

Exercice n°1 (Conductimétrie)

Une cellule de conductivité à une résistance de 250Ω quand elle est remplie d'une solution 0.02 M en KCl et une résistance de $10^5 \Omega$ quand elle est remplie avec une solution 6.10^{-5} M NH_4OH (électrolyte faible), à 25°C .

Calculer :

- 1) La constante de la cellule.
- 2) Le coefficient de dissociation α de NH_4OH dans la solution 6.10^{-5} M .

On Donne : $\lambda(\text{NH}_4^+) = 74 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$ $\lambda(\text{OH}^-) = 200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$

Exercice n°2 (Potentiel d'électrode)

Une électrode de Platine a été plongée dans une solution partiellement oxydée de ses sels ferreux (Fe^{2+}) et reliée à une électrode de référence de potentiel égal à $+242 \text{ mV}$ par rapport à l'ENH.

A 25°C la f.e.m de cette pile était de 486 mV . Calculer la portion (sous forme d'un pourcentage) de sel ferreux oxydé dans la solution.

Données : $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V/ENH}$.

Exercice n°3 : (Nombre de transport)

On réalise l'électrolyse d'une solution de CuSO_4 de concentration 6.10^{-3} M dans une cellule de Hittorf avec des électrodes de cuivre. On place en série avec cette cellule d'électrolyse, un coulomètre à nitrate d'argent (AgNO_3). Après électrolyse, la masse de l'électrode d'argent a augmenté de 280 mg et le compartiment anodique de la cellule de l'électrolyse donne une concentration en Cu^{2+} égale à $1,3 \text{ mg/mL}$. Le compartiment anodique a un volume de 50 mL .

- 1) Schématiser la cellule d'électrolyse.
 - 2) Ecrire les réactions aux électrodes dans la cellule d'électrolyse.
 - 3) Ecrire les bilans ioniques par compartiment dans la cellule d'électrolyse.
 - 4) calculer la quantité d'électricité consommée lors de l'électrolyse
 - 5) calculer Δn
 - 6) Calculer le nombre de transport des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} .
- On donne : $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$, $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$.

Exercice n°4 (Piles)

Soit la pile : $M(s)/\text{MCl}_2(0,1 \text{ M})//\text{K}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})/\text{HgSO}_4(s), \text{Hg}$ où M est un métal

- 1) Indiquer les types d'électrodes utilisées et faire le schéma de la pile.
- 2) a) Calculer les potentiels des deux électrodes
b) En déduire les polarités
- 3) Ecrire les réactions aux électrodes et la réaction globale et compléter le schéma de la question 1 en indiquant les polarités, le sens de déplacement des électrons et du courant électrique.
- 4) Calculer sa force électromotrice
- 5) Déterminer la condition pour que la pile cesse de débiter du courant
- 6) Calculer la constante d'équilibre
- 7) Comment doit-on procéder pour inverser le sens des réactions aux électrodes ?

Données : $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}) = 1,36 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,8 \text{ V}$

$K_s(\text{HgSO}_4(s)) = 6,5 \cdot 10^{-5}$

Exercice 1

donnée le jour
de l'examen

$$10) \Lambda_{KCl}^0 = \lambda_{Cl^-} + \lambda_{K^+} = 76,3 + 73,5 = 149,8 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\sigma_{KCl} = \frac{\Lambda_{KCl}^0 \times Z_{KCl} \times C_{KCl}}{1000}$$

$$\text{ou } \Lambda_{KCl}^0 = \Lambda_{KCl} = 149,8 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\text{donc } \sigma_{KCl} = \frac{149,8 \times 1 \times 0,02}{1000} = 2,996 \times 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\textcircled{1 \text{ pt}} \sigma_{KCl} = \frac{k}{R_{KCl}} \rightarrow k = R_{KCl} \times \sigma_{KCl} = 2,996 \times 10^{-3} \times 250 = 0,75 \text{ cm}^{-1}$$

$$20) \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

$$\Lambda_{NH_4OH}^0 = \lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OH^-} = 74 + 200 = 274 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{NH_4OH} = \frac{1000 \sigma_{NH_4OH}}{Z_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}}$$

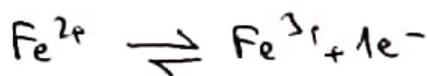
$$\textcircled{2 \text{ pts}} \sigma_{NH_4OH} = \frac{k}{R_{NH_4OH}} = \frac{0,75}{10^5} = 0,75 \times 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda_{NH_4OH} = \frac{1000 \times 0,75 \times 10^{-5}}{1 \times 6 \times 10^{-5}} = 125 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{125}{274} = 0,46$$

Exercice 2

$$f.e.m = E_+ - E_- = E_{Pt} - E_{Ref}$$



$$E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

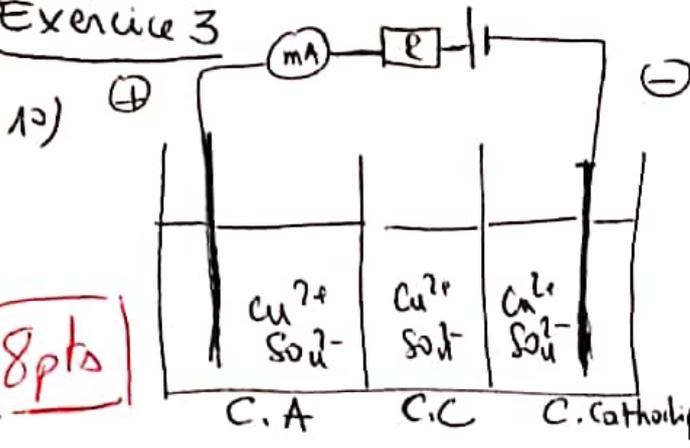
$$f.e.m = E_{Pt} - E_{ref} = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - 0,242 = 0,486$$

$$\textcircled{2 \text{ pts}} 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,486 + 0,242 - 0,77 = -0,042$$

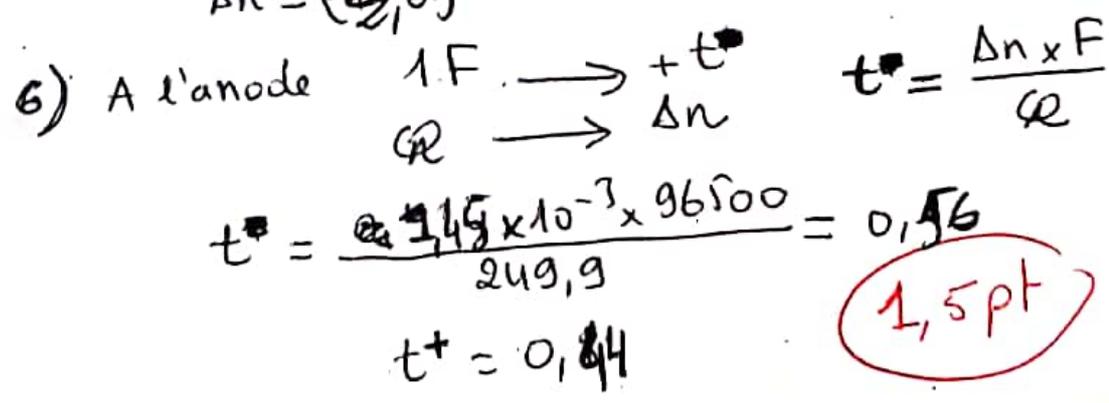
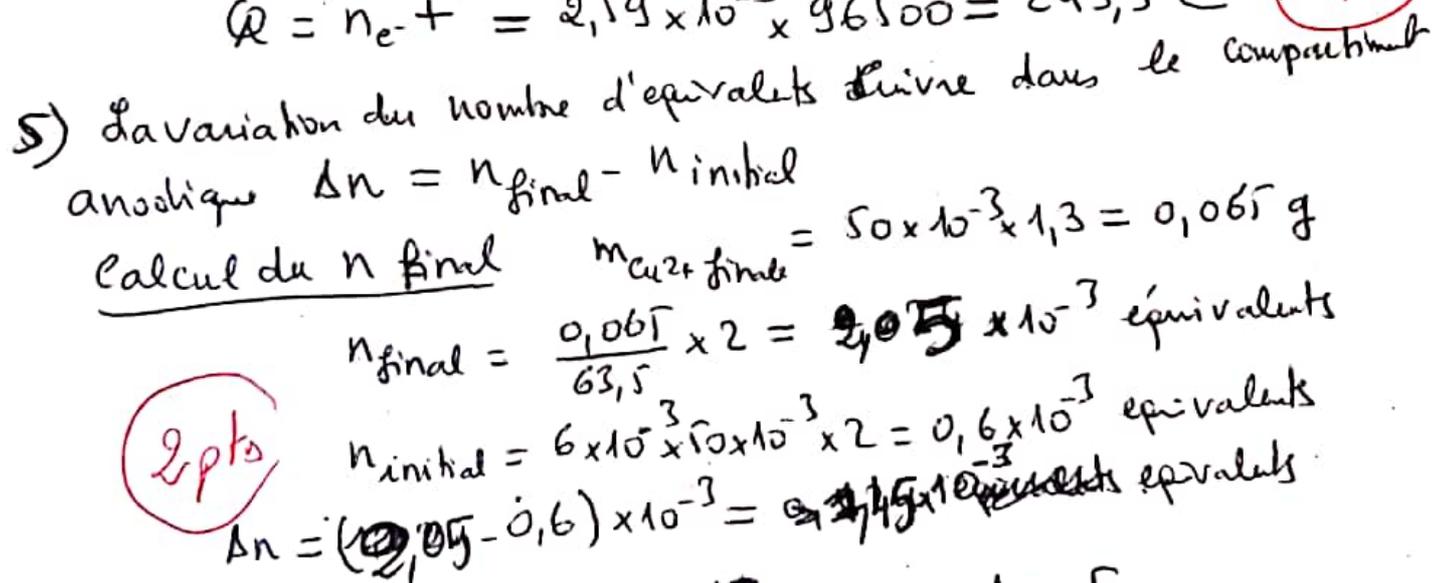
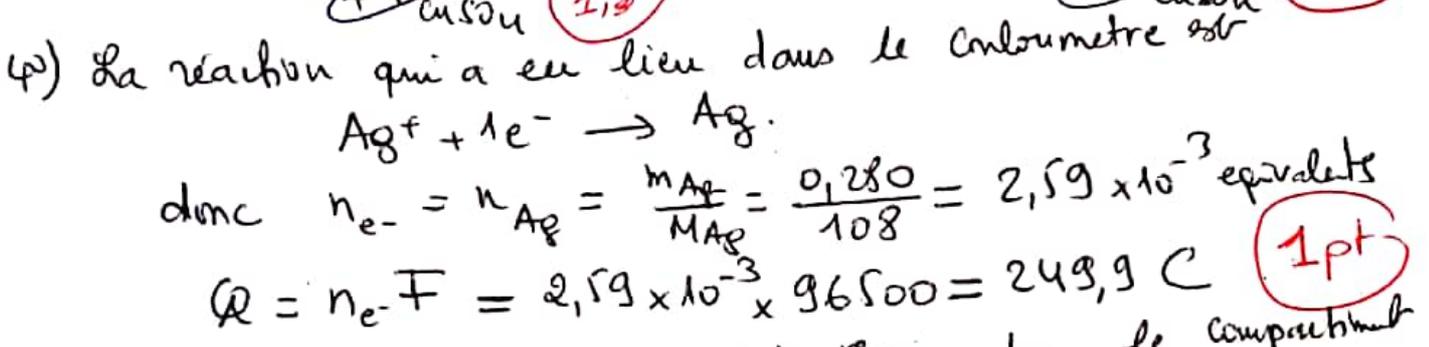
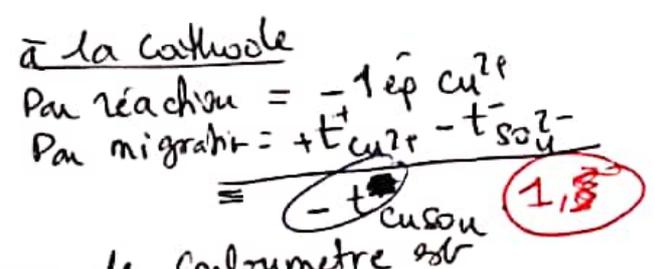
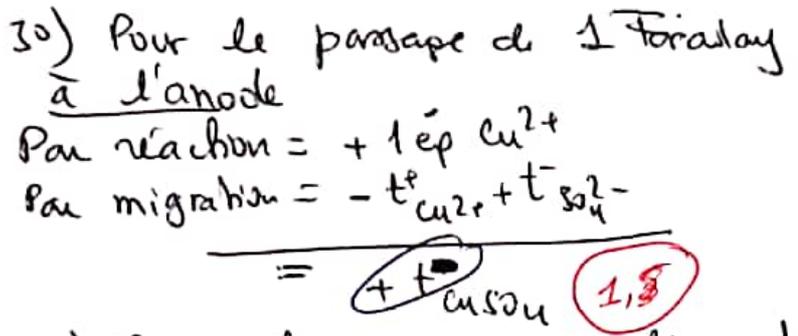
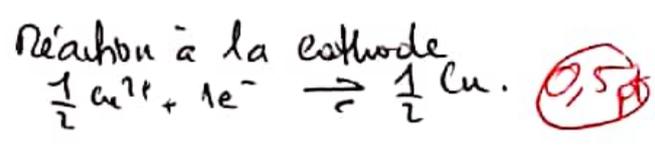
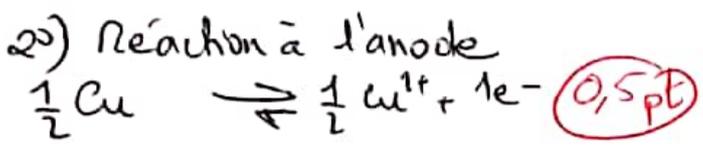
$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-\frac{0,042}{0,06}} = 0,199 \rightarrow 20 \%$$

Exercice 3

8pts



0,5



Exercice 4

6,5pts

1) - l'électrode $M_s / MCl_2(0,1)M$ est une électrode de première espèce.

0,5 - l'électrode $Hg, HgSO_4 / K_2SO_4 0,1M$ est une électrode de deuxième espèce

2) a) M est le siège d'un équilibre $M \rightleftharpoons M^{2+} + 2e^-$

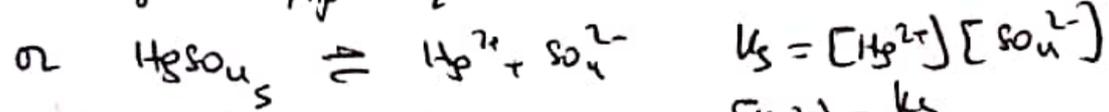
0,5 $E_M = E_{M^{2+}/M}^0 + \frac{0,06}{2} \log [M^{2+}] = 1,36 + 0,03 \log(0,1) = 1,33 V$

Hg est le siège de $Hg + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4(s) + 2e^-$

1 $E = E_{HgSO_4/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$

Hg est le siège d'un autre équilibre $Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$

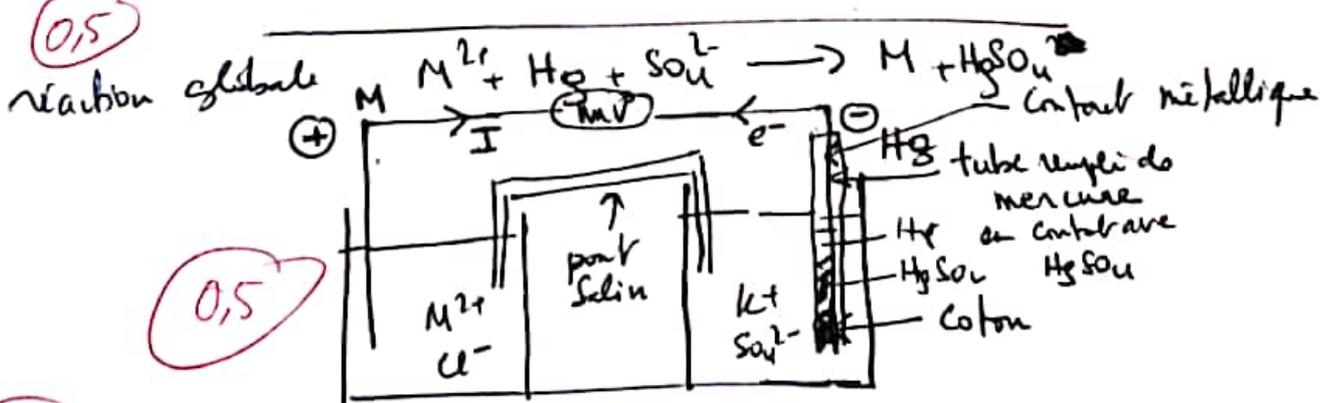
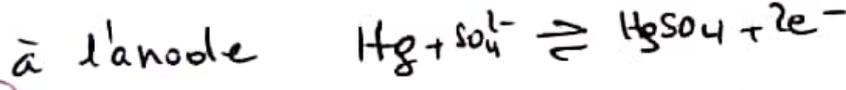
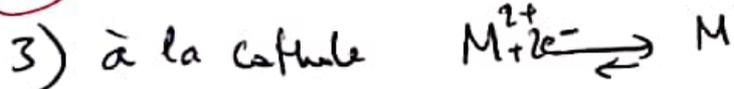
$E_{Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Hg^{2+}]$



$[Hg^{2+}] = \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]}$

$E_{Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]} = 0,8 + 0,03 \log \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 0,70 V$

b) $E_M > E_{Hg}$ donc M est le pôle positif (cathode)
 Hg est le pôle négatif (anode)



0,5 4) f.e.m = $E_+ - E_- = 1,33 - 0,70 = 0,63 V$

5) La pile cesse de délivrer du courant lorsque $E_{\oplus} = E_{\ominus}$
 0,5 f.e.m = 0.

6) à l'équilibre $E_{\ominus} = E_{\ominus}$

$$K = \frac{1}{[SO_4^{2-}][M^{2+}]}$$

$$E_{H_2/H_2}^{\ominus} + 0,03 \log \frac{K_S}{[SO_4^{2-}]} = E_{M^{2+}/M}^{\ominus} - 0,03 \log [M^{2+}]$$

$$0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]} - 0,03 \log [M^{2+}] = E_{M^{2+}/M}^{\ominus} - E_{H_2/H_2}^{\ominus} - 0,03 \log K_S$$

$$\log K = \frac{E_{M^{2+}/M}^{\ominus} - E_{H_2/H_2}^{\ominus} - 0,03 \log K_S}{0,03}$$

$$= \frac{1,36 - 0,8 - 0,03 \log 6,5 \times 10^{-5}}{0,03}$$

2)

$$= 191,57 \quad 22,73 \quad 22,85$$

~~2~~

$$K = 2,28 \cdot 10^{-23}$$

7) Pour inverser le sens des réactions il faut imposer une tension minimale égale à $-f.e.m. = -0,63V$ entre les deux électrodes. (0,5)