

T.D de Chimie en solution
Série n°4

Exercice I

1. Une mesure de conductivité réalisée sur l'eau de robinet donne $2.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Calculer la conductivité de l'eau pure. Justifier l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale.
2. Calculer la conductivité d'une solution contenant $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ZnCl_2 (ZnCl_2 est un électrolyte totalement dissocié dans l'eau)

Données : K (constante de Kohlrausch) négligeable

$$\Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 350 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}, \quad \Lambda^\circ(\text{OH}^-) = 200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$$
$$\Lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 52.8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}; \quad \Lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$$

EXERCICE II

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductivité $\chi = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire $c_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1/ Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution.
- 2/ Calculer le pH de la solution. Vérifier que la réaction de l'acide éthanóïque sur l'eau n'est pas totale.

Données : valeurs des conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\Lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Lambda^0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

EXERCICE III

On réalise la pile suivante : Ni / NiSO_4 [10^{-1} M] // CdSO_4 [10^{-1} M] / Cd

1. Faire le schéma de cette pile
2. Calculer la conductivité spécifique de chaque compartiment
3. Ecrire les réactions d'équilibre aux électrodes et calculer les potentiels correspondants
4. Lorsque la pile débite
 - a- Indiquer, sur le schéma de la pile, la polarité des électrodes, le sens du courant et le déplacement des ions
 - b- Ecrire la réaction globale et calculer la f.e.m.
 - c- Dans quelles conditions la pile s'arrêtera-t-elle de fonctionner ?

Données :

$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V/ENH} \quad E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V/ENH}$$
$$\Lambda^0(\text{Ni}^{2+}) = 54 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1} \quad \Lambda^0(\text{Cd}^{2+}) = 54 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1}$$
$$\Lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 80 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \cdot (\text{mole} \cdot \text{d}'\text{eq})^{-1} \quad K \text{ (constante de Kohlrausch)} = 0$$

Exercice IV

On réalise la pile électrochimique suivante : Cr / Cr^{3+} (0,03M) // Ag^+ (0,01 M) / Ag

1. Ecrire la demi-équation pour le couple (Cr^{3+}/Cr) et calculer son potentiel d'électrode $E_1(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$.
2. Ecrire la demi-équation pour le couple (Ag^+/Ag) et calculer son potentiel d'électrode $E_2(\text{Ag}^+/\text{Ag})$

3. Dessiner un schéma complet de la pile en précisant la polarité des électrodes et calculer sa force électromotrice (ΔE).

4. Ecrire la réaction globale entre les deux couples et calculer la constante d'équilibre K .

On donne : $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ v}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ v}$
 $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

EXERCICE V

On considère la pile : $\text{Mn(s)}/\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cu}^{2+}(10^{-2}\text{M})/\text{Cu(s)}$ dont le fil de manganèse (Mn(s)) est plongé dans une solution saturée de $\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}$ de pH égal à 9,86.

1. Exprimer K_s d'une part, en fonction des concentrations des ions OH^- et Mn^{2+} et d'autre part, en fonction de S . Déterminer les valeurs de S et de K_s .

2. Calculer le potentiel de chacune des électrodes et donner le schéma de la pile en question, en précisant la polarité de ses pôles. Donner la valeur de la f.e.m. de cette pile.

3. Indiquer les demi-réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu au niveau de chacune des électrodes et donner la réaction globale de la pile.

4. Après une certaine durée de fonctionnement, le pH de l'anode devient égal à 9,0. Calculer, dans ce cas, la fem de la pile.

Données:

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Mn(OH)}_2\text{(s)}/\text{Mn}) = -1,56\text{V}$; $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)}) = -1,18 \text{ V}$

N.B.: K_s et S désignent respectivement le produit de solubilité et la solubilité de $\text{Mn(OH)}_2\text{(solide)}$ et s désigne l'état solide.