

**EPREUVE DE  
CHIMIE DES ELECTROLYTES**

**Exercice 1**

La conductivité d'une solution saturée du chlorure d'argent dans l'eau à 25°C est  $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et celle de l'eau est  $1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Calculer le produit de solubilité du chlorure d'argent.

On donne  $\Lambda_0$  de :  $\text{AgNO}_3 = 132 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$  ;  $\text{KNO}_3 = 143,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$  ;

$$\text{KCl} = 149,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

**Exercice 2**

On considère une cellule de Hittorf avec des électrodes de cuivre. Chaque compartiment de celle-ci contient 80 ml d'une solution  $10^{-2} \text{M}$  de  $\text{CuSO}_4$  à 25°C. 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  $8,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

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

On donne :  $F = 96500 \text{ C}$

**Exercice 3 :**

On considère la pile schématisée par :  $\text{Pt} / \text{Hg}^{2+} 1\text{M}, \text{Hg}_2^{2+} 0,01\text{M} // \text{Sn}^{4+} 0,01\text{M}, \text{Sn}^{2+} 1\text{M} / \text{Pt}$

$$E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

Les solutions des deux compartiments ont le même volume.

- 1- Quel sera le potentiel initial de chaque électrode par rapport à l'ENH et à l'ECS ?
- 2- Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 3- Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m de la pile.
- 4- En déduire la constante d'équilibre.

On donne :  $\text{ECS/ ENH} = 0,240\text{V}$

## CORRECTION

### EPREUVE DE CHIMIE DES ELECTROLYTES. : 2014-2015

#### Exercice I

Données:

$$\chi(\text{AgCl}+\text{H}_2\text{O}) = 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Question : Calculer  $K_s(\text{AgCl})$

Selon la réaction suivante :



$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$= [\text{Ag}^+]^2 = S^2$$

Calculons  $[\text{Ag}^+]$ :

D'après la relation suivante :  $\Lambda(\text{AgCl}) = (1000 * \chi(\text{AgCl}))/C_{\text{AgCl}}$

On suppose que AgCl est totalement dissocié dans l'eau donc:  $[\text{Ag}^+] = [\text{AgCl}] = S$

$$S = C_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} = (1000 * \chi(\text{AgCl})) / \Lambda(\text{AgCl}) \quad (1)$$

Calculons  $\Lambda(\text{AgCl})$  et  $\chi(\text{AgCl})$

- $\Lambda(\text{AgCl}) = \Lambda(\text{AgNO}_3) - \Lambda(\text{KNO}_3) + \Lambda(\text{AgCl})$

AN :  $\Lambda(\text{AgCl}) = 132 - 143,5 - 149,5 = 138 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$

- $\chi(\text{AgCl}) = \chi(\text{AgCl}+\text{H}_2\text{O}) - \chi(+\text{H}_2\text{O})$

AN :  $\chi(\text{AgCl}) = 2,4 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-8} = 2,385 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Selon la relation (1) :  $[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = (1000 * 2,385 \cdot 10^{-6}) / 138$

$$S = [\text{Ag}^+] = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

AN:  $K_s(\text{AgCl}) = 2,95 \cdot 10^{-10}$

#### Exercice II

Données :

- Avant électrolyse :

Compartiment cathodique : \_\_\_\_\_

Compartiment anodique : \_\_\_\_\_

Electrode de Cuivre

Electrode de Cuivre

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

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

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

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

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

$$Q = 360\text{C} \rightarrow \Delta n \text{ equiv CuSO}_4$$

$$t^- = [\Delta n \cdot F] / Q$$

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

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

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

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

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

$$X \text{equiv} = -7.32 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = -14.64 \text{equiv} \rightarrow -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole CuSO}_4$$

$$\Delta n (\text{CuSO}_4) = -7.32 \cdot 10^{-4} \text{ mole} = -14.64 \text{equiv}$$

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

$$Q = 360\text{C} \rightarrow \Delta n = -14.64 \text{equiv CuSO}_4$$

$$\Leftrightarrow t^- = 0.39$$

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

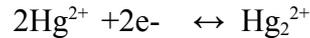
**Exercice III**

Soit la pile :  $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+} (1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M}) // \text{Sn}^{4+} (0.01\text{M}), \text{Sn}^{2+} (1\text{M})/\text{Pt}$

1- Le potentiel initial de chaque électrode par rapport à ENH et ECS :

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile :  $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+} (1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M})$



$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$$

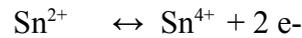
$$\text{AN: } E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 + 0,03 \text{ Log}(1/0,01)$$

$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,97 \text{ V/ENH}$$

$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,97 - 0,24 = 0,73 \text{ V/ECS}$$

Car  $E(\text{ECS/ENH}) = 0,240\text{V}$

- Pour la demie pile :  $\text{Sn}^{4+} (0,01\text{M}), \text{Sn}^{2+} (1\text{M})/\text{Pt}$



$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 + 0,03 \text{ Log}(0,01/1)$$

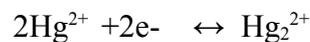
$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,09 \text{ V/ENH}$$

$$E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,09 - 0,24 = -0,15 \text{ V/ECS}$$

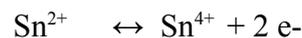
Schéma de la pile

Selon la question (2) :  $E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) > E (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$

Donc :  $\text{Pt}/\text{Hg}^{2+} (1\text{M}), \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M})$  présente le pôle ( signe +) CATHODE (réaction de réduction) :



$\text{Sn}^{4+} (0,01\text{M}), \text{Sn}^{2+} (1\text{M})/\text{Pt}$  présente le pôle ( signe -) ANODE (réaction d'oxydation) :



La réaction globale :  $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

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

$$\text{f.e.m} = 0,97 - 0,09 = 0,88 \text{ V}$$

4- La constante d'équilibre :

Selon la réaction globale :

$$K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Sn}^{4+}]}{([\text{Hg}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}])}$$

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

Donc :

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,06/2 * \text{Log}([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]) - 0,06/2 * \text{Log}([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$$

$$(1/0,03) * [E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})] = \text{Log}([\text{Hg}_2^{2+}][\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Hg}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}])) = \text{Log } K$$

$$K = 10^{(\Delta E^\circ / 0.03)} = 10^{25,3}$$