

(Durée : 1 heure 30mn)

Exercice 1: (6 POINTS)

A 25°C une cellule conductimétrique est remplie par une solution de KCl à 0,1 M dont la conductivité spécifique est égale $4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et la résistance R est de 21 Ω .

Dans la même cellule une solution de NaOH à une résistance R = 300 Ω .

Calculer le pH de la solution de NaOH.

On donne : $\lambda_{\text{Na}^+} = 50 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}$; $\lambda_{\text{OH}^-} = 200 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}$

- Calcul du pH de la solution de NaOH :

Par définition : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} (\text{Ke}/[\text{OH}^-])$

$$\text{pH} = 14 + \text{Log} [\text{OH}^-] \quad \text{eq.1}$$

- Calcul de $[\text{OH}^-]$ ou $[\text{NaOH}]$ (car $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$)

Selon la relation suivante: $\Lambda(\text{NaOH}) = \chi (\text{NaOH}) \times 1000 / [\text{NaOH}]$

$$\rightarrow [\text{NaOH}] = \chi (\text{NaOH}) \times 1000 / \Lambda(\text{NaOH}) \quad \text{eq.2}$$

$$\Lambda(\text{NaOH}) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-) = 50 + 200 = 250 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}$$

k : la constante de la cellule est calculée à partir de la solution de KCl comme suit :

$$\chi (\text{KCl}) = k \times G(\text{KCl}) = k \times (1/R(\text{KCl})) \rightarrow k = R \times \chi (\text{KCl})$$

$$\text{AN : } k = 21 \times 4 \cdot 10^{-2} = 0,84 \text{ cm}^{-1}$$

- Calcul de $\chi (\text{NaOH})$

$$\chi (\text{NaOH}) = k \times G(\text{NaOH}) = k \times (1/R(\text{NaOH}))$$

$$\text{AN : } \chi (\text{NaOH}) = 0,84 \times (1/250) = 2,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

On remplace dans l'eq. 2 :

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-3} \times 1000 / (50 + 200) = 0,0112 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 + \text{Log} [\text{OH}^-]$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 14 + \text{Log} (0,0112) = 12,05$$

Exercice 2: (8 POINTS)

Une solution de KOH 0,01M est électrolysée dans une cellule de transport à électrodes de platine. (à la cathode on observe la réduction de H_2O).

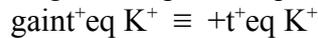
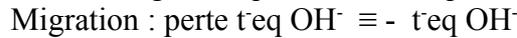
- 1- Ecrire la réaction à la cathode.
- 2- Etablir l'expression du bilan cathodique.
- 3- Le compartiment cathodique contient 100 ml de solution et le nombre de transport de K^+ vaut 0,25.

Pendant combien de temps un courant de 0,01 A doit-il traverser la cellule pour que la concentration du compartiment cathodique varie de 1% par rapport à la concentration initiale.

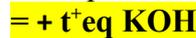
- 1- Ecrire la réaction à la cathode.



- 2- Etablir l'expression du bilan cathodique.



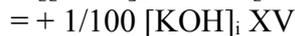
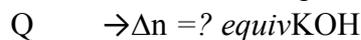
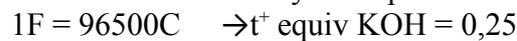
Bilan = réaction + migration



- 3- Pendant combien de temps un courant de 0,01 A doit-il traverser la cellule pour que la concentration du compartiment cathodique varie de 1% par rapport à la concentration initiale.

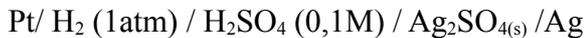
Selon la loi de Faraday $Q = I \cdot t \rightarrow t = Q/I$

Selon la loi de Faraday : compartiment cathodique



Exercice3 : (6 POINTS)

On considère la pile suivante :



- 1- Ecrire les réactions qui se produisent aux électrodes et la réaction globale
- 2- Calculer la force électromotrice de la pile.
- 3- Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent.

Données : $E^0 \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag} = 0,627$

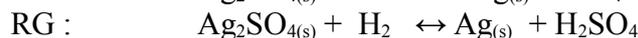
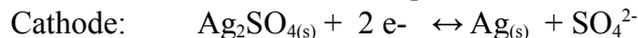
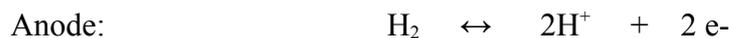
$E^0 \text{Ag}^+ / \text{Ag} = 0,8 \text{ V}$

$E (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}) > E (\text{H}^+ / \text{H}_2)$

Donc : $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}$: est la CATHODE (signe +)

H^+ / H_2 : est l'ANODE (signe -)

- 1- Les réactions qui se produisent aux électrodes et la réaction globale



- 2- La force électromotrice de la pile.

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

$$\text{f.e.m} = E (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}) - E (\text{H}^+ / \text{H}_2)$$

avec :

$$\begin{aligned} \circ E (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}) &= E^0 (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}) - 0,06/2 \times \log[\text{SO}_4^{2-}] \\ &= 0,627 - 0,03 \log (0,1) \end{aligned}$$

$$E (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{Ag}) = 0,657 \text{ V}$$

$$\circ E (\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^0 (\text{H}^+ / \text{H}_2) + 0,06 \times \log[\text{H}^+]$$

$$= 0,06 \log (2 \times 0,1)$$

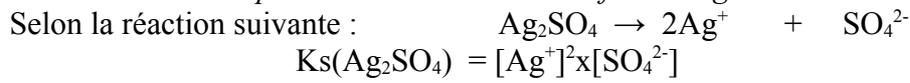
$$E (H^+ / H_2) = -0,042 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m} = E (Ag_2SO_{4(s)} / Ag) - E (H^+ / H_2)$$

$$= 0,657 + 0,042 = 0,699 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m} = 700 \text{ mV}$$

4- Calculer le produit de solubilité du sulfate d'argent.



On sait que :

$$E (Ag_2SO_{4(s)} / Ag) = E (Ag^+ / Ag)$$

$$E^\circ (Ag_2SO_{4(s)} / Ag) - 0,06/2 \log [SO_4^{2-}] = E^\circ (Ag^+ / Ag) + 0,06/2 \log [Ag^+]^2$$

$$\begin{aligned} \log K_s (Ag_2SO_4) &= 2/0,06 \times (E^\circ (Ag_2SO_{4(s)} / Ag) - E^\circ (Ag^+ / Ag)) \\ &= 2/0,06 (0,627 - 0,8) = -5,67 \end{aligned}$$

$$K_s (Ag_2SO_4) = 10^{-5,67}$$