

-----  
**Examen final – Durée 1h 30 mn**

**Exercice 1**

Une cellule de conductimétrie , de constante  $k = 1,20 \text{ cm}^{-1}$ , plonge dans une solution aqueuse de chlorure de zinc de concentration  $C_1$ , ( $\text{ZnCl}_2$ , électrolyte fort). La résistance lue est  $R_1 = 321 \Omega$ .

On ajoute à cette solution, sans changement de volume, du sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ , électrolyte fort) à la concentration  $C_2$ . On mesure alors une résistance  $R_{\text{mélange}} = 185,5 \Omega$ .

- 1- Calculer les conductivités équivalentes limites de  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{ZnSO}_4$ .
- 2- Donner les expressions des conductivités spécifiques de  $\text{ZnCl}_2$  seul et du mélange ( $\text{ZnCl}_2 + \text{ZnSO}_4$ ) en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3- Calculer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

Données:  $\lambda^0(\text{Zn}^{2+}) = 50$  ;  $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 80$  ;  $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76$  en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

**Exercice 2**

On réalise l'électrolyse d'une solution de  $\text{KOH } 10^{-3}\text{M}$  dans une cellule de Hittorf à anode en métal M et cathode en platine. On arrête l'électrolyse au début de la précipitation de MOH dans le compartiment anodique. Dans le compartiment cathodique on observe une variation de nombre d'équivalent en KOH de  $4 \cdot 10^{-4}$  équivalent.

- 1) Ecrire les réactions qui ont lieu à la cathode et à l'anode.
- 2) Etablir le bilan à la cathode.
- 3) Calculer la quantité de  $\text{M}^+$  nécessaire pour le début de la précipitation de MOH.
- 4) Calculer le nombre de transport de  $\text{K}^+$ .
- 5) Tracer le diagramme E-pH relatif au métal M pour les espèces M ,  $\text{M}^+$  et MOH, pour des concentrations des espèces solubles de 1M.

On donne :  $K_s \text{M(OH)} = 10^{-5}$  ;  $E^0 \text{M}^+/\text{M} = 0,70 \text{ V}$  ; volume du compartiment anodique= 100 ml  
Faraday = 96500 C

**Exercice 3**

On constitue la pile :  $\text{Pt, H}_2/\text{H}^+//\text{KCl (Sat)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

Son potentiel vaut 0,50 V.

- 1) Donner l'expression du potentiel de l'électrode au calomel en fonction de  $K_s$  et de la concentration en chlorure.
- 2) Calculer le pH de la solution.

On donne :  $K_s \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 1,2 \cdot 10^{-18}$ ,  $E^0 \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} = 0,80 \text{ V}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 2,14\text{M}$

## CORRECTION

### EPREUVE DE CHIMIE DES ELECTROLYTES. : 2018-2019

#### Exercice 1 : 5 points

Une cellule de conductimétrie, de constante  $k = 1,20 \text{ cm}^{-1}$ , plonge dans une solution aqueuse de chlorure de zinc de concentration  $C_1$ , ( $\text{ZnCl}_2$ , électrolyte fort). La résistance lue est  $R_1 = 321 \Omega$ . On ajoute à cette solution, sans changement de volume, du sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ , électrolyte fort) à la concentration  $C_2$ . On mesure alors une résistance  $R_{\text{mélange}} = 185,5 \Omega$ .

1- Calculer les conductivités équivalentes limites de  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{ZnSO}_4$ .

$$\infty \Lambda(\text{ZnCl}_2) = \lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{Cl}^-) = 50 + 76 = 126 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \quad \text{0.5 pt}$$

$$\infty \Lambda(\text{ZnSO}_4) = \lambda(\text{Zn}^{2+}) + \lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 50 + 80 = 130 \text{ S. cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \quad \text{0.5 pt}$$

2- Donner les expressions des conductivités spécifiques de  $\text{ZnCl}_2$  seul et du mélange ( $\text{ZnCl}_2 + \text{ZnSO}_4$ ) en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .

• Selon la relation suivante:  $\Lambda(\text{ZnCl}_2) = \chi(\text{ZnCl}_2) \times 1000 / Z.[\text{ZnCl}_2]$

$$\chi(\text{ZnCl}_2) = \Lambda(\text{ZnCl}_2) \cdot Z \cdot C_1 / 1000 = 126 \times 2 \times C_1 / 1000 = 0,252 C_1 \quad \text{1 pt}$$

•  $\Lambda(\text{ZnCl}_2) \times Z \times C_1 + \Lambda(\text{ZnSO}_4) \times Z \times C_2 = \chi(\text{mélange}) \times 1000$

•  $= \chi(\text{mélange}) = [\Lambda(\text{ZnCl}_2) \times Z \times C_1 + \Lambda(\text{ZnSO}_4) \times Z \times C_2] / 1000$

$$\chi(\text{mélange}) = [126 \times 2 \times C_1 + 130 \times 2 \times C_2] / 1000 \quad \text{1 pt}$$

3- Calculer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

$$\chi(\text{ZnCl}_2) = 0,252 C_1 = k/R_1 \rightarrow C_1 = 0,0147 \text{ M} \quad \text{1 pt}$$

$$\chi(\text{mélange}) = [126 \times 2 \times C_1 + 130 \times 2 \times C_2] / 1000 = k/R_{\text{mélange}} \rightarrow C_2 = 0,0105 \text{ M} \quad \text{1 pt}$$

#### Exercice 2 : 10 points

Regarder la correction de l'exercice 1, Série 3 TD -2019-2020

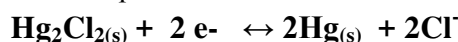
#### Exercice 3 : 5 points

Soit la pile :  $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+//\text{KCl}(\text{Sat})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

Son potentiel vaut 0,50 V.

*1/L'expression du potentiel de l'électrode au calomel en fonction de  $K_s$  et de la concentration en chlorure.*

Pour le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  la réaction peut s'écrire comme suit :



$$\text{Avec: } E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) - 0,06/2 \times \log[\text{Cl}^-]^2$$

$$\text{On sait que: } E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) - 0,06/2 \times \log[\text{Cl}^-]^2 = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \times \log[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \times \log[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \times \log K_s$$

$$\text{Donc : } E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \times \log K_s - 0,06/2 \times \log[\text{Cl}^-]^2 \quad \text{2.5 pts}$$

$$\text{AN : } E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) = 0,8 + 0,06/2 \times \log 1,2 \cdot 10^{-18} - 0,06/2 \times \log [2,14]^2 = 0,250 \text{ V}$$

2/ Le pH de la solution

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

$$\text{f.e.m} = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,5 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \text{Avec : } E(\text{H}^+/\text{H}_2) &= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06 \times \log[\text{H}^+] \\ &= -0,06\text{pH} \end{aligned}$$

$$\text{Donc : } 0,5 = 0,250 + 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 4,16$$

2.5 pts