

Conigé Examen Electrochimie

3^{ee} année Ingénieur

Exercice N° 01

1/ Calcul de la Conductivité Spécifique de NaNO_3 (σ_{NaNO_3})

0,25 $\sigma_{\text{NaNO}_3} = \lambda_{\text{NaNO}_3} \cdot C$ et $C = 10^{-3} \frac{\text{mole}}{\text{l}} = \frac{10^{-3} \text{mole}}{10^{-3} \text{m}^3} = \frac{10^{-3} \text{mole}}{10^{-3} \times 10^6 \text{cm}^3}$
 $\Rightarrow C = 10^{-6} \text{mole/cm}^3$ 0,25

0,25 $\sigma_{\text{NaNO}_3} = 121 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

2/ Calcul de la Constante de la Cellule K

0,5 $\sigma = K \cdot G$ et $G = \frac{1}{R} \Rightarrow \sigma = \frac{K}{R} \Rightarrow K = \sigma \times R$

$\Rightarrow K = \sigma_{\text{NaNO}_3} \times R_{\text{NaNO}_3} = 121 \cdot 10^{-6} \times 1650 = 0,19965 \text{cm}^{-1}$ 0,25

3/ Calcul de la Conductivité molaire de HNO_3

Sachant que : $\lambda_{\text{HCl}} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \rightarrow (1)$

$\lambda_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \rightarrow (2)$

$\lambda_{\text{NaNO}_3} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} \rightarrow (3)$

Si on fait : (1) - (2) + (3) on aura :

0,5 $(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) - (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$
 $= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} = \lambda_{\text{HNO}_3}$

Donc $\lambda_{\text{HNO}_3} = \lambda_{\text{HCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} + \lambda_{\text{NaNO}_3}$

mais $\lambda_{\text{HCl}} = ?$ et $\lambda_{\text{NaCl}} = ?$

(1)

Puisque K est la Constante de la Cellule Dmc.
 $K = \sigma_{HCl} \cdot R_{HCl} = \sigma_{NaCl} \cdot R_{NaCl} = \sigma_{HNO_3} \cdot R_{HNO_3} = \sigma_{NaNO_3} \cdot R_{NaNO_3}$

0,25

$$K = \sigma_{HCl} \cdot R_{HCl} = \lambda_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot R_{HCl}$$

$$\Rightarrow \lambda_{HCl} = \frac{K}{C_{HCl} \cdot R_{HCl}} = \frac{0,19965}{10^{-6} \cdot 468} = 426,60 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

0,25

de même

0,25

$$\lambda_{NaCl} = \frac{K}{C_{NaCl} \cdot R_{NaCl}} = \frac{0,19965}{10^{-6} \cdot 1580} = 126,36 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

0,5

$$\Rightarrow \lambda_{HNO_3} = 426,60 - 126,36 + 12,1 = 421,24 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

4/ Calcul de la Résistance lorsque la Cellule est remplie HNO_3

0,5

$$K = \sigma_{HNO_3} \cdot R_{HNO_3} = \lambda_{HNO_3} \cdot C_{HNO_3} \cdot R_{HNO_3}$$

0,5

$$\Rightarrow R = \frac{K}{\lambda_{HNO_3} \cdot C_{HNO_3}} = \frac{0,19965}{421,24 \times 10^{-6}} = 473,95 \cdot \Omega$$

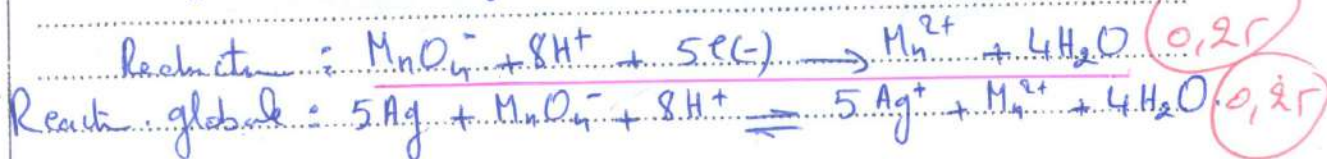
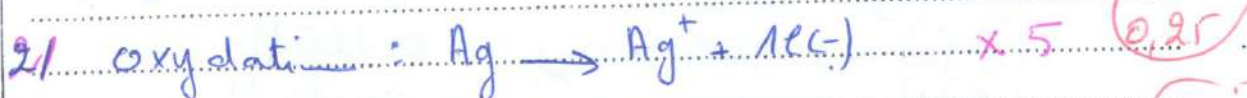
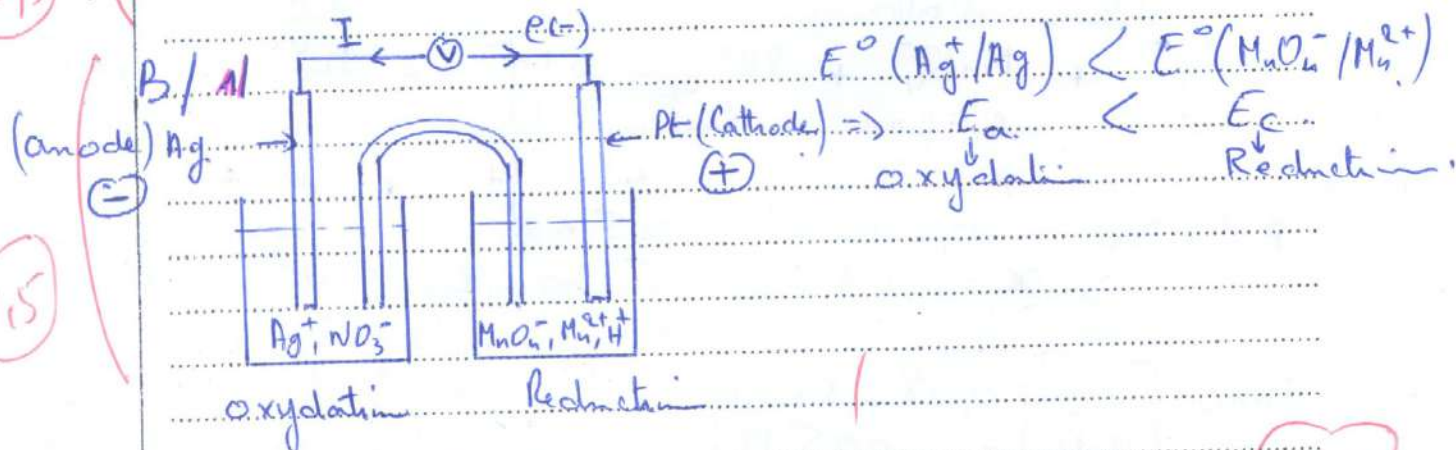
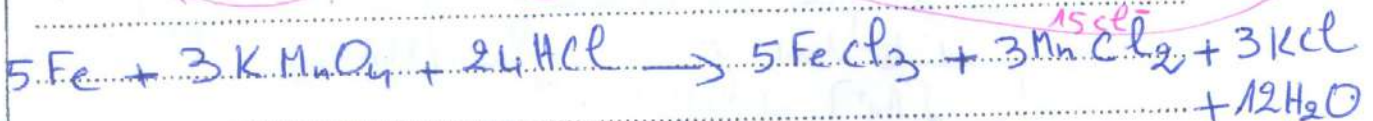
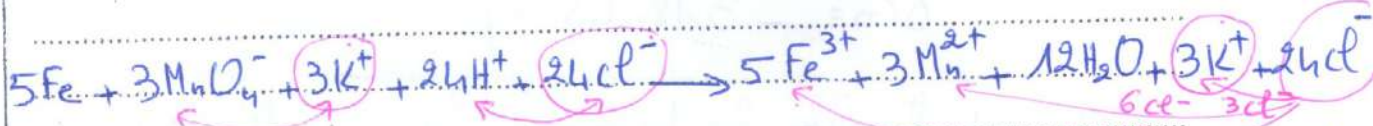
A/

$$\text{Fe} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$$

Oxidation

$\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3$ $\text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2$
 $n.o(\text{Fe}) = 0$ $n.o(\text{Mn}) = 7 = \text{IX}$ $n.o(\text{Fe}) = 3 = \text{III}$ $n.o(\text{Mn}) = 2 = \text{II}$

Reduction

$$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^- \quad \times 5$$
$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \times 3$$
$$5\text{Fe} + 3\text{MnO}_4^- + 24\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 3\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$$


3/ Expression et Calcul des potentiels des deux électrodes.

$$E_a = E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]} \quad (0,95)$$

$$E_a = 0,8 + \frac{0,06}{1} \log 0,1 = 0,74 \text{ V} \quad (0,95)$$

$$E_c = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (0,25)$$

$$E_c = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{0,01 \times (0,08)^8}{0,02} = 1,40 \text{ V} \quad (0,25)$$

4/ Calcul de la force électromotrice

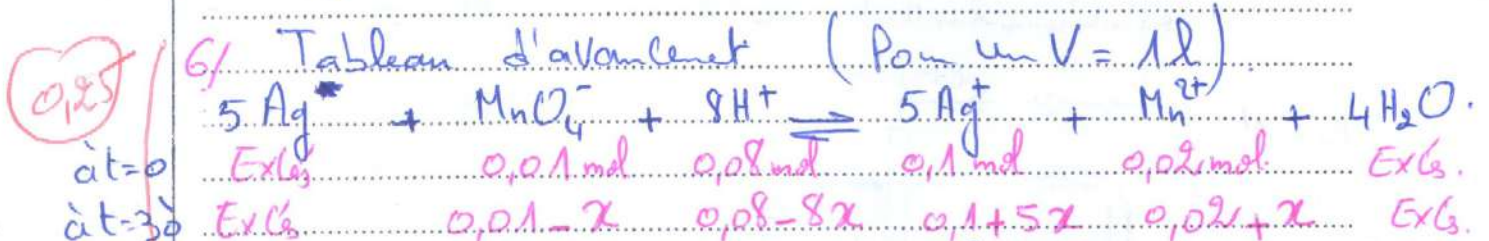
$$f.e.m. = \Delta E = E_c - E_a = 1,40 - 0,74$$

$$f.e.m. = 0,66 \text{ V} \quad (0,25)$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -5 \times 96500 \times 0,66 = -318450 \text{ Jole}$$

$$\Delta G = -318,45 \text{ KJ} \quad (0,5)$$

5/ quand la pile fonctionne, les réactifs disparaissent et les produits sont formés : les $[MnO_4^-]$ et $[H^+]$ ↓
alors que $[Ag^+]$ et $[Mn^{2+}]$ ↑. (0,5)



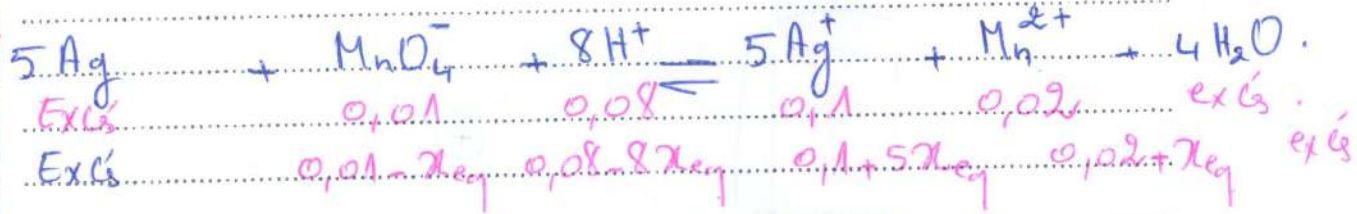
À t=30 : $0,01 - x = 0,005 \text{ mol}$

$\Rightarrow x = 0,01 - 0,005 \Rightarrow x = 0,005 \text{ mole}$

Donc $\left. \begin{aligned} [H^+] &= 0,08 - 8 \times 0,005 = 0,04 \text{ M} \\ [MnO_4^-] &= 0,005 \text{ M} \\ [Ag^+] &= 0,1 + 5 \times 0,005 = 0,125 \text{ M} \\ [Mn^{2+}] &= 0,02 + 0,005 = 0,025 \text{ M} \end{aligned} \right\} \text{ Pour 1 litre de solution}$

(0,15)
(0,15)
(0,15)

7/ Calcul de la Composition de la pile à l'équilibre. Tableau d'avancement:



à l'équilibre, on cherche le réactif limitant.

Si $0,01 - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,01 \text{ mol}$

Si $0,08 - 8x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,08/8 = 0,01 \text{ mol}$

Donc les deux réactifs MnO_4^- et H^+ s'épuisent au même temps $\Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,01 \text{ mole}$

Donc Pour 1 litre de solution:

$n_{\text{Ag}^+} = 0,1 + 5 \times 0,01 = 0,15 \text{ mole} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 0,15 \text{ M.}$

$n_{\text{H}^+} = 0,02 + 0,01 = 0,03 \text{ mole} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,03 \text{ M.}$

$n_{\text{MnO}_4^-} = 0 \Rightarrow [\text{MnO}_4^-] = 0$ et $n_{\text{H}^+} = 0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 0.$

Calcul de Constante d'équilibre K:

à l'équilibre $\Delta E = 0$ et $\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{K} = 0$
 $\Rightarrow \Delta E^\circ = -\frac{0,06}{n} \log \frac{1}{K}$

$\log \frac{1}{K} = \frac{-\Delta E^\circ}{0,06} \Rightarrow \frac{1}{K} = 10^{\frac{-\Delta E^\circ}{0,06}}$ et $\Delta E^\circ = 1,51 - 0,8 = 0,71 \text{ V.}$

$\frac{1}{K} = 10^{\frac{-0,71 \times 5}{0,06}} \Rightarrow \frac{1}{K} = 10^{-59} \Rightarrow K = 10^{59}$

8/ Calcul de Q: $Q = n(e^-) \cdot F$ et $n(e^-) = 5 \times x$

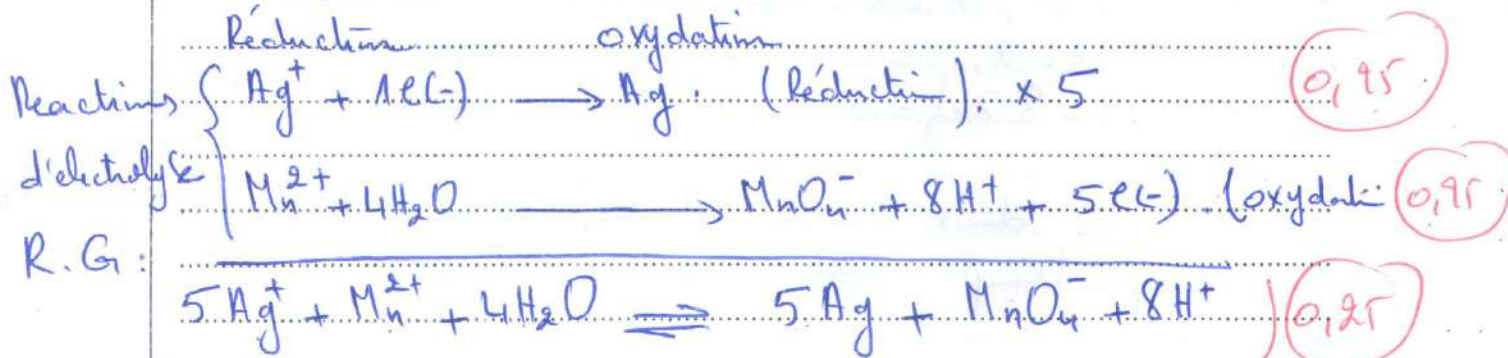
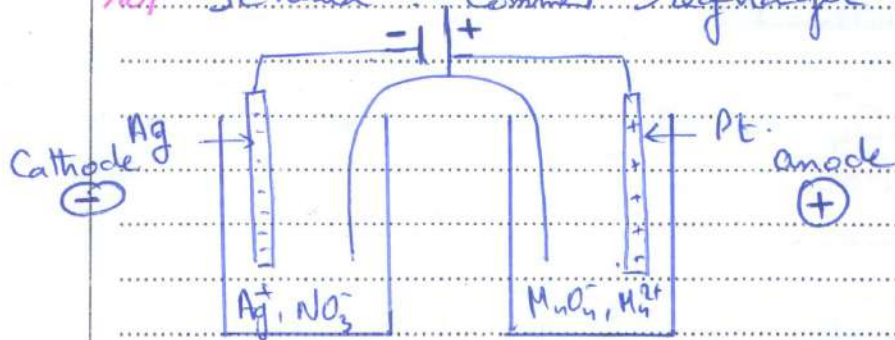
$\Rightarrow Q = 5 \cdot x \cdot F = 5 \times 0,01 \times 96500$

$Q = 4825 \text{ C}$

9/ Calcul de la durée de fonctionnement:

$Q = I \times \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{4825}{1,5} = 3216,66 \text{ s} = 53,6 \text{ minutes}$

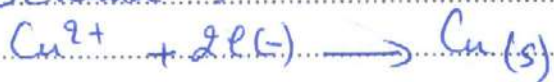
10/ Schéma : Comment recharger cette pile



Exercice N° 03 :

1/ Expliquer comment réaliser l'opération de cuivrage. la plaque métallique est immergée dans une solution de CuCl_2 et elle doit être reliée à la borne (-) de générateur.

A la cathode les ions Cu^{2+} se réduisent selon le schéma :



2/ la masse de Cu à déposer :

$$V = S \times e = 0,42 \times 50 \times 10^{-6} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\rho_{\text{Cu}} = \frac{m}{V} \Rightarrow m_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \times V = 8,92 \times 2,1 \times 10^{-5} \times 10^6 = 187,32 \text{ g}$$

$$m = 8,92 \times 2,1 \times 10 = 187,32 \text{ g}$$

3/ Selon les demi-réactions et la réaction globale, on remarque que la formation de 1 mole de Cu donne le dégagement de 1 mole de Cl_2 .

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2 \quad m_{\text{Cu}} = \frac{m}{M} = \frac{187,32}{63,5} = 2,95 \text{ mole}$$

aux CNTP : $V_{\text{H}_2} = 22,4 \text{ litre}$

$$\Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = n \times V_M = 2,95 \times 22,4 = 66,08 \text{ litre}$$

Exercice N°1(5points)

Une cellule de conductivité à une résistance $R_1 = 468 \Omega$ lorsqu'elle est remplie avec HCl (10^{-3} M), une résistance $R_2 = 1580 \Omega$ lorsqu'elle est remplie avec NaCl (10^{-3} M) et une résistance $R_3 = 1650 \Omega$ lorsqu'elle est remplie avec NaNO_3 (10^{-3} M). On donne $\lambda_{\text{NaNO}_3} = 121 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Calculer :

1. La conductivité spécifique de NaNO_3
2. La constante de la cellule K
3. La conductivité molaire de HNO_3 (10^{-3} M)
4. La résistance de la cellule lorsqu'elle est remplie avec HNO_3 (10^{-3} M).

Exercice N°2(10points)

A- Equilibrer la réaction d'oxydoréduction suivante en donnant les demi-réactions d'oxydation et de réduction : $\text{Fe} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$

Sachant que les couples redox mis en jeu sont $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ et $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$.

B- On considère une pile constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) acidifiée dans laquelle : $[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ mol/L}$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02 \text{ mol/L}$; $[\text{H}^+] = 0,08 \text{ mol/L}$, et d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) de concentration $0,1 \text{ mol/L}$.

- 1- Donner un schéma détaillé de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 2- Ecrire les réactions se produisant à chacune des électrodes. En déduire l'équation bilan.
- 3- Exprimer puis calculer les potentiels des électrodes de platine et d'argent.
- 4- Calculer la force électromotrice en début de fonctionnement. En déduire ΔG de la réaction.
- 5- Comment évoluent les concentrations des espèces ioniques quand la pile fonctionne ?
- 6- Au bout de 30 minutes d'utilisation, la concentration en ion MnO_4^- est égale à $0,005 \text{ mol/L}$. Calculer à ce moment la composition de la pile (après 30 minutes d'utilisation).
- 7- Calculer à l'équilibre la composition de la pile et la constante d'équilibre K.
- 8- Quelle quantité d'électricité a-t-elle débité ?
- 9- Calculer la durée de fonctionnement de la pile pour un courant de décharge constant égal à $1,5 \text{ A}$.
- 10- Comment doit-on procéder pour recharger cette pile ? (faire un schéma), et donner la réaction globale qui aura lieu lors de la charge de la pile.

Données à 25°C : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$.

Exercice N°3(5points)

On souhaite cuivrer entièrement une plaque métallique de surface $0,42 \text{ m}^2$ par un dépôt uniforme d'une couche de cuivre d'épaisseur $e = 50 \mu\text{m}$ en la plongeant dans une solution de chlorure de cuivre(II).

1. Comment faut-il procéder pour réaliser l'opération (expliquer brièvement à l'aide d'un schéma).
2. Quelle est la masse de cuivre à déposer ?
3. Etablir les deux demi-réactions redox. En déduire la réaction globale.
4. Quel volume de gaz obtient-on pendant le dépôt aux CNTP ?

Données : $\rho_{\text{Cu}} = 8,92 \text{ g/cm}^3$, $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$.

Bon courage

Mme N.DRICI