

Année universitaire 2019-20

Filière SMC – Semestre 3 – Module Electrolytes
Examen session de rattrapage : Durée : 1H30

Exercice 1 : Mélange de deux solutions électrolytiques

On dispose d'un volume $V_1=100$ mL d'une solution aqueuse S_1 de chlorure de potassium et d'un volume $V_2= 50,0$ mL d'une solution aqueuse S_2 de chlorure de sodium. La concentration molaire de la solution S_1 est égale à $C_1=1,5.10^{-3}$ mol.L⁻¹ et la concentration molaire de la solution S_2 est égale à $C_2=1,2.10^{-3}$ mol.L⁻¹.

- 1) Calculer les conductivités spécifiques χ_1 et χ_2 de chacune de ces solutions. On mélange ces deux solutions.
- 2) Calculer la concentration molaire de chaque ion dans le mélange.
- 3) Calculer la force ionique μ de la solution
- 4) Calculer le coefficient d'activité γ de chaque ion dans la solution et commenter le résultat.
- 5) Calculer la conductivité χ du mélange.
- 6) Quelle serait la valeur de la conductance G du mélange mesurée à l'aide d'une cellule de conductivité dont les caractéristiques : surface des électrodes $S=1,0$ cm² et sont distantes de $L=5,0$ mm ?

Données : $\log(\gamma_i) = -0,5 Z_i^2 \sqrt{\mu}$

$\lambda(K^+)=7,35.10^{-3}$ S.m² .mol⁻¹ ; $\lambda(Cl^-)=7,63. 10^{-3}$ S.m² .mol⁻¹ ; $\lambda(Na^+)= 5,01. 10^{-3}$ S.m² .mol⁻¹

Exercice 2

On fait passer un courant de 0,0275 A dans une cellule de Hittorf contenant du NaCl 0,05 M pendant 1 h (dégagement de chlore à l'anode). 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 est en titane ruthénié (inattaquable) et la cathode en platine (inattaquable).

- 1) Ecrire les réactions aux électrodes
- 2) Etablir l'expression des bilans anodique et cathodique
- 3) Calculer la quantité d'électricité consommée lors de l'électrolyse
- 4) Calculer la variation du nombre d'équivalents dans le compartiment anodique
- 5) Calculer les nombres de transport de Cl⁻ et Na⁺ d'après le bilan anodique

On donne : $F = 96500$ C

Exercice 1 (7 points)

10) = KCl electrolyte fort $\Lambda_{KCl}^0 = \Lambda_{KCl} = d_{K^+}^0 + d_{Cl^-}^0$
 $= 14,98 \times 10^{-3} \text{ s m}^2 \text{ mol}^{-1} = 149,8 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

11) - NaCl electrolyte fort $\Lambda_{NaCl}^0 = \Lambda_{NaCl} = d_{Na^+}^0 + d_{Cl^-}^0$
 $= 12,64 \times 10^{-3} \text{ s m}^2 \text{ mol}^{-1}$

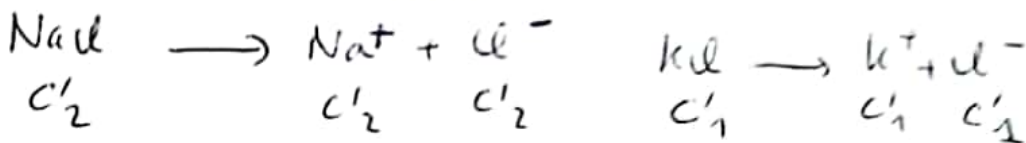
a) $\Lambda = \frac{\sigma \times 1000}{C} \rightarrow \sigma = \frac{\Lambda \times C}{1000} = 126,4 \text{ s}^2 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\sigma_{NaCl} = \frac{126,4 \times 1,2 \times 10^{-3}}{1000} = 0,152 \times 10^{-3} \text{ s cm}^{-1}$ $\sigma = \Lambda \times C$
 $15,2 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$

$\sigma_{KCl} = \frac{149,8 \times 1,5 \times 10^{-3}}{1000} = 0,225 \times 10^{-3} \text{ s cm}^{-1}$ $22,5 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$

20) $[NaCl]_{\text{mélange}} = \frac{1,2 \times 10^{-3} \times 10}{150} = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[KCl]_{\text{mélange}} = \frac{1,5 \times 10^{-3} \times 100}{150} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$



$[Na^+] = [NaCl]_{\text{mélange}} = 0,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[K^+] = [KCl]_{\text{mélange}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[Cl^-] = [NaCl]_{\text{mélange}} + [KCl]_{\text{mélange}} = (0,4 + 1,0) \times 10^{-3} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

30) $\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,4 + 1,0 + 1,4) \times 10^{-3} \quad (z_i^2 = 1)$
 $= 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

40) $\log \gamma_{Na^+} = \log \gamma_{K^+} = \log \gamma_{Cl^-} = -0,019$

1) $\gamma_{Na^+} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = 0,96 \approx 1$ donc on peut
 en faire activité à concentration.

$$\sigma_{\text{mélange}} = \sigma_{\text{NaCl}} + \sigma_{\text{KCl}} = \frac{\Lambda_{\text{NaCl}} \times c_2}{1000} + \frac{\Lambda_{\text{KCl}} \times c_1}{1000}$$

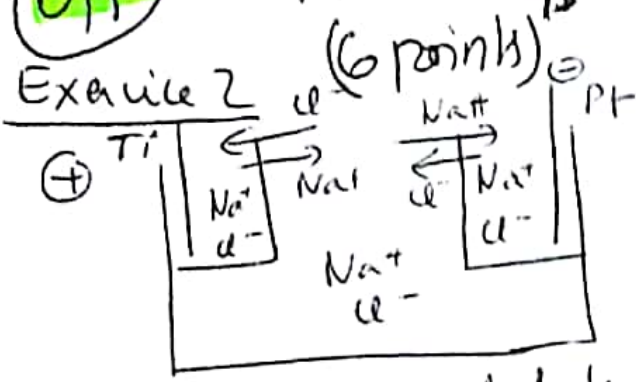
$$\sigma_{\text{mélange}} = \Lambda_{\text{NaCl}} c_2 + \Lambda_{\text{KCl}} c_1$$

$$= 126,4 \times 10^{-3} + 59,92 \times 10^{-3} = 186,3 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{mélange}} = 126,4 \times 10^{-6} + 59,92 \times 10^{-6}$$

$$\sigma_{\text{mélange}} = 0,186 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

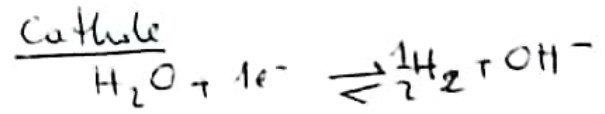
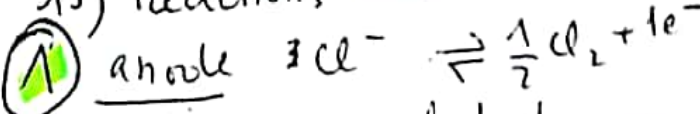
60) $G = \frac{\sigma}{R} = \frac{0,186 \times 10^{-3}}{0,5} = 0,372 \times 10^{-3} \text{ S}$ ($k = \frac{l}{S} = \frac{0,5}{1,0} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$)



ou ($k = \frac{S \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-4}} = 50 \text{ m}^{-1}$)

$$G = \frac{18,63 \times 10^{-3}}{50} = 0,372 \times 10^{-3} \text{ S}$$

1) Réactions aux électrodes



2) Bilans aux électrodes pour le passage de 1F

anode

Réaction = -1 ép Cl^-

migration = $+t_{\text{Cl}^-} - t_{\text{Na}^+}$

Cathode

Réaction = $+1 \text{ ép OH}^-$

migration = $+t_{\text{Na}^+} - t_{\text{Cl}^-}$

$$-t_{\text{Cl}^-} - t_{\text{Cl}^-} + t_{\text{Cl}^-} + t_{\text{Na}^+} = -t_{\text{NaCl}}$$

$$1 \text{ ép OH}^- + t_{\text{Na}^+} - t_{\text{Cl}^-}$$

3) $Q = It = 0,0275 \times 1 \times 3600 = 99 \text{ C}$

4) Calcul de Δn à l'anode

$$\Delta n = n_f - n_i = (c_f - c_i) V$$

$$= (0,005 - 0,01) \times 80 \times 10^{-3} = -0,4 \times 10^{-3} \text{ mol} = -0,4 \times 10^{-3} \text{ F}$$

5) A l'anode

1 F $\rightarrow -t^+$

Cl $\rightarrow -0,4 \times 10^{-3}$

$t^+ = 0,39$

$$t^- = \frac{0,4 \times 10^{-3} \times 96500}{99}$$

$t^- = 0,61$

Exercice 3 (+ PONS)

1) a) f.e.m. = $E_+ - E_- = \Delta E^{\circ}_1 + 0,03 \log \frac{[M_1^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$
 $= \Delta E^{\circ}_1 + 0,03 \log [M_1^{2+}] - 0,03 \log [Pb^{2+}]$

donc

l'électrode $M_1/M_1^{2+}, Cl_2 \rightarrow$ cathode $M_1^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M_1$
 l'électrode $Pb/Pb^{2+}, Cl_2 \rightarrow$ anode $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$

(11) \rightarrow Equation de la pile = $M_1^{2+} + Pb \rightleftharpoons M_1 + Pb^{2+}$
 \rightarrow Symbole de la pile $\ominus Pb/Pb^{2+}, Cl_2 // M_1^{2+}, Cl_2 / M_1 \oplus$

b) f.e.m. = $\Delta E^{\circ}_2 = E^{\circ}_{M_1} - E^{\circ}_{Pb} + 0,03 \log \frac{1}{10^{-2}} = 0,05$
 $\rightarrow E^{\circ}_M = 0,05 - 0,06 + E^{\circ}_{Pb} = -0,14 V$

(11) $K = \frac{[Pb^{2+}]}{[M_1^{2+}]}$ à l'équilibre f.e.m. = 0 $\rightarrow -0,03 \log \frac{[M_1^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \Delta E^{\circ}_2$
 $\Rightarrow \log K = \frac{\Delta E^{\circ}_2}{0,03} \rightarrow K = 10^{\frac{\Delta E^{\circ}_2}{0,03}}$

$K = 0,46$

c) f.e.m. = $0,055 = \Delta E^{\circ}_1 + 0,03 \log \frac{[M_1^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$
 $\frac{[M_1^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = 10^{\frac{0,055 - \Delta E^{\circ}_1}{0,03}} = 31,62$

D'après l'équation de la pile $M_1^{2+} + Pb \rightarrow M_1 + Pb^{2+}$
 au $\frac{1}{1-x}$
 et $1-x$ $10^{-2} x$

(2) $\frac{[M_1^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{1-x}{10^{-2} x} = 31,62 \rightarrow x = 2 \times 10^{-2}$

$[M_1^{2+}] = 1 - 2 \times 10^{-2} = 98 \times 10^{-2} M$ $[Pb^{2+}] = 10^{-2} + 2 \times 10^{-2} = 3 \times 10^{-2} M$



b) $\log K = 16 = \frac{E^{\circ}_{M_2} - E^{\circ}_{M_1}}{0,03} \rightarrow \Delta E^{\circ}_2 = 0,03 \times 16 = 0,48 V$

(1) (f.e.m.)_{initiale} = $\Delta E^{\circ}_2 + 0,03 \log \frac{[M_2^{2+}]}{[M_1^{2+}]} = \Delta E^{\circ}_2 + 0,03 \log \frac{1}{1}$
 $= \Delta E^{\circ}_2 = 0,48 V$