

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'hamed Bougara – Boumerdès



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

Faculté de Technologie

Département : Génie des Procédés

Polycopié pédagogique

Travaux dirigés d'électrochimie

Élaboré par Dr Salma SMAILI

Année universitaire : 2022/2023

Ce polycopié est une synthèse des travaux dirigés d'électrochimie élaborée et dispensée majoritairement à la Faculté de Technologie d'Université M'hamed Bougara Boumerdes, destinée essentiellement aux étudiants de troisièmes années licence LMD en Génie des procédés, nous avons essayé autant que possible de respecter ce qui est mentionné sur le programme pédagogique, et qui est réparti en cinq grands chapitres:

- ✚ **Chapitre 1** : Rappels sur les solutions électrolytiques : Conductivité, mobilité des ions, loi de dilution d'Oswald, relation de Kohlrausch).
- ✚ **Chapitre 2** : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes : Théorie de Debye-Huckel : applications aux calculs des coefficients d'activité ; Solvatation et hydratation des ions ; Lois de Faraday (Ecart et rendements).
- ✚ **Chapitre 3** : Thermodynamique des réactions électrochimiques : Définition et rappels préliminaires ; Notions de potentiel chimique ; Tension d'électrode et potentiel d'équilibre ; Notions de double couche électrochimique et modèle de Stern ; Relation de Nernst et ses applications ; prévisions des réactions redox ; Différents types d'électrodes ; Piles électrochimiques et notions de tension de jonction (loi d'Henderson).
- ✚ **Chapitre 4** : Cinétique des réactions électrochimiques : Définitions ; Vitesse d'une réaction électrochimique ; Montages électrochimiques, Loi de Butler-Vollmer ; Approximation de Tafel.
- ✚ **Chapitre 5** : Méthodes et techniques électrochimiques : Voltampérométrie ; Chronopotentiométrie,

Le présent document couvre 15 séances de travaux dirigés sur un volume horaire annuel de 20 heures (20h), à raison d'une heure et demie par séance (01h30 / séance). L'ensemble des TD proposés se réfèrent au programme national de formation LMD en licence académique.

Nous avons clôturé notre polycopié par une bibliographie qui englobe les ressources mentionnées dans l'ouvrage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
DEFINITION.....	1
HISTORIQUE ET APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE.....	1
OBJET DE L'ELECTROCHIMIE.....	2
Série N°01 : Rappels sur les solutions électrolytiques.....	4
Solution de la série N°01.....	7
Série N°02 : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytiques	11
Solution de la série N°02.....	12
Série N°03 : Thermodynamique des réactions électrochimiques (Piles électrochimiques)	13
Solution de la série N°03.....	15
Série N°04 : Conductivité	20
Solution de la série N°04.....	22
Références bibliographiques.....	26

INTRODUCTION

A. DEFINITION

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique.

B. HISTORIQUE ET APPLICATIONS DE L'ELECTROCHIMIE

En 1780, **Luigi Galvani** (1737- 1798) a mis en évidence ce qu'il a appelé « l'électricité animale » : en reliant deux plaques de métaux différents (cuivre et fer), il a provoqué la contraction de jambes de grenouille ; son explication était l'existence d'une électricité intrinsèque au corps de la grenouille.

Alessandro Volta (1745-1827) a réfuté cette explication en 1792 et démontré que ce sont les métaux différents qui produisent l'électricité et la fermeture du circuit qui conduit à la contraction observée. Il a continué ses expériences et a publié en 1800 ses résultats qui l'ont conduit à concevoir la première pile électrique (qui est un empilement – d'où le nom de pile – de disques métalliques de zinc et de cuivre séparés par un tissu ou un carton imbibé d'acide ou d'eau salée).

Les premières piles avaient une durée de fonctionnement d'une vingtaine de minutes. Elles ont ouvert la voie à de nombreuses expériences. La pile de Volta est donc la première source d'énergie électrique indépendante disponible.

Raymond Gaston Planté (1834 – 1889) a inventé la batterie au plomb en 1859, Louis Alphonse Faure l'a améliorée en 1881 ; son concept est resté jusqu'à aujourd'hui.

Michael Faraday a posé en 1831 les principes de l'induction magnétique (création d'un courant électrique dans un conducteur placé dans un champ magnétique). Il a créé les termes électrode, électrolyte, anode, cathode et ion.

Théophile Gramme (1826 – 1901), après les bases posées par Faraday, a construit la première dynamo industrielle en 1871 fournissant un courant continu.

A ce moment, tous les jalons du développement de l'électricité comme énergie sont posés. De nombreux perfectionnements vont suivre, conduisant à l'industrialisation à grande échelle.

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie en cinq grandes catégories:

- **L'électrosynthèse** : (aluminium, chlore, soude, lithium, sodium, magnésium, hydrogène...).
- **Les traitements de surface et la corrosion** : électrodéposition de métaux (nickel, zinc), anodisation de l'aluminium, l'électrochimie permet d'expliquer et d'étudier les phénomènes de corrosion.
- **Le stockage et la conversion de l'énergie** : piles et accumulateurs ;
- **Les méthodes d'analyse et de mesure** : conductimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarographie, méthodes potentiométriques ;
- **L'environnement et la biologie** : électrolyse....

C. OBJET DE L'ELECTROCHIMIE

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- **Les piles ou cellules galvaniques** : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.
- **Les électrolyseurs** : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.

Un système électrochimique (pile ou électrolyseur) est composé de **deux électrodes** (milieu à conduction électronique) plongeant dans **un milieu électrolytique** (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : diaphragme, membrane semi-perméable, membrane échangeuse d'ions.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

Les processus faradiques : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.

Les processus non faradiques : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal- solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

SÉRIE N°01 : Rappels sur les solutions électrolytiques**Exercice 01 :** Complétez

Dans une pile, l'anode est le siège de la réaction d' et la cathode le siège de la réaction

Une pile produit de l'énergie

- a) Chimique b) mécanique c) électrique

Exercice 02 : Répondre par vrai ou faux.

- a) Une réduction est un gain d'électrons.
 b) Une espèce chimique capable de céder des électrons est un réducteur.
 c) Les ions cuivre (II) (Cu^{2+}) et le métal fer (Fe) constitue un couple oxydant/réducteur.
 d) Dans une réaction d'oxydoréduction, l'espèce chimique oxydante est réduite.

Exercice 03 :

Soit une pile électrochimique où une électrode de zinc est plongée dans une solution de nitrate de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et une électrode de nickel est plongée dans une solution de nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

$$E_0 \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0,76 \text{ v} \qquad E_0 \text{Ni}^{2+} / \text{Ni} = -0,25 \text{V}$$

Parmi les affirmations suivantes, laquelle est vraie ?

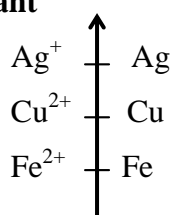
- a) La masse de l'électrode de Zn augmente.
 b) La cathode est l'électrode de Zn
 c) Les ions nitrate, NO_3^- (aq), se dirigent vers l'électrode de Ni.
 d) La réduction a lieu à l'électrode de Ni.

Exercice 04 : Classification électrochimique

Pouvoir

oxydant

croissant

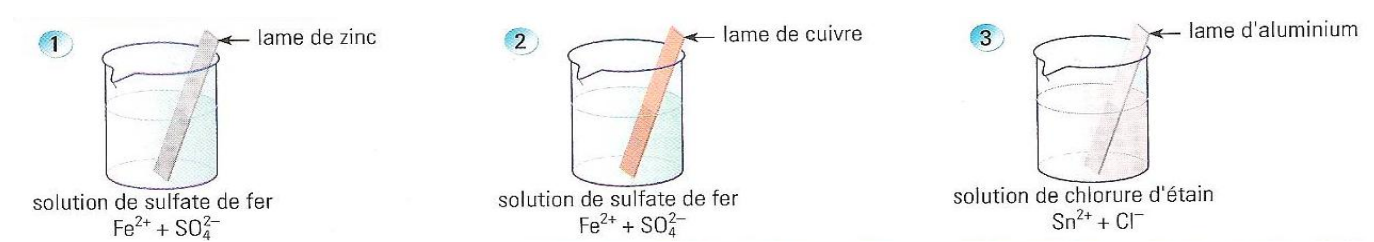


a) Quels sont les couples redox présents dans l'extrait de la classification électrochimique ci-contre ?

b) Parmi ces couples, quel est l'oxydant le plus fort ? le réducteur le plus fort ?

c) A l'aide de quel(s) réducteur(s) peut-on réduire l'ion Cu^{2+} ? l'ion Ag^+ ?

Exercice 05 : On réalise les expériences suivantes :



- Quels sont les couples oxydants/réducteurs intervenant dans les trois expériences ?
- En utilisant la classification électrochimique des métaux, indiqué s'il y a ou non un dépôt métallique sur la lame de métal ?
- Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique traduisant le dépôt métallique.

Exercice 06 : Une pile fonctionne-t-elle éternellement ? Justifiez votre réponse et expliquez ce qui se passe au cours du temps.

Exercice 07 : Je prends un clou en fer et je le plonge dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II).

- Que se passe-t-il ? Ecrire l'équation chimique complète équilibrée.
- Ai-je formé une pile ? Pourquoi ?

Exercice 08 : On veut réaliser une pile en associant les deux couples suivants : Pb^{+2}/Pb et Ag^{+1}/Ag

- Ecrivez les équations d'oxydation et de réduction équilibrées, puis l'équation bilan Équilibrée de la réaction.
- Faites un croquis de la pile en indiquant :
 - Toutes les espèces chimiques impliquées
 - Le sens du mouvement des électrons lorsque la pile débite.
 - La position de l'anode et de la cathode, ainsi que leur signe respectifs.
 - Le sens du mouvement de tous les ions lorsque la pile débite.

Exercice 09 : Une pile est formée d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de $CuCl_2$ de 0,1 M et d'une électrode d'aluminium plongeant dans une solution $Al(NO_3)_3$ de 10^{-2} M.

- Etablir l'équation équilibrée de la réaction globale lorsque la pile débite.

- b)** Ecrire le schéma de la pile.
- c)** Calculer la f.e.m (La *force électromotrice*) de la pile.

Solution de la série d'exercices N°01 :

Exercice 01 : Dans une pile, l'anode est le siège de la réaction d'**oxydation** et la cathode le siège de la réaction de **réduction**.

Une pile produit de l'énergie

- a) Chimique b) mécanique c) électrique

Exercice 02 : Répondre par vrai ou faux.

- a) Une réduction est un gain d'électrons. **Vrai**
 b) Une espèce chimique capable de céder des électrons est un réducteur. **Vrai**
 c) Les ions cuivre (II) (Cu^{2+}) et le métal fer (Fe) constitue un couple oxydant/réducteur. **Faux**
 d) Dans une réaction d'oxydoréduction, l'espèce chimique oxydante est réduite. **Vrai**

Exercice 03 :

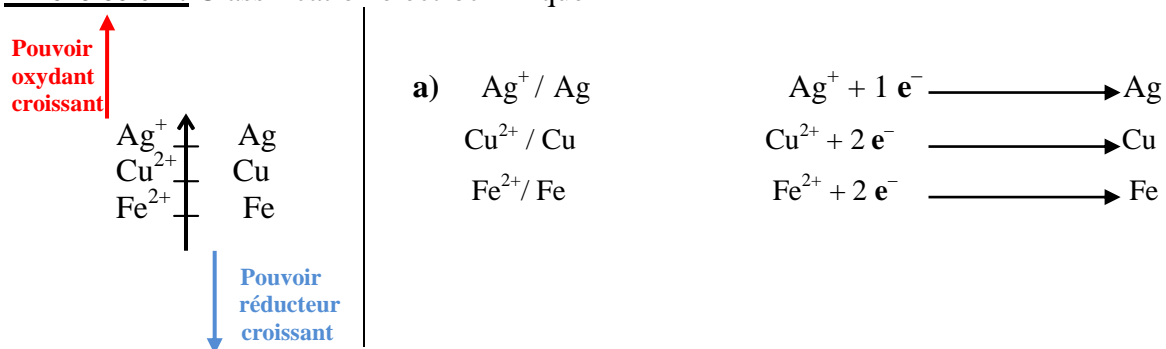
Soit une pile électrochimique où une électrode de zinc est plongée dans une solution de nitrate de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et une électrode de nickel est plongée dans une solution de nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

$$E_0 \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = - 0,76 \text{ v} \qquad E_0 \text{Ni}^{2+} / \text{Ni} = - 0,25\text{V}$$

Parmi les affirmations suivantes, laquelle est vraie ?

- a) La masse de l'électrode de Zn augmente.
 b) La cathode est l'électrode de Zn
 c) Les ions nitrate, NO_3^- (aq), se dirigent vers l'électrode de Ni.
 d) La réduction a lieu à l'électrode de Ni.

Exercice 04 : Classification électrochimique

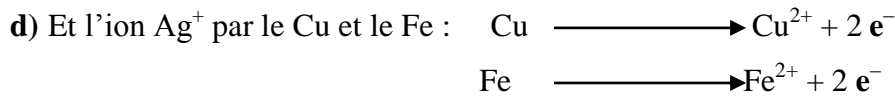
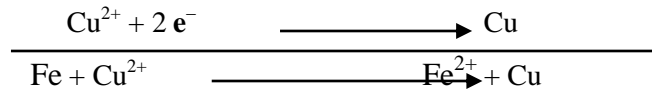


b) L'oxydant le plus fort est : (Ag⁺ / Ag).

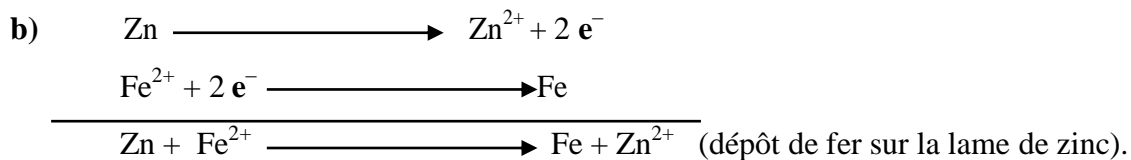
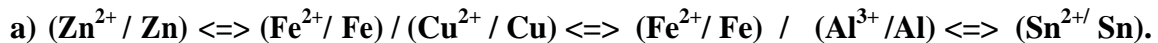
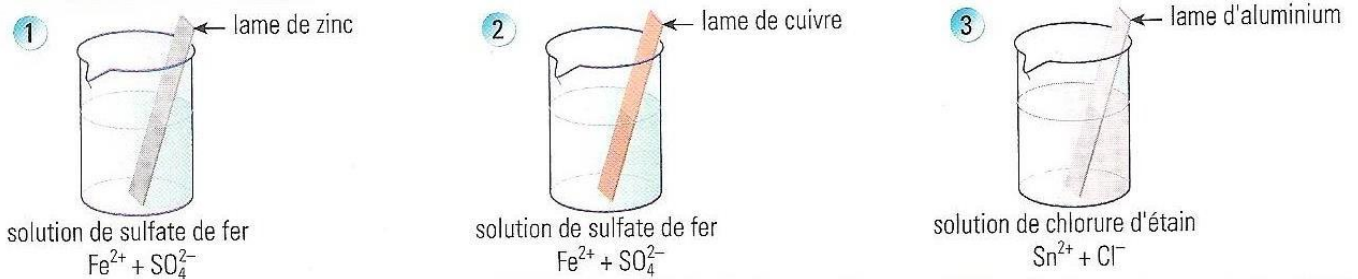
Le réducteur le plus fort est : (Fe²⁺ / Fe).

c) On peut réduire l'ion Cu²⁺ par le Fe :

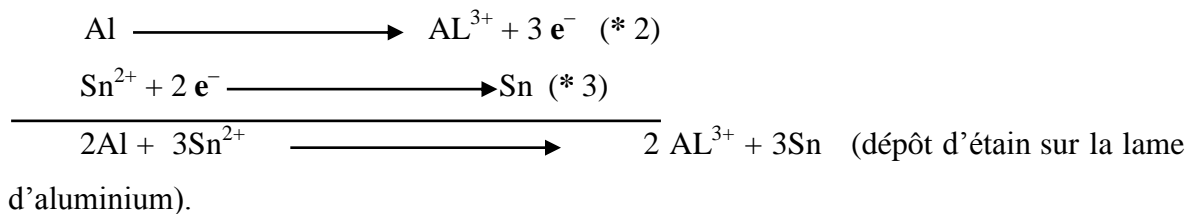




Exercice 05 : On réalise les expériences suivantes :



Cu et Fe^{2+} pas de réaction chimique donc aucun dépôt métallique.



Exercice 06 : Une pile fonctionne-t-elle éternellement ? Justifiez votre réponse et expliquez ce qui se passe au cours du temps.

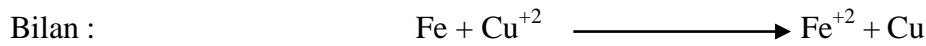
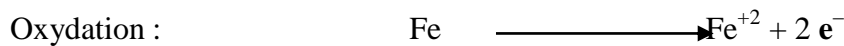
Non. Le temps de fonctionnement d'une pile dépend de la quantité de réactifs disponible pour faire la réaction. Nous pouvons simplifier en affirmant que si un des deux réactifs (l'oxydant ou le réducteur) ou les deux réactifs ont été totalement consommés, la réaction d'oxydoréduction ne peut plus avoir lieu et donc la pile s'arrête. La pile s'arrête lorsque sa force électromotrice est nulle ($DE^{\circ}=0$).

Exercice 07 : Je prends un clou en fer et je le plonge dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II).

a) Le clou est constitué d'atome de fer (Fe). Et la solution de sulfate de cuivre II (CuSO4) c'est une solution contenant : l'ion sulfate SO4²⁻ et l'ion Cu²⁺ (la couleur bleue de cette solution est caractéristique de la présence d'ion Cu²⁺).

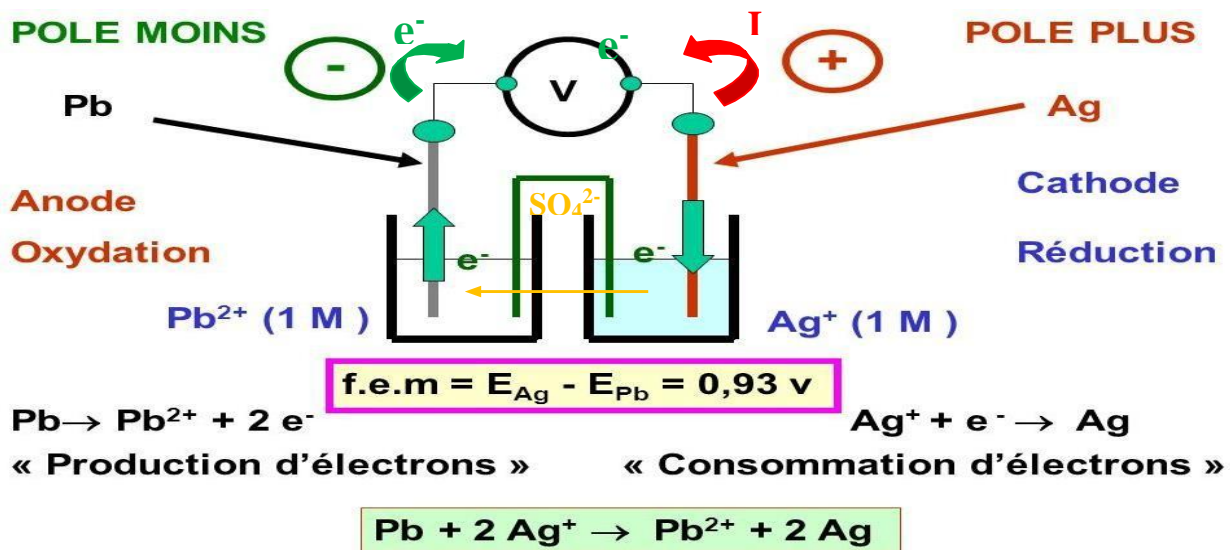
b) Il se passe une réaction oxydoréduction.

On observe un dépôt de cuivre métallique sur le clou en quelques secondes. Si on attend assez longtemps, la couleur bleue de la solution de cuivre (II) disparaît (consommation des ions Cu²⁺ donnant la couleur bleue) et est remplacée par une coloration vert pâle due à la formation d'ions Fe²⁺.

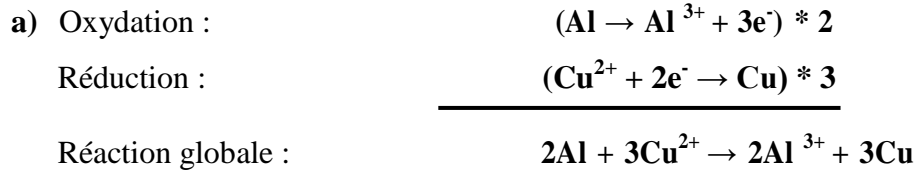


c) Une pile électrochimique est constituée, au minimum, de deux matériaux conducteurs différents (qui constituent les électrodes de la pile) ainsi que d'une solution contenant des ions (appelée électrolyte). Lorsqu'un clou est plongé dans une solution de sulfate de cuivre (II), l'oxydant et le réducteur sont en contact direct l'un avec l'autre. Autrement dit, le courant formé par les électrons utilisés pour faire la réaction n'est pas récupéré, il ne s'agit donc pas d'une pile.

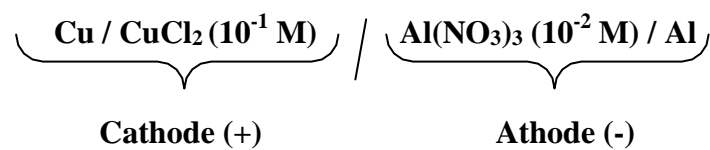
Exercice 08 : On veut réaliser une pile en associant les deux couples suivants : Pb⁺²/Pb et Ag⁺¹/Ag



Exercice 09 : Une pile est formée d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de (Chlorure de cuivre) $\text{CuCl}_2 = 0,1\text{M}$ et d'une électrode d'aluminium plongeant dans une solution de (Nitrate d'aluminium) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 10^{-2} \text{ M}$.



b) L'écriture de schéma de la pile :



c) La détermination de la force électromotrice de la pile :

$$E (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) = E^\circ (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) + 0,06/2 * \text{Log} ([\text{Cu}^{+2}]/[\text{Cu}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \text{ Log} (0,1/1)$$

$$E (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) = 0,31 \text{ V.}$$

$$E (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = E^\circ (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) + 0,06/3 * \text{Log} ([\text{Al}^{3+}]/[\text{Al}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,66 + 0,02 \text{ Log} (0,01/1)$$

$$E (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) = -1,7 \text{ V.}$$

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

$$\text{F.e.m} = E (\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) - E (\text{Al}^{3+} / \text{Al})$$

$$\text{F.e.m} = 0,31 - (- 1,7) = 0,31 + 1,7 = 2,01 \text{ V.}$$

SÉRIE N°02 : Propriétés et grandeurs physiques des électrolytes**Exercice 01 :**

Soit la solution de Na_2SO_4 . Déterminer l'expression de K_{eq} en tenant compte des coefficients d'activité

Exercice 02 :

Soit la solution de MgCl_2 , On demande de calculer :

- Le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans MgCl_2 à 10^{-3} mol/L.
- Le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans LaCl_3 de même concentration.

Exercice 03 :

Le produit de solubilité (K_s) de BaSO_4 à $T = 25^\circ\text{C}$ est égale à $0,916 \cdot 10^{-6}$.

- Calculer la solubilité de BaSO_4 en (mol/L) dans une solution de 0,01 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on donne la S_{BaSO_4} dans l'eau égale à $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/L.
- On tiendra compte de coefficient d'activité employé dans vos résultats, les valeurs des coefficients d'activité moyens du tableau ci-dessous.

I (M)	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
f_{\pm}	0,95	0,90	0,86	0,81	0,72	0,63	0,47

Exercice 04 :

En tenant compte des coefficients d'activités, déterminer graphiquement le produit de solubilité K_s de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ à partir des solubilités dans des solutions de sel indifférent Na_2SO_4 à 25°C .

$f_{\pm} (\text{Na}_2\text{SO}_4)$	0	0,0125	0,025	0,05	0,1
$S \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2$	$7,6070 \cdot 10^{-3}$	$8,6636 \cdot 10^{-3}$	$9,5381 \cdot 10^{-3}$	$10,7480 \cdot 10^{-3}$	$12,5580 \cdot 10^{-3}$

Solution de la série d'exercices N°02 :**Exercice 01 :**

$$K_a = (a_{(\text{Na}^+)}^2 * a_{(\text{SO}_4^{2-})}) / a_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

$$K_a = [f_+^2 (\text{Na}^+)^2 * f_- (\text{SO}_4^{2-})] / f_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} (\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$f_{\pm} = (f_+^2 * f_-)^{1/3} \leftrightarrow (f_+^2 * f_-) = f_{\pm}^3$$

$$K_a = f_{\pm}^3 (\text{Na}^+)^2 * (\text{SO}_4^{2-}) / (\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

Exercice 02 :

Par définition, $\text{Log } f_- = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$ (Equation de DEBYE HUCKEL)

- z_i = Charge de l'ion
- I = Force ionique représente l'interaction entre les ions $= 1/2 \sum z_i^2 * C_i$
- C_i = Concentration

a) La détermination du coefficient d'activité de l'ion chlorure dans MgCl_2 :



$$\text{Log } f_- = -0,5 * (-1)^2 \sqrt{I}$$

$$I = 1/2 * [(z_{(\text{Cl}^-)}^2 * C_{(\text{Cl}^-)}) + (z_{(\text{Mg}^{2+})}^2 * C_{(\text{Mg}^{2+})})] = 1/2 * [(-1)^2 * (2 * 10^{-3}) + (2)^2 * (1 * 10^{-3})]$$

$$I = 3 * 10^{-3} \text{ mole/L}$$

$$\text{Log } f_- = -0,5 * (-1)^2 * \sqrt{3 * 10^{-3}} \approx -0,02739 \quad \text{soit : } f_-(\text{Cl}) \approx 0,9389$$

b) La détermination du coefficient d'activité de l'ion chlorure dans LaCl_3 :

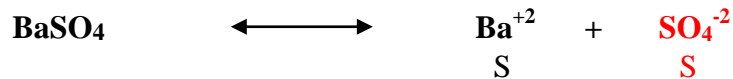


$$\text{Log } f_- = -0,5 * (-1)^2 \sqrt{I}$$

$$I = 1/2 * [(z_{(\text{Cl}^-)}^2 * C_{(\text{Cl}^-)}) + (z_{(\text{La}^{3+})}^2 * C_{(\text{La}^{3+})})] = 1/2 * [(-1)^2 * (3 * 10^{-3}) + (3)^2 * (1 * 10^{-3})]$$

$$I = 6 * 10^{-3} \text{ mole/L}$$

$$\text{Log } f_- = -0,5 * (-1)^2 * \sqrt{6 * 10^{-3}} \approx -0,03873 \quad \text{soit : } f_-(\text{Cl}) \approx 0,9147.$$

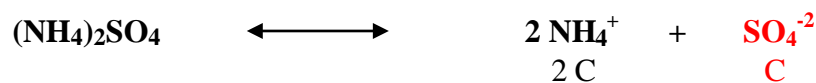
Exercice 03 :

$$K_s = a_{(\text{Ba}^{+2})} * a_{(\text{SO}_4^{-2})}$$

$$K_s = f_+ [\text{Ba}^{+2}] * f_- [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$f_{\pm} = (f_+ * f_-)^{1/2} \leftrightarrow (f_+ * f_-) = f_{\pm}^2$$

$$K_s = f_{\pm}^2 [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$$



$$K_s = f_{\pm}^2 [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \rightleftharpoons K_s = f^2 [\text{S}] [\text{S} + \text{C}] \quad (\text{Effet d'ion commun})$$

Nous avons **K_s** et **C** sont connus par contre **S** et **f_±** sont inconnus

Donc on doit déterminer la force ionique :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum z_i^2 * C_i = \frac{1}{2} * [(S * (+2)^2 + (C + S) * (-2)^2 + 2C * (+1)^2] \\ &= \frac{1}{2} * [4S + 4C + 4S + 2C] \\ &= \frac{1}{2} * [8S + 6C] \\ &= 4S + 3C. \end{aligned}$$

$$\text{S BaSO}_4 \text{ dans l'eau} \rightleftharpoons \text{S} = 1,04 * 10^{-5} \text{ mol/L}$$

On Remarque que : $S \ll C$ donc : **S**
 ↘ négligeable

$$I = 4S + 3C \approx 3C \approx 3(0,01) \approx \mathbf{3 * 10^{-2}}$$

↘ négligeable

D'après le tableau $f_{\pm} = (0,63 + 0,47) / 2 = 0,55$ donc : $0,02 < I < 0,5$

$$\text{Log } f_{\pm} = (-0,5 * |z_+| + |z_-| * \sqrt{I}) / (1 + \sqrt{I})$$

$$K_s = f_{\pm}^2 [\text{S}] * [\text{S} + \text{C}] = f_{\pm}^2 (\text{S}^2 + \text{SC})$$

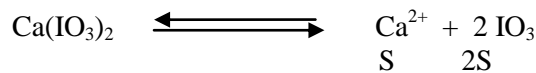
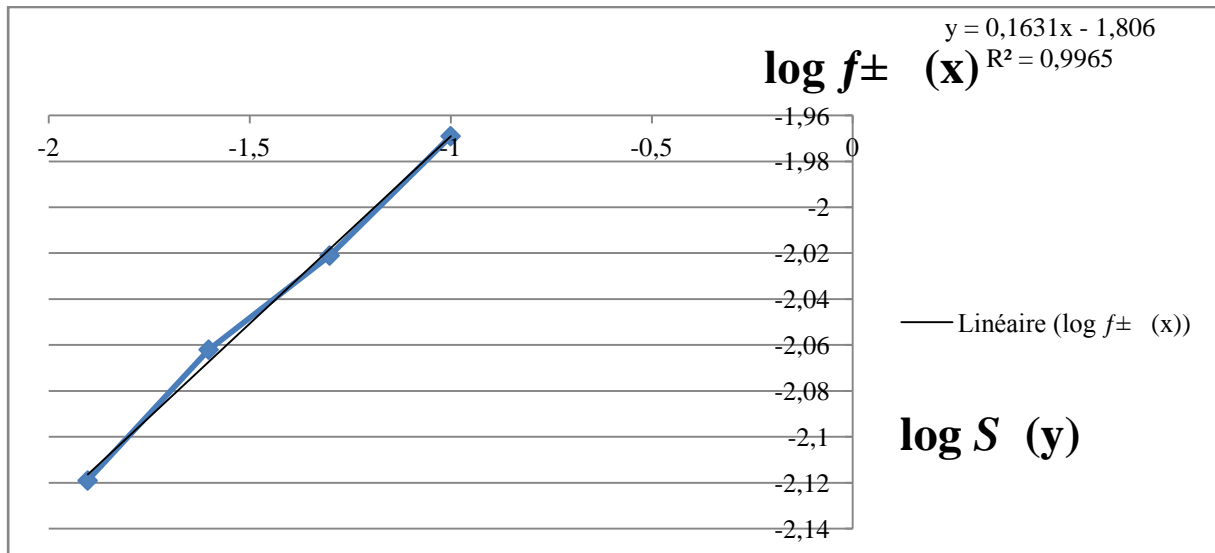
↘ négligeable

Donc :

$$S = K_s / (f_{\pm}^2 * C) = 0,916 * 10^{-6} / (0,55)^2 * 10^{-2} = \mathbf{3 * 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

Exercice 04 :

f_{\pm} (Na ₂ SO ₄)	0	0,0125	0,025	0,05	0,1
S Ca(IO ₃) ₂	7,6070*10 ⁻³	8,6636*10 ⁻³	9,5381*10 ⁻³	10,7480*10 ⁻³	12,5580*10 ⁻³
$\log f_{\pm}$ (x)	0	-1,903	-1,602	-1,301	-1
$\log S$ (y)	-2,119	-2,062	-2,021	-1,969	-1,901

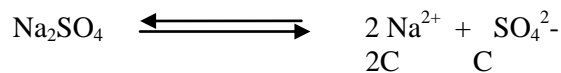


$$K_S = a_{\text{Ca}^{2+}} * a_{\text{IO}_3}^2$$

$$K_S = f_+ [\text{Ca}^{2+}] * f_-^2 [\text{IO}_3]^2 \quad / \quad f_{\pm} = (f_+ * f_-^2)^{1/3} \quad \text{Donc : } f_{\pm}^3 = f_+ * f_-^2$$

$$K_S = f_{\pm}^3 [S] [2S]^2$$

$$K_S = f_{\pm}^3 4 S^3$$



$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) = \frac{1}{2} [S(2)^2 + 2S(-1)^2 + 2C(+1)^2 + C(-2)^2]$$

$$I = \frac{1}{2} (4S + 2S + 2C + 4C)$$

$$I = \frac{1}{2} (6S + 6C)$$

$$I = 3S + 3C.$$

$$K_S = f_{\pm}^3 4 S^3$$

$$\log K_S = 3 \log f_{\pm} + \log 4 + 3 \log S$$

$$\log S = \frac{1}{3} (\log K_S - 3 \log f_{\pm} - \log 4)$$

$$\log S = 1/3 (\log K_S - \log 4) - \log f_{\pm}$$

y

x

L'intersection avec l'axe des **y** on trouvera **x = 0** c'est-à-dire **log $f_{\pm} = 0$**

Graphiquement lorsque **x = 0** on trouve que **y = - 1,806**

Donc si **log S = - 1,806** on aura **log $f_{\pm} = 0$**

$$\log S = y = 1/3 (\log K_S - \log 4) = - 1,806$$

$$\log K_S = (- 1,806 * 3) + \log 4$$

$$\log K_S = - 5,418 + \log 4$$

$$\log K_S = - 5,418 + 0,6021$$

$$\log K_S = - 4,816$$

$$K_S = 10^{-5,755} = 1,528 * 10^{-5}$$

SÉRIE N°03 : Thermodynamique des réactions électrochimiques (Piles électrochimiques)

Exercice 01 :

On considère la pile schématisée par : $\text{Hg}^{2+} (1\text{M}) / \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M}) // \text{Sn}^{+4} (0,01\text{M}) / \text{Sn}^{2+} (1\text{M})$.
 $E_0 (\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91\text{V}$, $E_0 (\text{Sn}^{+4} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$.

Les deux compartiments ont le même volume.

1. Déterminer le potentiel de chacune des électrodes.
2. Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
3. Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m de la pile.
4. Calculer la constante de l'équilibre.
5. On fabrique une pile standard à partir des couples Ag^+/Ag et M^{+2}/M , sa f.e.m est 0,2 V; et M est la borne négative. Calculer le potentiel de M^{+2}/M .

On donne : $E_+ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8\text{V}$.

Exercice 02 :

On considère la pile schématisée par : $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (0,18\text{M}) // \text{Zn}^{+2} (0,30\text{M})/\text{Zn}$

Les deux compartiments ont le même volume : $V = 100\text{ ml}$

1. Déterminer le potentiel de chacune des électrodes.
2. Faites un schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
3. Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m de la pile.
4. Calculer la constante de l'équilibre : $2 \text{Ag}^+ + \text{Zn} \longleftrightarrow \text{Ag} + \text{Zn}^{+2}$
5. Déterminer la composition de la pile (le nombre de mole dans chaque compartiment lorsqu'elle ne débite plus "équilibre")

On donne : $E_0 \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ v}$

$E_0 \text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0,76\text{ v}$

Exercice 03 :

On réalise une pile en plongeant une lame de zinc dans une solution de chlorure de zinc telle que $[\text{Zn}^{2+}] = 0,10\text{ mol.L}^{-1}$ et une lame de nickel dans une solution de chlorure de nickel telle que $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10\text{ mol.L}^{-1}$. Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

La pile débite dans un conducteur ohmique.

1. Faire un schéma de la pile sur lequel seront indiqués, les sens de déplacement des électrons et du courant électrique à l'extérieur de la pile.

2. Déterminer la force électromotrice de cette pile.
3. Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile.
4. Déterminer la constante d'équilibre de cette pile.
5. Au bout d'un moment, la force électromotrice de la pile est $E=0,45V$. Déterminer le rapport $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ à cet instant.

Données :

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V} \text{ et } E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 \text{ V}.$$

Solution de la série d'exercices N°03 :

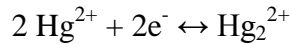
Exercice 01 :

Soit la pile : $\text{Hg}^{2+} (1\text{M}) / \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M}) // \text{Sn}^{+4} (0,01\text{M}) / \text{Sn}^{2+} (1\text{M})$

1. Le potentiel initial de chaque électrode :

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile : $\text{Hg}^{2+} (1\text{M}) / \text{Hg}_2^{2+} (0,01\text{M})$



$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + (0,06/n) * \text{Log} ([\text{Hg}^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 + (0,06/2) * \text{Log} [(1)^2/0,01]$$

$$E_+ = 0,97 \text{ V.}$$

- Pour la demie pile : $\text{Sn}^{+4} (0,01\text{M}) / \text{Sn}^{2+} (1\text{M})$

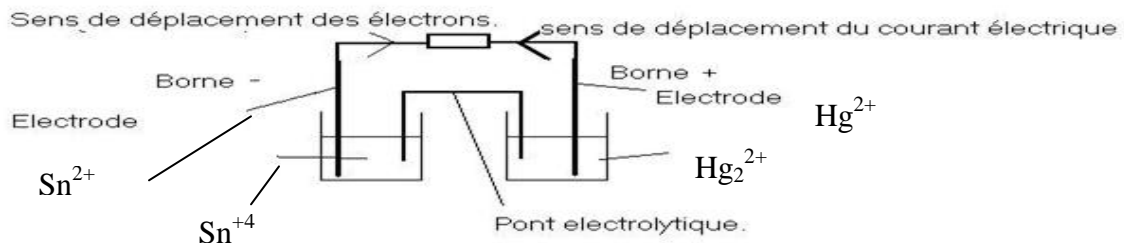


$$E (\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ (\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+}) + (0,06/n) * \text{Log} ([\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{2+}])$$

$$\text{AN: } E (\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 + (0,06/2) * \text{Log} (0,01/1)$$

$$E_- = 0,09 \text{ V.}$$

2. Schéma de la pile :



3. La réaction globale :

La réaction globale : $2 \text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{+4}$

- F.e.m = ?

$$E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) > E (\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+})$$

Donc : $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ est la CATHODE (signe +) et $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+}$ est l'ANODE (signe -)

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

$$\text{F.e.m} = E (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E (\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{2+})$$

$$\text{F.e.m} = 0,97 - 0,09 = 0,88 \text{ V}$$

4. La Constante d'équilibre :

La réaction globale : $2 \text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

La constante d'équilibre : $K = [\text{Hg}_2^{2+}] * [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Hg}^{2+}]^2 * [\text{Sn}^{2+}]$

$$\text{Log } K = \text{Log} ([\text{Hg}_2^{2+}] * [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Hg}^{2+}]^2 * [\text{Sn}^{2+}])$$

A l'équilibre : $E(\text{cathode}) = E(\text{anode})$

$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + (0,06/2) * \text{Log} ([\text{Hg}^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}]) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + (0,06/2) * \text{Log} ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}])$

$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = (0,06/2) * (\text{Log} ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}]) - \text{Log} ([\text{Hg}^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}]))$

$(1/0,03) * [E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})] = \text{Log} ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}]) - \text{Log} ([\text{Hg}^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}])$

$(1/0,03) * [E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})] = \text{Log} ([\text{Hg}_2^{2+}] * [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Hg}^{2+}]^2 * [\text{Sn}^{2+}])$

$(1/0,03) * [E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})] = \text{Log } K$

$\text{Log } K = (\Delta E^\circ / 0,03) = (0,91 - 0,15) / 0,03 = 25.$

Donc : $K = 10^{25}.$

5. La réaction globale :

F.e.m = E(+) - E(-) \longleftrightarrow E(-) = E(+) - F.e.m

$$E(-) = 0,8 - 0,2 = 0,6 \text{ V}$$

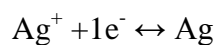
Exercice 02 :

Soit la pile : $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (0,18\text{M}) // \text{Zn}^{2+} (0,3\text{M})/\text{Zn}$

1. Le potentiel initial de chaque électrode :

Selon l'équation de NERNST :

- Pour la demie pile : $\text{Ag}/\text{Ag}^+ (0,18\text{M})$

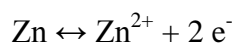


$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06/n * \text{Log} ([\text{Ag}^+] / [\text{Ag}])$

AN: $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 + 0,06/1 * \text{Log} (0,18/1)$

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,755 \text{ V.}$$

- Pour la demie pile : $\text{Zn}^{2+}(0,3\text{M})/\text{Zn}$

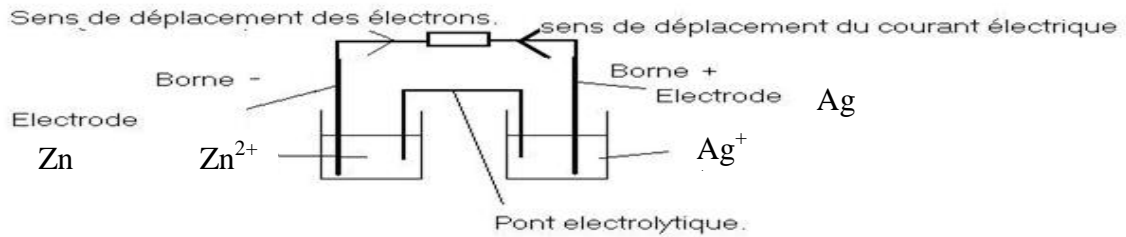


$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + 0,06/n * \text{Log} ([\text{Zn}^{2+}] / [\text{Zn}])$

AN: $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 + 0,06/2 * \text{Log} (0,3/1)$

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,775 \text{ V.}$$

2. Schéma de la pile :



• **F.e.m = ?**

$E (Ag^+ / Ag) > E (Zn^{2+} / Zn)$

Donc : Ag^+ / Ag est la CATHODE (signe +)

Zn^{2+} / Zn est l'ANODE (signe -)

$F.e.m = E(+) - E(-)$

$F.e.m = E (Ag^+ / Ag) - E (Zn^{2+} / Zn)$

F.e.m = 0,755 + 0,775 = 1,53 V.

3. La réaction globale :



4. La Constante d'équilibre : $K = ([Ag]^2 [Zn^{2+}]) / ([Ag^+]^2 [Zn])$

$Log K = Log ([Ag]^2 * [Zn^{2+}]) / ([Ag^+]^2 * [Zn])$

$Log K = Log [Zn^{2+}] / [Ag^+]^2$

$Log K = Log [Zn^{2+}] - Log [Ag^+]^2$

A l'équilibre : **$E(cathode) = E(anode)$**

$E^{\circ} (Ag^+ / Ag) + 0,06/2 * Log ([Ag^+]^2 / [Ag]^2) = E^{\circ} (Zn^{2+} / Zn) + 0,06/2 * Log ([Zn^{2+}]/[Zn])$

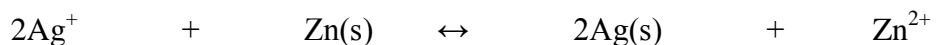
$E^{\circ} (Ag^+ / Ag) - E^{\circ} (Zn^{2+} / Zn) = 0,06/2 * Log ([Zn^{2+}]) - 0,06/2 * Log ([Ag^+]^2)$

$(1/0,03) * [E^{\circ} (Ag^+ / Ag) - E^{\circ} (Zn^{2+} / Zn)] = Log [Zn^{2+}] - Log [Ag^+]^2 = Log K$

$Log K = (\Delta E^{\circ} / 0,03) = (0,8+0,76)/0,03 = 52$ **Donc $K = 10^{52}$**

5. La composition (en nombre de mole) de la pile à l'équilibre :

La réaction globale :



E.I: **$n = C*V=0,18*0,1$**

0,018mole

$n = C*V=0,3*0,1$

0,03 mole

E.E: **$0,018-2x$**

$0,03+x$

D'après la question 2, la constante d'équilibre (K) est très élevées $K \gg \gg$. Donc la réaction globale est totale. L'équilibre sera fortement déplacé vers la droite.

Réaction totale \rightarrow consommation totale des ions $Ag^+ : 0,018-2x= 0 \rightarrow x = 0,009$ mole

À l'équilibre : $E(\text{cathode}) = E(\text{anode})$

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0,06/2 \text{Log} [\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}] = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,06/2 \text{Log} [\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}]$$

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,03 (\text{Log} [\text{Zn}^{2+}] - \text{Log} [\text{Ni}^{2+}])$$

$$(1/0,03) * \underbrace{[E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}]}_{\Delta E^0} = \underbrace{\text{Log} [\text{Zn}^{2+}] - \text{Log} [\text{Ni}^{2+}]}_{\text{Log K}}$$

$$\Delta E^0 / 0,03 = \text{Log K}$$

$$\text{Log K} = 17$$

(Donc $K = 10^{17}$; cela confirme que la réaction peut être considérée comme totale, K très élevé, en fin de réaction pratiquement tous les ions nickel ont disparus).

5. Rapport des concentrations : F.e.m = $E_+ - E_-$

$$\text{F.e.m} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0,06/2 \text{Log} [\text{Ni}^{2+}] - (E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,06/2 \text{Log} [\text{Zn}^{2+}])$$

$$\text{F.e.m} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0,03 \text{Log} [\text{Ni}^{2+}] - 0,03 \text{Log} [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{F.e.m} = \Delta E^0 + 0,03 \text{Log} [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{Donc : } \text{Log} [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = (\text{F.e.m} - \Delta E^0)/0,03 = (0,45-0,51)/0,03 = -2$$

$$\text{Et : } [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2}$$

SÉRIE N°05 : Conductivité**Exercice 01 :**

Une cellule contenant une solution KCl (0,1M), la conductivité molaire calculée pour cette solution $\Lambda_{\text{KCl}}(0,1\text{M}) = 129 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $R_{\text{mesurée}} = 28,44 \Omega$.

Lorsque cette cellule est rempli par NaOH (0,05M), la R_2 mesurée = 31,6 Ω .

- Calculer $\Lambda_{\text{NaOH}}(0,05\text{M})$.

Exercice 02 :

Les conductivités molaires à dilution infinie de KCl, KNO₃, AgNO₃ sont respectivement :

$$\Lambda_0 = 149,9 ; 145 \text{ et } 133,4 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

- Calculer $\Lambda_0(\text{AgCl})$

Exercice 03 :

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 NaNO₃ (10^{-3} M).

On donne $\Lambda_{\text{NaNO}_3} = 121 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

On demande de calculer :

1. La conductivité spécifique de NaNO₃.
2. La constante de la cellule (γ).
3. La conductivité molaire Λ_{HNO_3} (10^{-3} M).
4. La résistance de la cellule lorsqu'elle est remplie avec HNO₃ (10^{-3} M).

Exercice 04 :

La résistance $R_{\text{acide}} = 222 \Omega$ d'une solution aqueuse de CH₃COOH à 10^{-2} M est mesurée avec la même cellule d'exercice 01.

On donne : $\lambda_{\text{H}^+} = 349,6 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

On demande de calculer :

1. La constante d'équilibre K_a de l'acide.
2. Le coefficient (degré) de dissociation (α).

Exercice 05 : Conductivité des électrolytes

La conductivité spécifique d'une solution saturée du chlorure d'argent dans l'eau à 25°C est $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et celle de l'eau est $1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

On donne Λ^0 de : $\text{AgNO}_3 = 132 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, $\text{KNO}_3 = 143,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ et $\text{KCl} = 149,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

- On demande de calculer le produit de solubilité de chlorure d'argent.

Solution de la série d'exercices N°05 :Exercice 01 :**- Détermination κ_{NaOH} :**

$$\Lambda_{\text{KCl}} = (1000 * \kappa_{\text{KCl}}) / c \longrightarrow \kappa_{\text{KCl}} = (\Lambda_{\text{KCl}} * c) / 1000 = 129 * 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^2$$

$$\gamma = \kappa_{\text{KCl}} * R_{\text{KCl}} = \kappa_{\text{NaOH}} * R_{\text{NaOH}} \longrightarrow \kappa_{\text{NaOH}} = (\kappa_{\text{KCl}} * R_{\text{KCl}}) / R_{\text{NaOH}}$$

$$\kappa_{\text{NaOH}} = (129 * 10^{-4} * 28,44) / 31,6$$

$$\kappa_{\text{NaOH}} = 1,16 * 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

- Détermination de Λ_{NaOH} à (0,05M) :

$$\Lambda_{\text{NaOH}} = (1000 * \kappa_{\text{NaOH}}) / c = (1000 * 1,16 * 10^{-2}) / 0,05 = 232 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 02 :

$$\Lambda^{\circ}_{(\text{AgCl})} = \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)}$$

On sait que :

$$\mathbf{AgCl} = \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)}$$

On sait que :

$$\Lambda^{\circ}_{\text{KCl}} = \lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)}$$

$$\Lambda^{\circ}_{\text{KNO}_3} = \lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}$$

$$\Lambda^{\circ}_{\text{AgNO}_3} = \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}$$

$$\Lambda^{\circ}_{\text{AgCl}} = \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)}$$

Donc:

$$\Lambda^{\circ}_{\text{KCl}} - \Lambda^{\circ}_{\text{KNO}_3} + \Lambda^{\circ}_{\text{AgNO}_3} = \Lambda^{\circ}_{\text{AgCl}}$$

Cad:

$$(\lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)}) - (\lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}) + (\lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}) = ?$$

$$\cancel{\lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)}} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)} - \cancel{\lambda^{\circ}_{(\text{K}^+)}} - \cancel{\lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}} + \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \cancel{\lambda^{\circ}_{(\text{NO}_3^-)}} = \lambda^{\circ}_{(\text{Ag}^+)} + \lambda^{\circ}_{(\text{Cl}^-)} = \mathbf{AgCl}.$$

Application numérique :

$$\Lambda^{\circ}_{\text{KCl}} - \Lambda^{\circ}_{\text{KNO}_3} + \Lambda^{\circ}_{\text{AgNO}_3} = \Lambda^{\circ}_{\text{AgCl}}$$

$$149,9 - 145 + 133,4 = 138,3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = 138,3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Exercice 03 :**1. La conductivité spécifique de NaNO_3 :**

$$\Lambda_{\text{NaNO}_3} = (1000 * \kappa_{\text{NaNO}_3}) / c \longrightarrow \kappa_{\text{NaNO}_3} = (\Lambda_{\text{NaNO}_3} * c) / 1000 = (121 * 10^{-3}) / 1000$$

$$= 121 * 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

2. La constante de la cellule (γ) :

$$\gamma = \kappa_{\text{NaNO}_3} * R_{\text{NaNO}_3} = 1650 * 121 * 10^{-6} = 0,19965 \text{ cm}^{-1}.$$

3. La conductivité molaire Λ_{HNO_3} (10^{-3} M) :

$$\text{HCl} = \lambda_{(\text{H}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^{\circ}$$

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

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

$$\text{HNO}_3 = \lambda_{(\text{H}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{NO}_3^-)}^{\circ}$$

Donc:

$$\Lambda_{\text{HCl}}^{\circ} - \Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} + \Lambda_{\text{NaNO}_3}^{\circ} = \Lambda_{\text{HNO}_3}^{\circ}$$

Cad :

$$(\lambda_{(\text{H}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^{\circ}) - (\lambda_{(\text{Na}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^{\circ}) + (\lambda_{(\text{Na}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{NO}_3^-)}^{\circ}) = ?$$

$$\lambda_{(\text{H}^+)}^{\circ} + \cancel{\lambda_{(\text{Cl}^-)}^{\circ}} - \cancel{\lambda_{(\text{Na}^+)}^{\circ}} - \cancel{\lambda_{(\text{Cl}^-)}^{\circ}} + \lambda_{(\text{Na}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{NO}_3^-)}^{\circ} = \lambda_{(\text{H}^+)}^{\circ} + \lambda_{(\text{NO}_3^-)}^{\circ} = \text{HNO}_3.$$

Détermination des conductivités molaires HCl et NaCl :

$$\gamma = \kappa_{\text{KCl}} * R_{\text{KCl}} = \kappa_{\text{NaCl}} * R_{\text{NaCl}} = \kappa_{\text{NaNO}_3} * R_{\text{NaNO}_3} = \kappa_{\text{HNO}_3} * R_{\text{HNO}_3}$$

$$\Lambda_{\text{HCl}} = (1000 * \kappa_{\text{HCl}}) / c = (1000 * \gamma) / (c * R_{\text{KCl}}) = 427 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = (1000 * \kappa_{\text{NaCl}}) / c = (1000 * \gamma) / (c * R_{\text{NaCl}}) = 126 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

Application numérique :

$$\Lambda_{\text{HCl}}^{\circ} - \Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} + \Lambda_{\text{NaNO}_3}^{\circ} = \Lambda_{\text{HNO}_3}^{\circ}$$

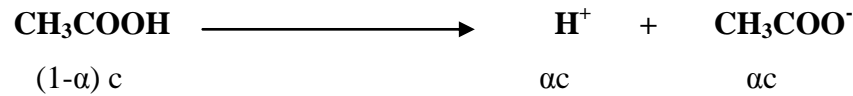
$$427 - 126 + 121 = 422 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

4. La résistance de la cellule lorsqu'elle est remplie avec HNO_3 (10^{-3} M) :

$$\Lambda_{\text{HNO}_3} = (1000 * \kappa_{\text{HNO}_3}) / c \longrightarrow \kappa_{\text{HNO}_3} = (\Lambda_{\text{HNO}_3} * c) / 1000 = (422 * 10^{-3}) / 1000$$

$$= 422 * 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

$$\gamma = \kappa_{\text{HNO}_3} * R_{\text{HNO}_3} \longrightarrow R_{\text{HNO}_3} = \gamma / \kappa_{\text{HNO}_3} = 0,19965 / (422 * 10^{-6}) = 473 \Omega$$

Exercice 04 :**1. La constante d'équilibre Ka de l'acide :**

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\circ$$

$$K_a = [\text{H}^+] * [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$K_a = (\alpha c * \alpha c) / (1-\alpha) c$$

$$K_a = (\alpha^2 c^2) / (1-\alpha) c$$

$$K_a = (\alpha^2 c) / (1-\alpha)$$

$$K_a = (\Lambda_m / \Lambda_m^\circ)^2 c / (1 - \Lambda_m / \Lambda_m^\circ)$$

$$K_a = [(\Lambda_m / \Lambda_m^\circ)^2 c] / [(\Lambda_m^\circ - \Lambda_m) / \Lambda_m^\circ]$$

$$K_a = (\Lambda_m^2 c / \Lambda_m^{\circ 2}) * [\Lambda_m^\circ / (\Lambda_m^\circ - \Lambda_m)]$$

$$K_a = (\Lambda_m^2 c) / [\Lambda_m^\circ * (\Lambda_m^\circ - \Lambda_m)] .$$

Détermination de la constante de la cellule (γ) :

$$\gamma = \kappa_{\text{KCl}} * R_{\text{KCl}} = \kappa_{\text{NaOH}} * R_{\text{NaOH}} = \kappa_{\text{CH}_3\text{COOH}} * R_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$\gamma = 129 * 10^{-4} * 28,44 = \mathbf{0,367 \text{ cm}^{-1}} .$$

Détermination de la conductivité molaire de l'acide:

$$\bullet \quad \Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1000 * \kappa_{\text{CH}_3\text{COOH}}) / c = (1000 * \gamma) / (c * R_{\text{NaNO}_3})$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1000 * 0,367) / (10^{-2} * 222) = \mathbf{165 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}} .$$

Détermination de la conductivité molaire à dilution infinie de l'acide:

$$\bullet \quad \Lambda_m^\circ = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\Lambda_m^\circ = 349,6 + 40,9 = \mathbf{390,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}} .$$

Application numérique :

$$K_a = (\Lambda_m^2 c) / [\Lambda_m^\circ * (\Lambda_m^\circ - \Lambda_m)] = [(165)^2 * 10^{-2}] / [390,5 * (390,5 - 165)] = \mathbf{3,092 * 10^{-3}} .$$

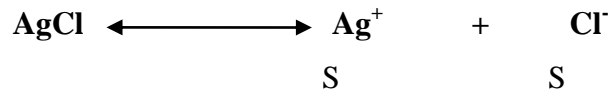
2. Le coefficient (degré) de dissociation (α) :

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\circ = 165 / 390,5 = \mathbf{0,423} .$$

Exercice 05 :

Nous avons :

$$\kappa_{(\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O})} = 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \kappa_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$



- La constante de la solubilité :

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2$$

- On détermine $[\text{Ag}^+]$:

$$\Lambda_{(\text{AgCl})} = (1000 \cdot \kappa_{(\text{AgCl})}) / C_{(\text{AgCl})}$$

- La solution du chlorure d'argent est saturée ce qui donne une dissociation totale de AgCl dans l'eau, donc on aura :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgCl}] = \text{S}$$

$$\text{S} = C_{(\text{AgCl})} = C_{(\text{Ag}^+)} = (1000 \cdot \kappa_{(\text{AgCl})}) / \Lambda_{(\text{AgCl})} \dots \dots \dots 1$$

- On détermine $\Lambda_{(\text{AgCl})}$ et $\kappa_{(\text{AgCl})}$:

$$- \quad \Lambda^{\circ}_{(\text{AgCl})} = \Lambda^{\circ}_{(\text{AgNO}_3)} - \Lambda^{\circ}_{(\text{KNO}_3)} + \Lambda^{\circ}_{(\text{KCl})}$$

$$\Lambda^{\circ}_{(\text{AgCl})} = 132 - 143,5 + 149,5 = 138 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

$$- \quad \kappa_{(\text{AgCl})} = \kappa_{(\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O})} - \kappa_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\kappa_{(\text{AgCl})} = 2,4 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-8} = 2,385 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Selon la relation (1):

$$\text{S} = [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = (1000 \cdot 2,385 \cdot 10^{-6}) / 138$$

$$\text{S} = [\text{Ag}^+] = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2$$

$$K_s(\text{AgCl}) \approx 2,96 \cdot 10^{-10}.$$

Références bibliographiques :

1. G. Milazzo, Electrochimie, Dunod, 1969.
2. Brenet, Introduction à l'électrochimie de l'équilibre et du non équilibre, Masson, 1980.
3. Allen J. Bard, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Masson, 1983.
4. Fabien Miomandre, SaïdSadki, Pierre Audebert, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, 2005.
5. F.Cœuret, A. Stock, Eléments de génie électrochimique, Lavoisier Tech. &.Doc, 1993.