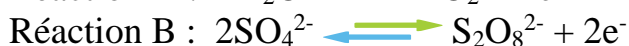
On réalise l'électrolyse sur platine ($\text{pH} = 0$) afin d'éviter la réaction du métal.

Le platine est un métal très résistant à l'oxydation.

Ainsi, on ne s'intéresse qu'à l'oxydation ou réduction des espèces en solution.



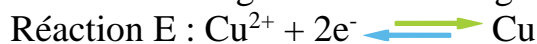
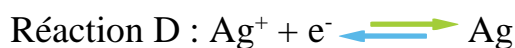
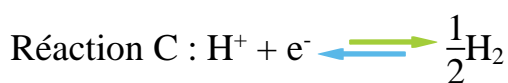
- **2 réactions d'oxydation :**



$$E_A = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log P_{\text{O}_2} \times a_{(\text{H}^+)}^4 = \mathbf{1,23 \text{ V}}$$

$$E_B = 2,1 + 0,03 \log \frac{a_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}}{a_{(\text{SO}_4^{2-})}^2} = \mathbf{2,1 \text{ V}} \quad [a_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})} \text{ est inconnue}]$$

- **3 réactions de réduction :**



$$E_C = \mathbf{0,00 \text{ V}}$$

$$E_D = 0,8 + 0,06 \log a_{(\text{Ag}^+)} = 0,8 + 0,06 \log 0,05 = \mathbf{0,72 \text{ V}}$$

$$E_E = 0,34 + 0,03 \log a_{(\text{Cu}^{2+})} = 0,34 + 0,03 \log 0,01 = \mathbf{0,28 \text{ V}}$$

- Quand **2 réactions d'oxydation** sont susceptibles d'avoir lieu, celle qui se déroulera en 1^{er} est celle qui a **le potentiel le plus faible**.
- Quand **2 réactions de réduction** sont susceptibles d'avoir lieu, celle qui se déroulera en 1^{er} est celle qui a **le potentiel le plus élevé**.

Ainsi, pour lancer l'électrolyse du mélange, le potentiel à appliquer sera :

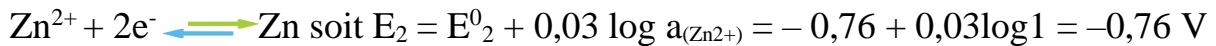
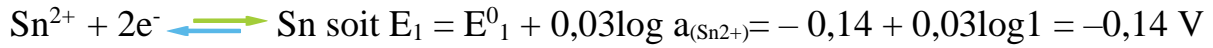
$$\Delta V_{\text{appliquée}} > E_{(+)} - E_{(-)} = 1,23 - 0,72 = \mathbf{0,51 \text{ V}}.$$

EXERCICE 14

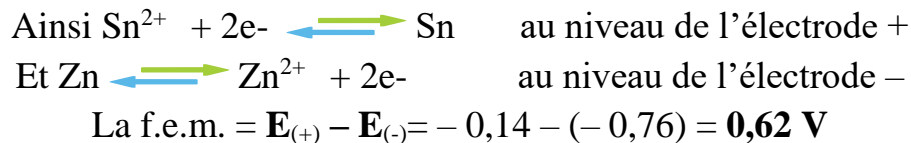
Le compartiment 1 est constitué d'un fil d'étain plongeant dans SnCl_2 1 mole/l, le compartiment 2 est constitué d'un fil de zinc plongeant dans ZnSO_4 1 mole/l.

Etudier la polarité des électrodes, le sens du courant et des réactions électrochimiques suivant la différence de potentiel imposée. $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Les couples présents sont : Sn^{2+}/Sn et Zn^{2+}/Zn



• Si la d.d.p. appliquée est nulle, la pile est alors caractérisée par une force électromotrice. Donc, le potentiel le plus élevé sera au sein de la cathode, siège de la réduction.



La f.e.m. est toujours positive.

• **L'électrolyse** correspond à une **transformation forcée**. C'est un **générateur** branché aux bornes des électrodes qui **impose le sens du courant**. Le sens de migration des différentes entités composant la pile est alors **inversé**. Il faut placer entre les électrodes un générateur avec une **d.d.p. > 0,62 V**

Dans ce cas, l'électrode dont le potentiel est le plus élevé sera l'anode où siège l'oxydation : Electrode +, $\text{Sn} \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$

L'électrode dont le potentiel est le plus bas sera la cathode où se déroulera une réduction : Electrode -, $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Zn}$

EXERCICE 15

Soit la pile Ni/NiCl₂ (0,1M) /AgCl_(s)/Ag

1- Déterminer la nature de chaque électrode.

Ni/NiCl₂ est une électrode de 1^{ère} espèce

Ag/AgCl_(s)/NiCl₂ une électrode de 2^{ème} espèce.

2- Calculer le potentiel pris par chaque électrode, en déduire leur polarité.

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad ; \quad K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$$



$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log a(\text{Ni}^{2+}) = -0,25 + 0,03 \log 0,1 = -0,28 \text{ V}$$



$$E_2 = E_{\text{AgCl}}^0 + 0,06 \log \frac{1}{a(\text{Cl}^-)}$$

Or $E_{\text{AgCl}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log K_s = 0,2$ soit $E_2 = 0,2 + 0,06 \log \frac{1}{2 \times 0,1} = 0,24 \text{ V}$

donc $E_2 > E_1$

Au niveau de la cathode, il y aura l'électrode de 2^{ème} espèce Ag/AgCl_(s)/NiCl₂ et au niveau de l'anode, l'électrode de 1^{ère} espèce Ni/NiCl₂.

3- Ecrire les réactions aux électrodes.



4- Calculer la force électromotrice (f.e.m) : $\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)} = 0,24 - (-0,28) = 0,52 \text{ V}$

EXERCICE 16

La pile (-) Ag, AgCl_s/HCl 0,01M/ Hg₂Cl_{2s}, Hg (+) a une f.e.m de 45 mV à 25°C. L'intensité traversant la résistance est égale à 1 μA.

1- Quelle est la quantité de chaleur dégagée en une heure dans la résistance extérieure ?
 Dans le circuit extérieur, la quantité de chaleur dégagée correspond à l'échauffement du fil (Effet Joule).

Formule de Joule : $Q_{\text{ext}} = RI^2t$

R = résistance ; I = Intensité du courant et t = Temps de l'électrolyse.

Or $RI = \text{f.e.m.} = E_c - E_a$

$\Leftrightarrow Q_{\text{ext}} = (E_c - E_a) \times I \times t$

$$= 45 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-6} \times 3600 = \mathbf{1,62 \times 10^{-4} \text{ J} = 38,8 \mu\text{cal}} \quad (1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J})$$

2- Quelle est la quantité de chaleur dégagée en une heure dans la pile ?



Dans la pile, la quantité de chaleur correspond à celle dégagée par la réaction chimique globale.

A l'anode, Pôle - : Oxydation : $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + 1e^-$

A la cathode, Pôle + : Réduction : $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 1e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cl}^-$

D'où la réaction globale (Somme des deux réactions électrochimiques):



Sachant qu'une mole de Ag ($+\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) dégage 1274 cal, *combien de moles d'Argent ont-elles réagi ?*

D'après Faraday, la quantité d'électricité débitée $Q_{\text{élect}} = It$

Par ailleurs, elle est égale aussi à $Q_{\text{élect}} = N \times Ne^-$

où e^- = charge élémentaire

N = nombre d'Avogadro et Ne^- = le nombre de mole d'électrons échangés.

Ainsi $Q_{\text{élect}} = It = N \times Ne^-$. Or $Ne^- = F$

$$N = \frac{It}{F} \Leftrightarrow N = \frac{1 \times 10^{-6} \times 3600}{96\,500} = 3,73 \times 10^{-8}$$

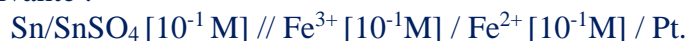
1 mole dégage 1274 cal

Donc la pile dégage $3,73 \times 10^{-8} \times 1274 = 4,75 \times 10^{-5} \text{ cal} = \mathbf{47,5 \mu\text{cal}}$

Dans une pile traditionnelle, les échanges de chaleur sont très faibles.

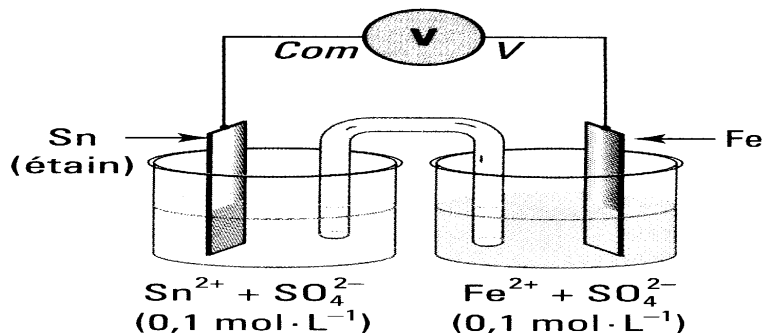
EXERCICE 17

On réalise la pile suivante :



1- Faire le schéma de cette pile en indiquant la polarité des électrodes et le sens du courant.

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$



Les couples présents sont : Sn^{2+}/Sn et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



$$E_{1\text{eq}} = E_1^0 + 0,03 \log a_{(\text{Sn}^{2+})} = -0,14 + 0,03 \log 10^{-1} = -0,17 \text{ V}$$



$$E_{2\text{eq}} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 \text{ V}$$

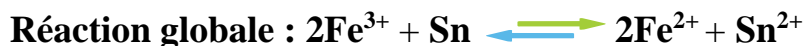
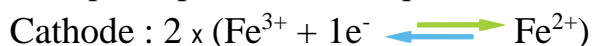
$E_{2\text{eq}} > E_{1\text{eq}}$ donc :

Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode + : $\text{Pt}, \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode - : Sn/SnO_4 .

2- Ecrire la réaction globale lorsque la pile débite et calculer la f.e.m.

Lorsque la pile débite, l'équilibre est rompu, d'où :



$$E_c - E_a = 0,77 - (-0,17) = 0,94 \text{ V}$$

EXERCICE 18

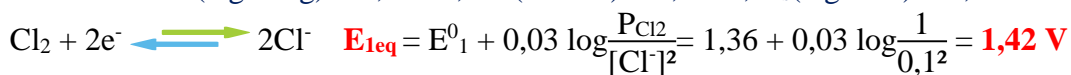
Soit la pile : $\text{Cl}_2/\text{HCl} [10^{-1} \text{ M}] // \text{K}_2\text{SO}_4 [10^{-1} \text{ M}] / \text{HgSO}_4, \text{Hg}$.

1- Indiquer les types d'électrodes utilisées et faire le schéma de la pile.

Cl_2/HCl est de 1^{ère} espèce et $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ une électrode de 2^{ème} espèce.

2- Calculer les potentiels des différentes électrodes. En déduire leur polarité.

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ; K_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 6,5 \times 10^{-7}$$



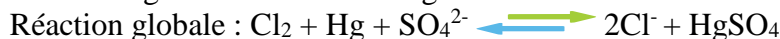
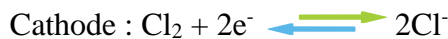
$$E^\circ_{\text{HgSO}_4/\text{Hg}} = 0,85 + 0,03 \log K_s$$

$$E_{2\text{eq}} = 0,85 + 0,03 \log(6,5 \times 10^{-7}) + 0,03 \log \frac{1}{0,1} = \mathbf{0,69 \text{ V}}, \text{ donc } E_{1\text{eq}} > E_{2\text{eq}}$$

Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode + : Pt, Cl_2/Cl^- .

Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode - : $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$.

3- Ecrire les réactions aux électrodes et la réaction globale lorsque la pile débite.



4- Calculer sa f.e.m : $E_c - E_a = 1,42 - 0,69 = 0,73 \text{ V}$

5- Déterminer la condition pour que la pile cesse de fonctionner.

Théoriquement, la pile cesse de fonctionner quand la f.e.m. s'annule, c'est-à-dire $E_{1\text{eq}} = E_{2\text{eq}}$ (Consommation des ions SO_4^{2-} et production des ions Cl^-).

$$E^\circ_1 + 0,03 \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + 0,03 \log K_s + 0,03 \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$1,36 + 0,03 \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = 0,85 + 0,03 \log(6,5 \times 10^{-7}) + 0,03 \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$1,36 + 0,03 \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = 0,66 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$\text{Si } P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm, alors } 0,03 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = -0,7 \text{ soit } \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = 4,67 \times 10^{-24}$$

6- Comment doit-on procéder pour inverser le sens des réactions aux électrodes ?

Pour inverser le sens des réactions, il faudra procéder par électrolyse, c'est-à-dire installer un générateur entre les deux électrodes et appliquer une différence de potentiel (d.d.p.) supérieure à la force électromotrice (f.e.m.).

Ici $ddp > 0,73 \text{ V}$. Ainsi :

- Oxydation : $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e^-$
- Réduction : $\text{HgSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

EXERCICE 19

Soit les piles : Pt, Cl₂ (1 atm) / HCl 0,01 M / AgCl_s, Ag (1)

Ag, AgCl_s / KCl 0,1 M // K₂SO₄ 0,1 M / HgSO₄, Hg (2)

1- Indiquer les types d'électrodes utilisées.

Pile (1) : Pt, Cl₂/HCl est de 1^{ère} espèce et Ag/AgCl_s/HCl de 2^{ème} espèce.

Pile (2) : Ag/AgCl_s/KCl de 2^{ème} espèce de même que Hg/HgSO₄/K₂SO₄.

2- Calculer les potentiels des différentes électrodes. En déduire la polarité des 2 piles.

Pile (1) : Cl₂ + 2e⁻ \rightleftharpoons 2Cl⁻ E_{1eq} = E⁰₁ + 0,03 log $\frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$ = **1,48 V**

AgCl + e⁻ \rightleftharpoons Ag + Cl⁻ E_{2eq} = E⁰_{Ag+/Ag} + 0,06 log K_s + 0,06 log $\frac{1}{[Cl^-]}$
 = 0,80 + 0,06 log 10⁻¹⁰ + 0,06 log $\frac{1}{0,01}$ = **0,32 V**

E_{1eq} > E_{2eq}: Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode + : Pt, Cl₂/Cl⁻.

Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode - : Ag/AgCl_s/HCl.

Pile (2) : AgCl + e⁻ \rightleftharpoons Ag + Cl⁻ E'₁ = 0,80 + 0,06 log 10⁻¹⁰ + 0,06 log $\frac{1}{0,1}$ = **0,26 V**

HgSO₄ + 2e⁻ \rightleftharpoons Hg + SO₄²⁻ E'_{2eq} = 0,85 + 0,03 log 10⁻⁷ + 0,03 log $\frac{1}{0,1}$ = **0,67 V**

E'_{2eq} > E'_{1eq}: Au niveau de l'électrode + : Hg/HgSO₄/K₂SO₄.

Au niveau de l'électrode - : Ag/AgCl_s/KCl.

3- Ecrire les réactions aux électrodes et les réactions globales lorsque les piles débitent.

Pile (1) :

Cathode : Cl₂ + 2e⁻ \rightleftharpoons 2Cl⁻

Anode : 2 x (Ag + Cl⁻ \rightleftharpoons AgCl + e⁻)

Pile (2) :

HgSO₄ + 2e⁻ \rightleftharpoons Hg + SO₄²⁻

2 x (Ag + Cl⁻ \rightleftharpoons AgCl + e⁻)

Réaction globale :

Cl₂ + 2Ag \rightleftharpoons 2AgCl HgSO₄ + 2Ag + 2Cl⁻ \rightleftharpoons Hg + SO₄²⁻ + 2AgCl

4- Calculer leur f.e.m.

Pile (1) : E_c - E_a = 1,48 - 0,32 = 1,16 V

Pile (2) : E_c - E_a = 0,67 - 0,26 = 0,41 V

5- Calculer la concentration des ions sulfates lorsque la pile (2) cesse de fonctionner sachant que les ions chlorures auront une concentration de 0,08 mole/l.

$$E'_{2eq} - E'_{1eq} = 0$$

$$0,85 + 0,03 \log 10^{-7} + 0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]} - 0,80 + 0,06 \log 10^{-10} + 0,06 \log \frac{1}{0,08} = 0$$

$$0,85 + 0,03 \log 10^{-7} + 0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]} - 0,27 = 0 \Leftrightarrow 0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]} = -0,37$$

$$[SO_4^{2-}] = 2,14 \times 10^{12} \text{ mole/l}$$

6- Comment peut-on monter une batterie à partir des deux piles ?

Une batterie est un ensemble de piles montées en série et

$$(f.e.m.)_T = \sum_{i=1} (f.e.m.)_i = 1,57 \text{ V}$$

7- Comment doit-on procéder pour inverser le sens des réactions aux électrodes ?

Pour inverser l'ordre des réactions, il faudra réaliser une électrolyse en plaçant un générateur entre les électrodes dont la différence de potentiel (d.d.p.) est supérieure à la force électromotrice (f.e.m.).

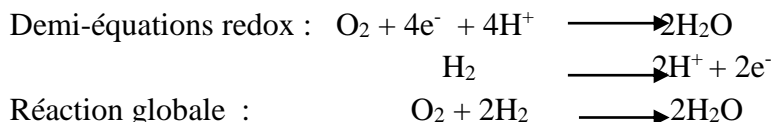
Pour la pile (1) ddp > 1,10 V et pour la pile (2) ddp > 0,41 V.

EXERCICE 20

Une pile à combustible est une pile dans laquelle la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation d'un combustible réducteur couplée à la réduction d'un autre combustible oxydant.

Pour une Pile à combustible : dihydrogène-dioxygène

- 1- Ecrire les deux demi-équations redox des réactions se produisant aux électrodes et en déduire la réaction globale.



- 2- Préciser pour chacune des électrodes s'il s'agit de l'anode ou de la cathode, et indiquer la polarité de chacune d'elle.

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$, par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Anode (-) : Oxydation de H_2 Cathode (+) : Réduction de O_2

- 3- En considérant les pressions partielles de O_2 et H_2 de 0,1 atm chacune en début de fonctionnement, déterminer la différence de potentiel initiale de la pile.

$$\begin{aligned} \bullet \quad E_{(+)} &= E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log p_{(\text{O}_2)} \times [\text{H}^+]^4 \\ \bullet \quad E_{(-)} &= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{(\text{H}_2)}} \\ \bullet \quad \Delta E &= E_{(+)} - E_{(-)} = 1,23 - 0 + \frac{0,06}{4} \log p_{(\text{O}_2)} \times p_{(\text{H}_2)}^2 \\ &= 1,23 - 0 + \frac{0,06}{4} \log 0,1 \times 0,1^2 \text{ soit } \Delta E = 1,19 \text{ V} \end{aligned}$$

- 4- On génère un courant de 1 A pendant 1 minute. Calculer le nombre de moles d' O_2 et H_2 consommé.

D'après Faraday, la quantité de charge mis en jeu est : $Q = It = 1 \times 60 = 60 \text{ C}$

Le nombre de moles de charge correspondant est : $n(\text{e}^-) = \frac{Q}{F} = \frac{60}{96\,500} \approx 6,22 \times 10^{-4} \text{ mole}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{4} = \frac{6,22 \times 10^{-4}}{4} \approx 1,55 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{6,22 \times 10^{-4}}{2} \approx 3,11 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

- 5- On génère un courant de 5 mA avec une pile contenant 10 cm^3 de H_2 à 1 atm et 30 cm^3 d'air à 1,013 atm. Pendant combien de temps peut-on utiliser cette pile dans ces conditions ?

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{Q}{5 \times 10^{-3}}$$

$$n(\text{e}^-) = 2 \times n(\text{H}_2) = 2 \times \frac{P(\text{H}_2) \times V(\text{H}_2)}{R \times T} = 2 \times \frac{1 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} \approx 8,07 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\text{Or } Q = n(\text{e}^-) \times F = 8,07 \times 10^{-4} \times 96\,500 = 77,9 \text{ C}$$

$$\text{D'où : } t = \frac{77,9}{5 \times 10^{-3}} \approx 15\,600 \text{ s} = 4 \text{ h } 20 \text{ min}$$

Tableau de conductivités molaires ioniques ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$) à 298 K

Cation	Λ°	Anion	Λ°
H⁺	350,00	OH⁻	198,40
K⁺	73,54	Cl⁻	76,39
Na⁺	50,12	Br⁻	78,18
Li⁺	38,70	I⁻	76,88
Ba²⁺	127,20	NO₃⁻	71,50
Ca²⁺	119,10	HCO₃⁻	44,50
Pb²⁺	139,00	CH₃COO⁻	40,90
Cu²⁺	107,20	C₆H₅COO⁻	32,40
Mg²⁺	106,20	SO₄²⁻	160,00
Ag⁺	61,90	PO₄³⁻	160,00
NH₄⁺	73,40	F⁻	55,40
Al³⁺	189,00	HPO₄²⁻	114,00

Tableau de conductivités molaires de composés ioniques ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole d'eq}^{-1}$) à 298 K

Composé		Composé	
HCl	426,20	AgNO ₃	133,40
KCl	149,90	CuSO ₄	267,20
NaCl	126,50	KClO ₄	140,00
LiCl	115,00	NaIO ₄	117,50
NH ₄ Cl	149,70	AgClO ₄	126,60
KI	150,40	NaBrO ₄	105,40
NaI	126,90	KBrO ₃	129,30
NaOH	247,80	NaCH ₃ CO ₂	91,00

Tableau des potentiels standard d'électrode à 298 K

Les couples sont classés par ordre alphabétique du symbole de l'élément réduit

Couple	Demi-réaction de réduction	Potentiel (volts)
1 Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ Al	-1,66
2 Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ Ag	0,80
3 Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ 2Br ⁻	1,08
4 BrO ₃ ⁻ /Br ₂	2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ Br ₂ + 6H ₂ O	1,50
5 Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ 2Cl ⁻	1,36
6 ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ Cl ₂ + 6H ₂ O	1,47
7 Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ Cr	-0,74
8 Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33
9 Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ 2Co	-0,29
10 Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ Cu	0,52
11 Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ Cu	0,34
12 F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ 2F ⁻	2,87
13 Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ Fe	-0,44
14 Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ Fe ²⁺	0,77
15 H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ H ₂	0,00
16 H ₂ /H ⁻	H ₂ + 2e ⁻ 2H ⁻	-2,25
17 I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ 2I ⁻	0,62
18 Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ Li	-3,03
19 MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻ + e ⁻ MnO ₄ ²⁻	0,57
20 MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ MnO _{2(s)} + 2H ₂ O	1,68
	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ MnO _{2(s)} + 4OH ⁻	0,59
21 MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
22 Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ Ni	-0,25
23 NiO ₃ ⁻ /NO	NiO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ NO _(g) + 2H ₂ O	0,96
24 O ₂ /H ₂ O ₂	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ H ₂ O ₂	0,69
25 O ₂ /H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ 2H ₂ O	1,23
26 O ₂ /OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ 4OH ⁻	0,40
27 H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ 2H ₂ O	1,77
28 K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ K	-2,93
29 Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ Pb	-0,13
30 S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
31 Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ Sn	-0,14
32 Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ Zn	-0,76