

Examen final « Electrochimie »

Exercice 1 : (5 pts)

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface $S = 2 \text{ cm}^2$ séparées d'une distance $L = 1,5 \text{ cm}$ et soumises à une tension continue $U = 1,2 \text{ V}$. La cellule est immergée dans une solution ionique: l'intensité du courant traversant la cellule mesure : $I = 7 \text{ mA}$.

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule (unité Siemens).
- 2) Exprimer et calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante K de la cellule
- 3) Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I.
- 4) La solution ionique a une concentration $C = 5,0 \text{ mmol. L}^{-1}$. Exprimer la concentration en (mol/m^3) et calculer la conductivité molaire de la solution.

Exercice 2 : (5 pts)

Un fil de cuivre est plongé dans 50 ml d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol/l de Cu^{+2}

- a- Quel est le potentiel de la demi-pile ainsi constituée par rapport à l'électrode à hydrogène ?

On donne : $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu} : E^\circ = 0,34 \text{ V}$

On dissout 0.05 mole de NH_3 gazeux dans la solution dont le volume reste constant, le potentiel varie de 0.5 V. Sachant que la réaction suivante a lieu :



- b- Calculer la constante de formation du cation complexe

Exercice 03 : (10 pts)

On considère la pile aux nitrates suivantes : $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ dont on dispose des potentiels standards aux électrodes : $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$.

- 1) a- Représenter la pile sur un schéma en indiquant la polarité des électrodes ;
b- En déduire les équations traduisant la réaction mise en jeu au sein de la pile et la variation d'enthalpie libre en fonction de la f.e.m de la pile ;
- 2) a- Calculer la f.e.m initiale, sachant que les solutions sont à 0,1 mol/l ;
b- Déterminer la constante d'équilibre de la réaction ;
c- En déduire les concentrations finales atteintes une fois la pile utilisée.

Corrigé type de l'examen final « Electrochimie »

Exercice n° 1

1. Expression et calcul de G et R (en S).

$$G = \frac{I}{U} = \frac{7 \times 10^{-3}}{1,2} = \boxed{5,8 \times 10^{-3} \text{ S}}$$

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{5} = 1,7 \times 10^2 \Omega$$

2. La constante de la cellule k en cm^{-1} et m^{-1}

$$k = \frac{L}{S} = \frac{1,5}{2} = \boxed{0,75 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\boxed{k = 75 \text{ m}^{-1}}$$

3. La conductivité de la solution

$$G = \gamma \frac{S}{L} = \gamma \cdot \frac{1}{k}$$

$$\gamma = G \times k = 75 \times 5,8 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{\gamma = 0,435 \text{ S/m}}$$

4. La concentration (mol/m^3) et d ?

$$C = \gamma \text{ mol/l}$$

$$C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l} = 5 \text{ mol/m}^3$$

$$\gamma = d \times C \Rightarrow d = \frac{\gamma}{C} = \frac{0,435}{5}$$

$$\boxed{d = 0,087 \text{ S m}^2/\text{mol}}$$

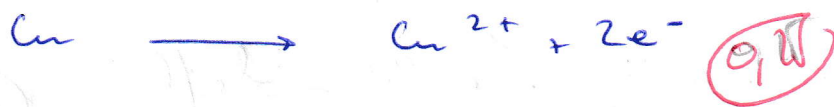
Corrigé type de l'examen final « Electrochimie »

Exercice n°02

a - le potentiel de la demi pile:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \lg [Cu^{2+}] \quad (0,1U)$$

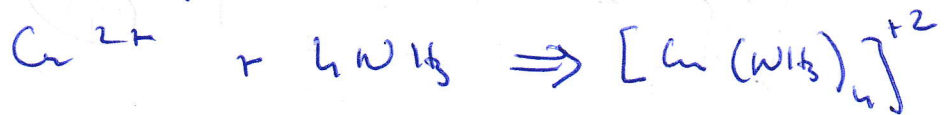
$$E = 0,34 + \frac{0,06}{2} \lg [Cu^{2+}] \quad (0,1U)$$



$$E = 0,34 + 0,03 \lg 10^{-2}$$

$$\boxed{E = 0,28 \text{ V}} \quad (0,1U)$$

b - la constante de formation du cation complexe



lorsque $Cu^{2+} \downarrow \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \downarrow \quad (0,1U)$

$$E = 0,28 - 0,5 = -0,22 \text{ V} \quad (0,1U)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \lg [Cu^{2+}] \quad (0,1U)$$

$$-0,22 = 0,34 + 0,03 \lg [Cu^{2+}] \quad (0,1U)$$

$$\Rightarrow [Cu^{2+}] = 10^{\frac{-0,22 - 0,34}{0,03}} \quad (0,1U)$$

$$\Rightarrow \boxed{[Cu^{2+}] = 2,2 \times 10^{-19} \text{ mol/l.}} \quad (0,1U)$$

$$\boxed{[Cu(NH_3)_4]^{2+} = 10^{-2} \text{ mole/l.}} \quad (9 \text{ pt})$$

Tout les ions Cu^{2+} sont complexés

À la dilution si $n = C \cdot V = 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4}$ mole de Cu^{2+} . (9 pt)

La formation de complexe a consommé 4 fois de NH_3

il reste $0,048$ mole. $[0,05 - (5 \times 10^{-4} \times 4)]$ (9 pt)
 $= 0,048$ mole. (9 pt)

$$[NH_3] = \frac{0,048}{50 \times 10^{-3}} = 0,96 \text{ mole/l.} \quad (9 \text{ pt})$$

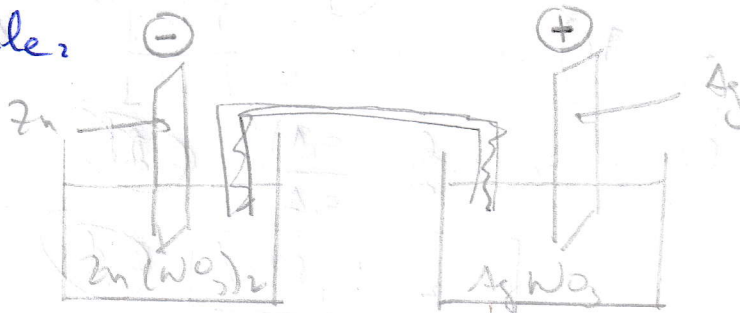
$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \frac{10^{-2}}{2,2 \times 10^{-4} \times (0,96)^4} \quad (9 \text{ pt})$$

$$\boxed{K_f = 1,4 \times 10^{16}} \quad (9 \text{ pt})$$

Corrigé type de l'examen final « Electrochimie »

Exercice n°3

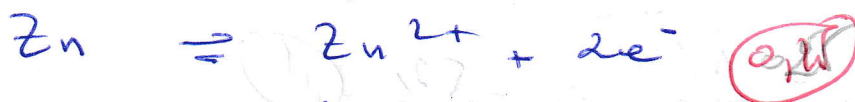
1- a - Schéma de la pile :



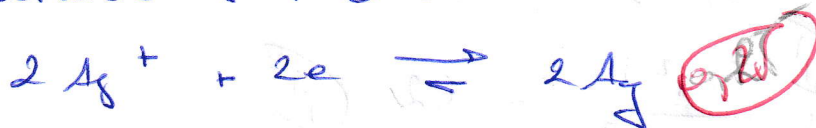
(02)

Zn → l'anode
 Ag → cathode

b - les équations des réactions et ΔG :
 A l'anode : oxydation



A la cathode : réduction



les réactions globale



$$E = E_C - E_A$$

$$\Delta G = -nFE = -2F(E_C - E_A) \quad (0,15)$$

2- a - f.e.m. initiale.

$C = 0,1 \text{ mol/l}$

$$f.e.m. = E = E_C - E_A \quad (0,25)$$

(4)

$$E_c = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,06 \lg [Ag^+] \quad (0,25)$$

$$E_A = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,03 \lg [Zn^{2+}] \quad (0,25)$$

$$f.e.m = E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,06 \lg [Ag^+] - E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,03 \lg [Zn^{2+}] \quad (0,15)$$

$$E = (0,8 + 0,96) + 0,03 \lg \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 1,76 + 0,03 \lg \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} \quad (0,15)$$

$$E = 1,76 + 0,03 \lg \frac{(0,1)^2}{0,1} \quad (0,25)$$

$$E = 1,73V \quad (0,15)$$

b. A l'équilibre $\Rightarrow E = 0$ $(0,25)$

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad (0,25)$$

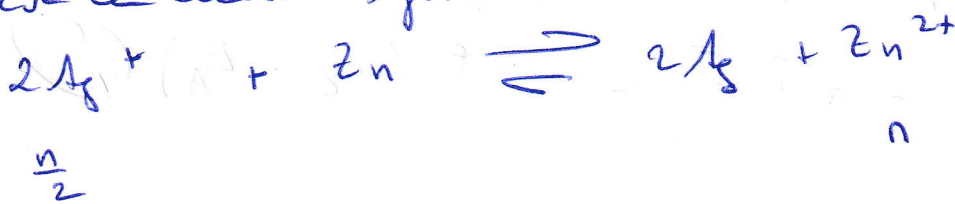
$$E = 1,76 + 0,03 \lg \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 0 \quad (0,25)$$

$$\lg \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = -\frac{1,76}{0,03} = -52 \quad (0,25)$$

$$\lg K = \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 52 \quad (0,25)$$

$$K = 10^{52} \quad (0,15)$$

c. les concentrations finales:



$\frac{n}{2}$

n

à l'éq

$$\frac{n}{2} - \frac{x}{2}$$

$$n + \frac{x}{2}$$

$$0,1 + \frac{x}{2} = [Zn^{2+}] + \frac{n-x}{2} \quad (0,25)$$

$$0,1 + \frac{x}{2} = [Zn^{2+}] + \frac{0,1 - x}{2} \quad (0,25)$$

$$[Z_{n^2}] = \frac{2x + 0,1}{2} \quad (0,1)$$

$$\text{or } [Z_{n^2}] = 2 [A_{n^2}]^2 = 10^{12} x^2 \quad (0,1)$$

$$10^{12} x^2 = \frac{2x + 0,1}{2} \quad \text{or } x = 0,224 \times 10^{-26} \quad (0,1)$$

$$[A_{n^2}] = 10^{12} \times (0,224 \times 10^{-26})^2 = 0,101 \text{ not } 1/l \quad (0,1)$$

$$[A_{n^2}] = 0,124 \times 10^{-26} \quad (0,1)$$