

EXAMEN

PHYSICO CHIMIE DES ELECTROLYTES (1 heure 30 mn)

**Exercice I**

On considère une cellule de Hittorf avec des électrodes de cuivre. Chaque compartiment de celle-ci contient 80 ml d'une solution  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$ . On fait passer un courant de 100 mA pendant une heure à travers la cellule et on trouve à la fin que la concentration du sulfate de cuivre dans le compartiment cathodique est de  $8,5 \cdot 10^{-4}$  M.

- 1- Ecrire les réactions aux électrodes.
- 2- Etablir le bilan Hittorf dans les deux compartiments.
- 3- Calculer  $t_{\text{Cu}^{2+}}^+$

**Exercice II**

On fait passer un courant de 0,0275 A dans une cellule de Hittorf contenant du NaCl 0.05 M pendant 1 h, (On note un dégagement de  $\text{Cl}_2$  à l'anode et de  $\text{H}_2$  à la cathode). 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 et la cathode sont en platine.

- Ecrire les réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode.
- Etablir l'expression des bilans anodique et cathodique.
- Calculer les nombres de transport de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  d'après le bilan anodique.

**Exercice III**

On considère la pile schématisée par :  $\text{Ag} / \text{Ag}^+ (0,18\text{M}) // \text{Zn}^{2+} (0,30\text{M}) / \text{Zn}$

Les deux compartiments ont le même volume :  $V = 100$  ml.

- 1) Déterminer le potentiel de chacune des électrodes et la f.e.m de la pile.
- 2) Calculer la constante de l'équilibre :  $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$
- 3) Déterminer la composition de la pile (le nombre de mole dans chaque compartiment) lorsqu'elle ne débite plus (équilibre).

On donne :  $E_0 \text{Ag}^+ / \text{Ag} = 0,80$  V.

$E_0 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} = -0,76$  V.

## CORRECTION

### EPREUVE DE CHIMIE DES ELECTROLYTES. : 2013-2014

#### Exercice I :

##### Données :

- Avant électrolyse :

Compartiment cathodique :

Electrode de Cuivre

Solution:  $\text{CuSO}_4$   $10^{-2}$  M, V=80mL

→ Passage d'un courant de  $I = 100\text{mA}$  pour  $t = 1\text{h} = 3600\text{s}$

Compartiment anodique :

Electrode de Cuivre

Solution:  $\text{CuSO}_4$   $10^{-2}$  M, V=80mL

- Après électrolyse :

Compartiment cathodique :

$[\text{CuSO}_4] = 8.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

##### Questions:

- 1- Ecrivez les réactions aux électrodes ;
- 2- Le bilan Hittorff

<p>Réactions: <b>Anode (+) :</b> oxydation de Cu : <math>\frac{1}{2} \text{Cu} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^-</math> <b>Bilan anodique pour 1 Faraday</b> Réaction : gain <math>1\text{equiv Cu}^{2+} \equiv +t^+\text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq Cu}^{2+}</math> Migration : gain <math>t^-\text{eq SO}_4^{2-} \equiv + t^-\text{eq SO}_4^{2-}</math> perte <math>t^+\text{eq Cu}^{2+} \equiv - t^+\text{eq Cu}^{2+}</math> Blian = réaction + migration <math>= +t^+\text{eq Cu}^{2+} + t^- \text{eq Cu}^{2+} + t^-\text{eq SO}_4^{2-} - t^+\text{eq Cu}^{2+}</math> <math>= +t^-\text{eq SO}_4^{2-}</math></p>	<p><b>Cathode (-) :</b> réduction de <math>\text{Cu}^{2+}</math> <math>\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}</math> <b>Bilan cathodique pour 1 Faraday</b> Réaction : perte <math>1\text{equiv Cu}^{2+} \equiv -t^+\text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq Cu}^{2+}</math> Migration : perte <math>t^-\text{eq SO}_4^{2-} \equiv - t^-\text{eq SO}_4^{2-}</math> gain <math>t^+\text{eq Cu}^{2+} \equiv +t^+\text{eq Cu}^{2+}</math> Blian = réaction + migration <math>= -t^+\text{eq Cu}^{2+} - t^- \text{eq Cu}^{2+} - t^-\text{eq SO}_4^{2-} + t^+\text{eq Cu}^{2+}</math> <math>= -t^-\text{eq SO}_4^{2-}</math></p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3-  $t^+_{\text{Cu}^{2+}} = ?$

- Calculez la quantité de courant électrique qui a traversée la cellule ;

Après électrolyse : selon la loi de Faraday  $Q = I \cdot t$

$$Q = 0.1 \cdot 3600 = 360 \text{ C}$$

Selon la loi de Faraday : compartiment cathodique

$$\begin{aligned} 1\text{F} &= 96500\text{C} \rightarrow -t^- \text{equiv CuSO}_4 \\ Q &= 360\text{C} \rightarrow \Delta n \text{equiv CuSO}_4 \\ t^- &= [\Delta n \cdot F]/Q \end{aligned}$$

On calcule  $\Delta n (\text{CuSO}_4)$  en mole puis en equiv:

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = [n_f(\text{CuSO}_4) - n_i(\text{CuSO}_4)] = [[\text{CuSO}_4]_f - [\text{CuSO}_4]_i] \cdot V$$

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = (8.5 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}) \cdot 80 \cdot 10^{-3} = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

Selon la réaction suivante :  $\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$

$$1\text{equiv} \rightarrow \frac{1}{2} \text{mole CuSO}_4$$

$$X_{\text{equiv}} = -7.32 \cdot 10^{-4} * 2 = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv} \rightarrow -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole CuSO}_4$$

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv}$$

$$1F = 96500C \rightarrow -t \text{ equiv CuSO}_4$$

$$Q = 360C \rightarrow \Delta n = -1.464 \cdot 10^{-3} \text{ equiv CuSO}_4$$

$$\leftrightarrow t^- = 0.39$$

$$\leftrightarrow t^+ = 1 - t^- \leftrightarrow t^+ = 0.61$$

## Exercice II

### Données :

→ Passage d'un courant de  $I = 0.0275A$  pour  $t = 1h = 3600s$

Solution de NaCl (0.05M)

- Après électrolyse :

#### Compartiment anodique :

Dégagement de  $Cl_2$

0.045 M de NaCl

80 g de NaCl

#### Compartiment cathodique

Dégagement de  $H_2$

### Questions :

- Ecrivez les réactions aux électrodes ;
- Le bilan Hittorff

<p><b>Réactions:</b>  <b>Anode (+) :</b> Dégagement de <math>Cl_2</math>  <math>Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-</math></p> <p><b>Bilan anodique pour 1 Faraday</b>            Réaction: perte 1equiv <math>Cl^- \equiv -t^+ \text{ eq } Cl^- - t^- \text{ eq } Cl^-</math>            Migration : gain <math>t^- \text{ eq } Cl^- \equiv + t^- \text{ eq } Cl^-</math>                              perte <math>t^+ \text{ eq } Na^+ \equiv - t^+ \text{ eq } Na^+</math>            Bilan = réaction + migration  <math>= -t^+ \text{ eq } Cl^- - t^- \text{ eq } Cl^- + t^- \text{ eq } Cl^- - t^+ \text{ eq } Na^+</math>  <math>= -t^+ \text{ eq } NaCl</math></p>	<p><b>Cathode (-) :</b> Dégagement de <math>H_2</math> (la solution contient NaCl et <math>H_2O</math>)  <math>H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-</math></p> <p><b>Bilan cathodique pour 1 Faraday</b>            Réaction: gain 1equiv <math>OH^- \equiv +t^+ \text{ eq } OH^- + t^- \text{ eq } OH^-</math>            Migration : perte <math>t^- \text{ eq } Cl^- \equiv - t^- \text{ eq } Cl^-</math>                              gain <math>t^+ \text{ eq } Na^+ \equiv +t^+ \text{ eq } Na^+</math>            Bilan = réaction + migration  <math>= +t^+ \text{ eq } OH^- + t^- \text{ eq } OH^- - t^- \text{ eq } Cl^- + t^+ \text{ eq } Na^+</math>  <math>= +t^+ \text{ eq } NaOH + t^- \text{ eq } OH^- - t^- \text{ eq } Cl^-</math>  <math>= 1 \text{ eq } NaOH - t^- \text{ eq } NaCl</math></p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

$$3- t^+_{Na^+} = ? t^-_{Cl^-} = ?$$

- Calculez la quantité de courant électrique qui a traversée la cellule ;

Après électrolyse : selon la loi de Faraday  $Q = I * t$

$$Q = 0.0275 * 3600 = 99C$$

Selon la loi de Faraday : compartiment anodique

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

$$Q = 99C \rightarrow \Delta n \text{ equiv NaCl}$$

Calculons  $\Delta n$  (NaCl) :

$$\Delta n(\text{NaCl}) = [n_f(\text{NaCl}) - n_i(\text{NaCl})] = [[\text{NaCl}]_f - [\text{NaCl}]_i] * V$$

$$\text{AN : } \Delta n(\text{NaCl}) = (0.045 - 0.05) * 80 \cdot 10^{-3} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -4 \cdot 10^{-4} \text{ equiv}$$

(V = 80 ml car pour d = 1 : 80g correspondant à 80 ml)

$$\begin{aligned} \text{Donc : } \quad 1F &= 96500C \quad \rightarrow -t^+ \text{ equiv NaCl} \\ Q &= 99C \quad \rightarrow \Delta n = -4 \cdot 10^{-4} \text{ equiv NaCl} \\ &\leftrightarrow t^+ = 0.39 \\ &\leftrightarrow t^- = 1 - t^+ \leftrightarrow t^- = 0.61 \end{aligned}$$

### Exercice III

Soit la pile :  $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0,18\text{M})//\text{Zn}^{2+}(0,3\text{M})/\text{Zn}$

1- Le potentiel initial de chaque électrode

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile :  $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0,18\text{M})$   

$$\text{Ag}^+ + 1e^- \leftrightarrow \text{Ag}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06/1 * \text{Log}([\text{Ag}^+]/[\text{Ag}])$$

$$\text{AN: } E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 + 0,06 \text{Log}(0,18/1)$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,755 \text{ V}$$

- Pour la demie pile :  $\text{Zn}^{2+}(0,3\text{M})/\text{Zn}$



$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}])$$

$$\text{AN: } E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + 0,06/2 * \text{Log}(0.3/1)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,775 \text{ V}$$

- f.e.m = ?

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Donc :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est la CATHODE ( signe +)

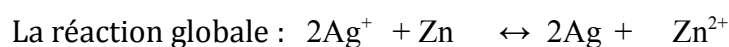
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  est l'ANODE ( signe -)

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

$$\text{f.e.m} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\text{f.e.m} = 0,755 + 0.775 = 1,53 \text{ V}$$

2- La réaction globale :



$$\text{La constante d'équilibre : } K = [\text{Ag}^+]^2[\text{Zn}^{2+}]/([\text{Ag}^+]^2[\text{Zn}]) = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2 = ?$$

A l'équilibre :  $E(\text{cathode}) = E(\text{anode})$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Ag}^+]^2/[\text{Ag}^+]^2) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}])$$

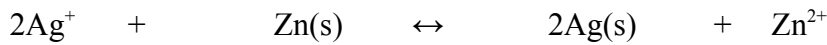
$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = 0,06/2 * \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]) - 0,06/2 * \text{Log}([\text{Ag}^+]^2)$$

$$(1/0,03) * [E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})] = \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]) - \text{Log}([\text{Ag}^+]^2) = \text{Log}K$$

$$K = 10^{(\Delta E^\circ / 0.03)} = 10^{(0.8+0.76)/0.03} = 10^{52}$$

3- La composition (en nombre de mole) de la pile à l'équilibre :

La réaction globale :



E.I:  $n = C * V = 0.18 * 0.1$

0.018mole

E.E:  $0.018 - 2x$

$n = C * V = 0.3 * 0.1$

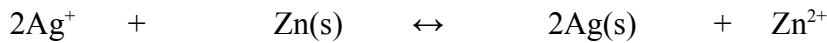
0.03 mole

$0.03 + x$

D'après la question 2, la constante d'équilibre(K) est très élevée  $K \gg \gg$ . Donc la réaction globale est totale. L'équilibre sera fortement déplacé vers la droite.

Réaction totale  $\rightarrow$  consommation totale des ions  $\text{Ag}^+$  :  $0.018 - 2x = 0 \rightarrow x = 0.009 \text{ mole}$

Donc la composition (en nombre de mole) de la pile à l'équilibre est la suivante :



E.I: 0.018mole

E.E: 0

0.03 mole

0.039 mole