

Corrigé de l'épreuve de Chimie des Electrolytes du 5/01/2017

Exercice1

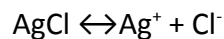
a) Constante de la cellule :

$$\chi_{\text{KCl}} = k G_{\text{KCl}} \rightarrow k = \chi R_1 = 1.41310^3 \cdot 546.4 = 0.77 \text{ cm}^{-1}$$

b) Conductivité spécifique de l'eau :

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot 1/R_2 = 0.77 / 1.0710^6 = 7.196 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

c) Produit de solubilité de AgCl :



$$K_s = |\text{Ag}^+| |\text{Cl}^-| = s^2$$

La relation qui nous permet de calculer s est :

$$\Lambda_{\text{AgCl}} = 1000 \chi_{\text{AgCl}} / |\text{AgCl}|$$

On suppose que AgCl est totalement dissocié donc $|\text{AgCl}| = s$

$$1000 \chi_{\text{AgCl}} = \Lambda_{\text{AgCl}} / s$$

Il nous reste à trouver Λ_{AgCl} et χ_{AgCl} pour pouvoir calculer s.

$$\Lambda_{\text{AgCl}} = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 63 + 75.5 = 138.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\chi_{\text{AgCl}} = \chi_{\text{sol sat}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = k \cdot 1/R_3 - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 0.77 / 3.137 \cdot 10^5 - 7.196 \cdot 10^{-7} = 1.735 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Donc :

$$s = 1000 \chi_{\text{AgCl}} / \Lambda_{\text{AgCl}} = 1000 \cdot 1.735 \cdot 10^{-6} / 138.5 = 1.252 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_s = s^2 = 1.569 \cdot 10^{-10}$$

Exercice 2

Force ionique :

1) Réponse : $I = 0.15 \text{ M}$

2) Réactions :



3) Bilan anodique : $+t \text{ eq Ag}_2\text{SO}_4$



4) Durée de l'expérience :

Selon la loi de Faraday $Q = I t$ donc $t = Q/I$

Selon la loi de Faraday : compartiment anodique

$$1F = 96500C \rightarrow t^- \text{ equiv } Ag_2SO_4$$

$$Q \rightarrow \Delta n (Ag_2SO_4) =$$

Pour pouvoir calculer Q il faut calculer d'abord $\Delta n(Ag_2SO_4)$

$$\Delta n(Ag_2SO_4) = n_f(Ag_2SO_4) - n_i(Ag_2SO_4)$$

$$n_i = 0.0530 \cdot 10^{-3} = 0.0015 \text{ mole}$$

$$n_f = n_{Ag^+} / 2 = m_{Ag^+} / 2M_{Ag} = 0.368 / 2 \cdot 108 = 0.0017 \text{ mole}$$

$$\Delta n = 0.0017 - 0.0015 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

En équivalent gramme :

$$\Delta n = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ eq}$$

On se base sur le compartiment anodique pour calculer Q :

$$96500 C \rightarrow + t^- \text{ eq } Ag_2SO_4 = (1 - t^+) \text{ eq } Ag_2SO_4$$

$$Q \rightarrow \Delta n = 4 \cdot 10^{-4} \text{ eq}$$

$$Q = 69C$$

$$t = Q/i = 69 / 5 \cdot 10^{-3} = 13800 \text{ s}$$

Exercice3

On symbolise CH_3COO^- PAR ACO^-

On est en présence d'une électrode de Cu et une électrode d'argent recouverte de $ACOAg$

Les 2 électrodes plongent dans la même solution : $Cu(ACO)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2ACO^-$

1)

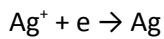


|

2) Potentiel normal E^0 du couple AgACO/Ag

$$E = E^0_{\text{AgACO}/\text{Ag}} + 0.06 \log 1/|\text{ACO}^-| \dots\dots\dots(1)$$

Le même potentiel peut être exprimé en fonction de Ag^+



$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log |\text{Ag}^+| = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log K_s + 0.06 \log 1/|\text{ACO}^-| \dots\dots\dots(2)$$

En identifiant (1) et (2) on trouve :

$$\begin{aligned} E^0_{\text{AgACO}/\text{Ag}} &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log K_s \\ &= 0.8 + 0.06 \log 1.23 \cdot 10^{-3} = 0.625 \text{ V} \end{aligned}$$

3) Force électromotrice:

$$\Delta E = E_{\text{AgACO}/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$\Delta E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log K_s + 0.06 \log 1/|\text{ACO}^-| - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.03 \log |\text{Cu}^{2+}|$$

$$\Delta E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log K_s + 0.06 \log 1/2C_1 - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0.03 \log C_1$$

4)

AN:

$$\Delta E = 0.437 \text{ V}$$