

Année universitaire 2019-20

Filière SMC – Semestre 3 – Module Electrolytes
Examen session normale : Durée : 1H30

Exercice 1

La conductivité spécifique d'une solution saturée de BaSO_4 est $3,48 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. La conductivité de l'eau pure est $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$.

- 1) Calculer la conductivité spécifique de BaSO_4
- 2) Calculer la conductivité équivalente limite de BaSO_4 $\Lambda^\circ(\text{BaSO}_4)$.
- 3) En déduire $\Lambda(\text{BaSO}_4)$
- 4) Calculer la concentration de BaSO_4 dans la solution saturée.
- 5) En déduire le produit de solubilité de BaSO_4 .

On donne :

$$\lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = 63,63 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \text{ et } \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 80,02 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$$

Exercice 2

Dans une cellule de Hittorf, une solution aqueuse contenant 115,6 g de CdSO_4 par 1000 g de solution est électrolysée entre deux électrodes de cadmium. Un courant de 0,1 A est appliqué pendant 5 heures. Après électrolyse, une masse de 20,72 g CdSO_4 est trouvée dans la solution du compartiment anodique de masse 171,66 g.

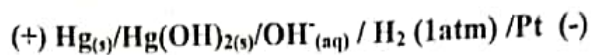
- 1- Donner le schéma de la cellule.
- 2- Ecrire les réactions aux électrodes après passage du courant.
- 3- Ecrire le bilan de transport dans les deux compartiments.
- 4- Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la cellule.
- 5- Calculer la variation du nombre d'équivalents CdSO_4 dans le compartiment anodique.
- 6- Calculer le nombre de transport de l'ion cadmium dans la solution.

On donne : Masses molaires en g/mol : Cd = 112,4 S=32,0 O = 16,0

La constante de faraday $F = 96500 \text{ C}$.

Exercice 3

On considère la pile suivante :



- 1- Ecrivez les réactions aux électrodes et la réaction globale.
- 2- On mesure la f.e.m de la pile en utilisant comme électrolyte une solution de NaOH, soit de $\text{pH} = 8$, soit de $\text{pH} = 12$. On observe que ΔE ne varie pas avec le pH , Justifier cette observation.
- 3- Donner l'équation de $E(+) = f([\text{OH}^-])$ pour la demi-pile $\text{Hg}_{(s)}/\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}/\text{OH}^{-}_{(aq)}$

Le diagramme E-pH de mercure est représenté sur la figure 1. Il est tracé pour une concentration des espèces solubles égale à 10^{-2} M.

Les espèces mercure prises en considération sont: Hg^{2+} , $\text{Hg}_{(s)}$, $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}$

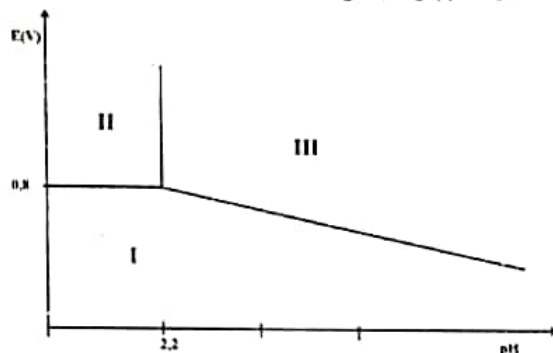


Figure 1

- 4- Le pH de précipitation de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ est égal à 2,2. Ecrire la réaction de précipitation et calculer le produit de solubilité K_s correspondant.
- 5- Préciser sur la figure 1, en justifiant la réponse, les domaines de prédominance de chaque espèce en attribuant aux domaines I, II et III les espèces mercure qui ont été prises en considération pour tracer le diagramme E-pH.
- 6- Calculer $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$
- 7- Calculer $E^\circ(\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg})$
- 8- Calculer $E(+)$ à $\text{pH} = 8$ et 12.

Exercice 1

1° $\sigma_{\text{BaSO}_4} = \sigma_{\text{Ba}^{2+}} - \sigma_{\text{SO}_4^{2-}}$
0,75pt $= (3,48 - 0,5) \times 10^{-6} = 2,98 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

2° $\Lambda_{\text{BaSO}_4}^{\circ} = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 80,02 + 63,63$
0,75pt $= 143,65 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

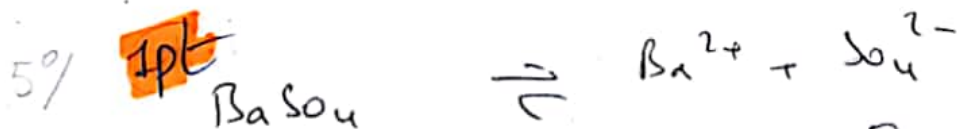
3° Pour la paire dissocée $\Lambda_{\text{BaSO}_4}^{\circ} = \Lambda_{\text{BaSO}_4}$

0,5 $\Lambda_{\text{BaSO}_4} = 143,65 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

4° $\Lambda_{\text{BaSO}_4} = \frac{1000 \sigma_{\text{BaSO}_4}}{C_{\text{BaSO}_4} \cdot z} \rightarrow C_{\text{BaSO}_4} = \frac{1000 \sigma_{\text{BaSO}_4}}{z \times \Lambda_{\text{BaSO}_4}}$

1pt

$$C_{\text{BaSO}_4} = \frac{1000 \times 2,98 \times 10^{-6}}{2 \times 143,65} = 10,37 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

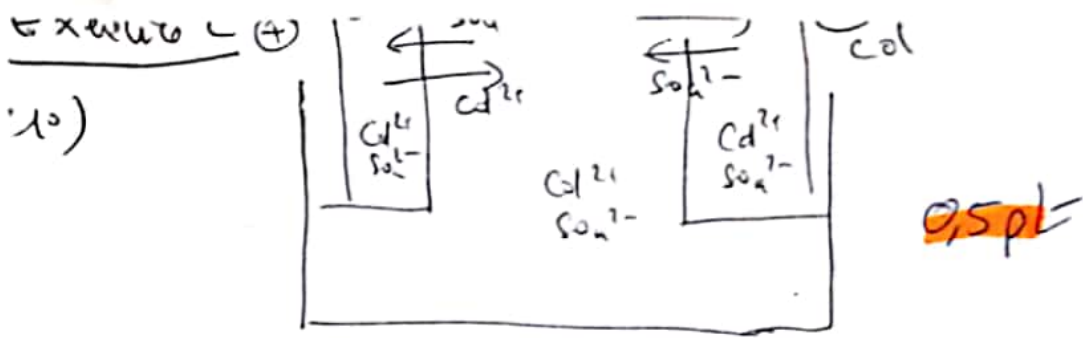


at = 0 1
à l'équilibre 1 - s

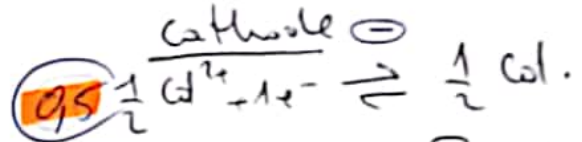
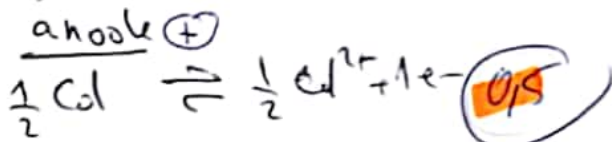
$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s = [\text{BaSO}_4]$$

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2 = [\text{BaSO}_4]^2$$

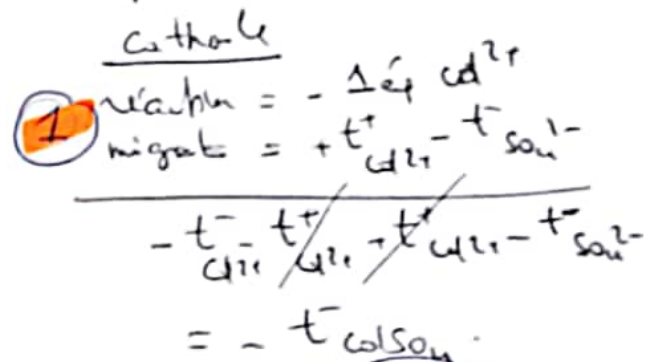
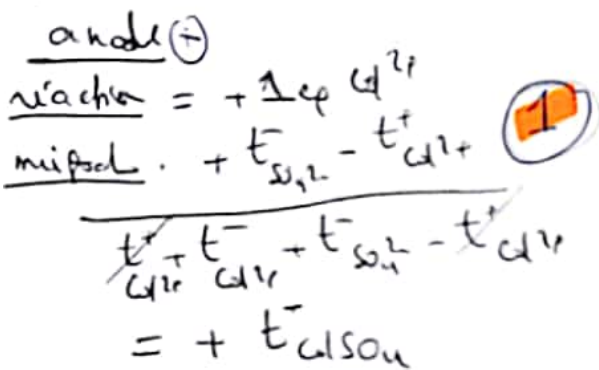
$$K_S = (1,037 \times 10^{-6})^2 = 1,076 \times 10^{-10}$$



20) Réactions aux électrodes



30) Bilans aux électrodes pour le passage de 1 Faraday



40) $Q = I t = 0,1 \times 5 \times 3600 = 1800 \text{ C} \quad (0,5)$

50) Calcul de la masse molaire de CdSO₄ dans le Compositum analytique

115,6	→	1000	
m_i	→	171,66	$m_i = 19,84 \text{ g}$

(2) $\Delta m = m_{\text{pré}} - m_{\text{résid}} = 20,72 - 19,84 = 0,88 \text{ g}$

$$(\Delta n)_{\text{mol}} = \frac{\Delta m}{M(\text{CdSO}_4)} = \frac{0,88}{112,4 + 32 + 64} = 4,223 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$M(\text{CdSO}_4) = 208,4 \text{ g/mol}$

$$(\Delta n)_{\text{eq}} = (\Delta n)_{\text{mol}} \times 2 = 4,223 \times 10^{-3} \times 2 = 8,445 \times 10^{-3} \text{ eq}$$

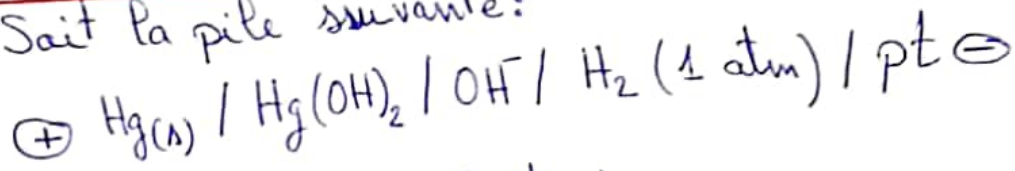
60) (1)

1 F	→	t^+] $t^+ = \frac{8,445 \times 10^{-3} \times 96485}{1800}$
1800	→	Δn	

$t^+ = 0,45 \quad t^- = 0,55$

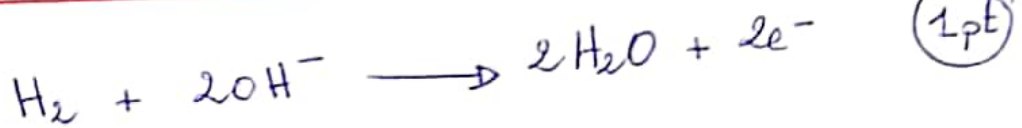
EXERCICE 3

Sait la pile suivante:

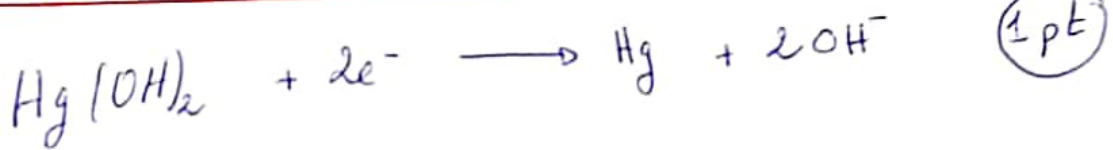


1° Les réactions aux électrodes

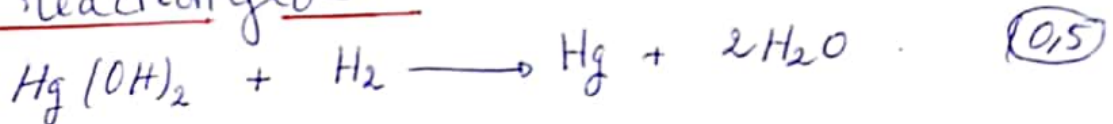
* La réaction à l'anode \ominus : $\text{OH}^- / \text{H}_2 / \text{Pt}$



* La réaction à la cathode \oplus : $\text{Hg} / \text{Hg}(\text{OH})_2 / \text{OH}^-$



* La réaction globale



2° * La réaction globale ne contient pas les éléments responsables de la variation de pH: les ions H^+ et OH^- donc ΔE ne dépend pas de pH. (0,5)

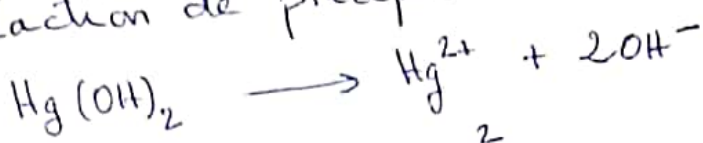
$$* \Delta E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ} = \Delta E^{\circ} \text{ ne dépend pas de pH.}$$

3° L'équation de E_{\oplus} = $f([\text{OH}^-])$

$$E_{\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \quad (0,5)$$

$$= E_{\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}}^{\circ} - 0,06 \log([\text{OH}^-])$$

4° La réaction de précipitation



(0,5)

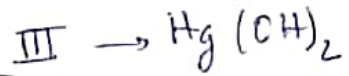
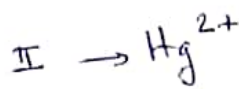
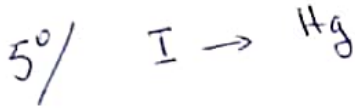
$$K_s(\text{Hg(OH)}_2) = [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$= 10^{-2} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-2,2}} \right)^2$$

(0,75)

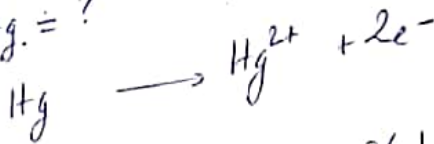
AN:

$$= 10^{-3,4} = 2,5 \cdot 10^{-26}$$



(0,75)

6° $E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = ?$



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

(1)

$$E^\circ = E - 0,03 \log 10^{-2}$$

D'après le diagramme $E = 0,8\text{V} \Rightarrow E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,86\text{V}$

7° $E^\circ_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}} = ?$

$$E_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}$$

$$E^\circ_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$$

(1,5)

$$E^\circ_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + 0,03 \log K_s(\text{Hg(OH)}_2)$$

$$= +0,092\text{V}$$

(8°) $E_{\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}} = E^\circ - 0,06 \log [\text{OH}^-]$

(9°) $\text{pH} = 8 \Rightarrow = 0,092 - 0,06 \log (10^{-6}) = 0,45\text{V}$

(10°) $\text{pH} = 12 \Rightarrow = 0,092 - 0,06 \log (10^{-2}) = 0,212\text{V}$