
(Durée : 1heure 30mn)

Exercice I

On réalise le dosage de 100 ml d'une solution d'AgNO₃ (10⁻² M), par trois réactifs différents : (a) NaCl ; (b) HCl ; (c) NaOH.

- 1- Calculer la conductivité spécifique initiale de la solution d'AgNO₃.
- 2- Calculer les conductivités spécifiques au point équivalent des trois dosages.

On donne les conductivités ioniques molaires en S.cm².mol⁻¹ :

$$\lambda(\text{Ag}^+) = 62 ; \lambda(\text{H}^+) = 350 ; \lambda(\text{Na}^+) = 50 ; \lambda(\text{OH}^-) = 200 ; \lambda(\text{NO}_3^-) = 72$$

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,76 \cdot 10^{-10}, K_s(\text{AgOH}) = 2 \cdot 10^{-8}$$

On néglige l'effet de la dilution.

Exercice II

On électrolyse une solution aqueuse de HCl dans une cellule de Hittorf à anode de cadmium et à cathode de plomb. Il se forme du chlorure de cadmium CdCl₂ à l'anode et à la cathode on enregistre une perte de 1,77.10⁻³ mole de HCl

- 1- Ecrire les réactions ayant lieu aux électrodes
- 2- Donner le bilan dans les deux compartiments
- 3- Le courant traversant la cellule correspond à 0,957g d'argent déposé sur une électrode d'argent plongeant dans une solution de AgNO₃ disposée en série avec la cellule d'électrolyse. Calculer la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette électrolyse.
- 4- Calculer les nombres de transport des ions H⁺ et Cl⁻.

On donne : M(Ag) = 108 g/mol ; 1 Faraday = 96500C

Exercice III

Soit la pile : Pb / PbCl₂(s) / KCl(10⁻²M) / AgCl(s) / Ag

- 1- Ecrire les réactions aux électrodes.
- 2- Calculer le potentiel standard E°(PbCl₂/Pb) et E°(AgCl/Ag)
- 3- Ecrire la réaction globale.
- 4- Déterminer la force électromotrice de cette pile.

$$\text{On donne : } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$$
$$K_s(\text{AgCl}) = 1,76 \cdot 10^{-10} \quad K_s(\text{PbCl}_2) = 1,70 \cdot 10^{-5}$$

CORRECTION

EPREUVE DE CHIMIE DES ELECTROLYTES. : 2015-2016

Exercice I

1- Calculer la conductivité spécifique initiale de la solution AgNO_3

D'après la relation suivante : $\chi(\text{AgNO}_3) = \Lambda(\text{AgNO}_3) \times [\text{AgNO}_3] / 1000$

$$\text{Avec : } \Lambda(\text{AgNO}_3) = \lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-)$$

$$\text{AN : } \Lambda(\text{AgNO}_3) = 62 + 72 = 134 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\text{AN : } \chi(\text{AgNO}_3) = (134 \times 10^{-2}) / 1000 = 0.00134 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2- Calculer la conductivité spécifique au point équivalent des trois dosages

a- Au point équivalent de dosage de AgNO_3 par NaCl on a la réaction suivante :



Au point équivalent du dosage d' AgNO_3 par NaCl , la solution contiendra AgCl (sous forme de solide) et NaNO_3 (sous forme d'ions Na^+ et NO_3^-). Par suite la conductivité spécifique au point équivalent est la conductivité de la solution NaNO_3 dans un volume totale de 100ml (car on néglige l'effet de la dilution).

$$\chi(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = \chi(\text{NaNO}_3) = \Lambda(\text{NaNO}_3) \times [\text{NaNO}_3] / 1000$$

$$\bullet \Lambda(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = \Lambda(\text{NaNO}_3) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-)$$

$$\text{AN : } \Lambda(\text{NaNO}_3) = 50 + 72 = 122 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\chi(\text{NaNO}_3) = \Lambda(\text{NaNO}_3) \times [\text{NaNO}_3] / 1000$$

$$\text{AN : } \chi(\text{NaNO}_3) = 122 \times 10^{-2} / 1000$$

$$\chi(\text{NaNO}_3) = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

b- Au point équivalent de dosage d' AgNO_3 par HCl on a la réaction suivante :



Au point équivalent du dosage d' AgNO_3 par HCl , la solution contiendra AgCl (sous forme de solide) et HNO_3 (sous forme d'ions H^+ et NO_3^-). Donc la conductivité spécifique au point équivalent est la conductivité de la solution HNO_3

$$\chi(\text{AgNO}_3/\text{HCl}) = \chi(\text{HNO}_3) = \Lambda(\text{HNO}_3) \times [\text{HNO}_3] / 1000$$

$$\bullet \Lambda(\text{HNO}_3) = \lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-)$$

$$\text{AN} : \Lambda(\text{HNO}_3) = 350 + 72 = 422 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$$

$$\text{AN} : \chi(\text{HNO}_3) = 422 \times 10^{-3} / 1000$$

$$\chi(\text{HNO}_3) = 4,22 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

c- Au point équivalent de dosage de AgNO_3 par NaOH on a la réaction suivante :



Au point équivalent du dosage d' AgNO_3 par NaCl , la solution contiendra AgOH (sous forme de solide) et NaNO_3 (sous forme d'ions Na^+ et NO_3^-). Par suite la conductivité spécifique au point équivalent est la conductivité de la solution NaNO_3 .

$$\chi(\text{AgNO}_3/\text{NaOH}) = \chi(\text{NaNO}_3) = \Lambda(\text{NaNO}_3) \times [\text{NaNO}_3] / 1000$$

$$\chi(\text{NaNO}_3) = 1,22 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Exercice II

Données :

- Avant électrolyse :

Compartiment cathodique :

Electrode de plomb

Solution: HCl

Compartiment anodique :

Electrode de cadmium

Solution: HCl

→ Passage d'un courant

- Après électrolyse :

Compartiment cathodique :

Perte de $1,77 \cdot 10^{-3}$ mole de HCl

Compartiment anodique :

Formation de CdCl_2

Questions:

1- Ecrivez les réactions aux électrodes ;

2- Le bilan Hittorff

<p>Réactions: Anode (+) : oxydation de Cd : $\frac{1}{2} \text{Cd} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cd}^{2+} + \text{e}^-$ Bilan anodique pour 1 Faraday Réaction : gain 1equiv $\text{Cd}^{2+} \equiv +t^{\text{eq}} \text{Cd}^{2+} + t^{\text{eq}} \text{Cd}^{2+}$ Migration : gain $t^{\text{eq}} \text{Cl}^- \equiv + t^{\text{eq}} \text{Cl}^-$ perte $t^{\text{eq}} \text{H}^+ \equiv - t^{\text{eq}} \text{H}^+$ Blian = réaction + migration</p>	<p>Cathode (-) : réduction de H^+ $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ Bilan cathodique pour 1 Faraday Réaction : perte 1equiv $\text{H}^+ \equiv -t^{\text{eq}} \text{H}^+ - t^{\text{eq}} \text{H}^+$ Migration : perte $t^{\text{eq}} \text{Cl}^- \equiv - t^{\text{eq}} \text{Cl}^-$ gain $t^{\text{eq}} \text{H}^+ \equiv +t^{\text{eq}} \text{H}^+$ Blian = réaction + migration = $-t^{\text{eq}} \text{H}^+ - t^{\text{eq}} \text{H}^+ - t^{\text{eq}} \text{Cl}^- + t^{\text{eq}} \text{H}^+$</p>
--	--

$$= +t^+eq \text{ Cd}^{2+} + t^-eq \text{ Cd}^{2+} + t^-eq \text{ Cl}^- - t^+eq \text{ H}^+$$

$$= 1^-eq \text{ CdCl}_2 - t^+eq \text{ HCl}$$

$$= - t^-eq \text{ HCl}$$

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

Selon la loi de Faraday : compartiment anodique

$$1F = 96500C \rightarrow 1 \text{ equiv Ag}_{\text{déposé}}$$

$$Q = ? \rightarrow \Delta n = ? \text{ equiv Ag}_{\text{déposé}}$$

$$Q = [\Delta n * F]$$

On calcule Δn (Ag) en mole puis en equiv:

$$\Delta n (\text{Ag})_{\text{déposé}} = \Delta m (\text{Ag})_{\text{déposé}} / M(\text{Ag}) = 0.957/108 = 8.86 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$Q = [\Delta n * F] = 8.86 \cdot 10^{-3} \times 96500 = 855 \text{ C}$$

4- Calculer les nombres de transport des ions H^+ et Cl^-

Selon la loi de Faraday : compartiment cathodique

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

$$Q = 855C \rightarrow \Delta n = -1.77 \cdot 10^{-3} \text{ equiv HCl}$$

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

A la cathode on a une perte de $1.77 \cdot 10^{-3}$ mole de HCl donc :

$$\Delta n (\text{HCl}) = 1.77 \cdot 10^{-3} \text{ mole} = 1.77 \cdot 10^{-3} \text{ equiv}$$

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

$$Q = 855 \text{ C} \rightarrow \Delta n = -1.77 \cdot 10^{-3} \text{ equiv HCl}$$

$$\leftrightarrow t^- = 0.2$$

$$\leftrightarrow t^+ = 1 - t^- \leftrightarrow t^+ = 0.8$$

Exercice III

Soit la pile : $\text{pd} / \text{pdCl}_2 / \text{KCl}(0.01\text{M}) / \text{AgCl} / \text{Ag}$

Consulter la correction de l'exercice 6 (Série TD-3).