

Département Sciences de la Matière  
Licence 3<sup>ème</sup> Chimie Pharmaceutique  
Méthodes électrochimiques d'analyses  
Durée: 1H 30

Jeudi le 19/01/2023  
à 13H 00

### Contrôle

#### Exercice 1 (07 points)

On réalise l'électrolyse de l'eau additionnée d'acide sulfurique dans un électrolyseur à électrodes de platine.

1.1. Rappeler les équations des réactions chimiques aux électrodes, en indiquant la polarité et la fonction des électrodes.

1.2. L'intensité du courant électrique est constante et égale à 1,5A. Calculer le volume de dihydrogène ( $H_2$ ), mesuré dans les conditions normales de température et de pression (volume molaire à 25°C,  $V_0=24L/mol$ ), produit pendant 10,0 minutes de fonctionnement.

#### Exercice 2 (06 points)

La mesure, par conductimétrie à 25°C, de la résistance électrique d'une solution de iodate de calcium saturée, à température ambiante, donne  $R_{Ca(IO_3)_2} = 2420 \Omega$ .

Dans les mêmes conditions, la mesure de la résistance d'une solution étalon de KCl, de conductivité égale à  $10^{-2} S cm^{-1}$ , donne  $R_2 = 85 \Omega$ .

2.1. Calculer la valeur de la conductivité  $\kappa$  de la solution saturée en iodate de calcium.

2.2. Exprimer la conductivité de la solution saturée en fonction de la concentration des ions et de leur conductivité molaire à dilution infinie.

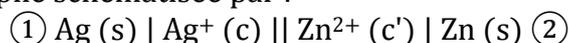
2.3. Exprimer la solubilité  $s$  en fonction de  $\kappa$  et calculer sa valeur.

Données des conductivités molaires à dilution infinie de  $Ca^{2+}$  et  $IO_3^-$  à 25 °C :  
 $\lambda^\circ(Ca^{2+})=11,89 mS m^2 mol^{-1}$  et  $\lambda^\circ(IO_3^-) = 4,05 mS m^2 mol^{-1}$ .

*Assimiler les conductivités molaires aux conductivités molaires à dilution infinie.*

#### Exercice 3 (07 points)

On considère la pile schématisée par :



avec  $c = 0,18 mol.L^{-1}$  et  $c' = 0,30 mol.L^{-1}$ , les deux compartiments ayant le même volume.

3.1. Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ( $E_1$  et  $E_2$ ); en déduire la polarité de la pile.

3.2 Calculer la constante d'équilibre de la réaction de la pile, conclure.

Données :  $E_1^0(Ag^+/ Ag) = 0,80 V$  ;  $E_2^0(Zn^{2+}/ Zn) = - 0,76 V$ .

Corrigé type du contrôle (19/01/2023), module MEA  
L3-Chimie Pharmaceutique

Exercice 1 (07 points)

1.1. Electrolyse :

Cathode => Réaction de réduction **0,50**

Pôle négatif **0,50**



Anode => Réaction d'oxydation **0,50**

Pôle positif **0,50**



1.2.

Nombre de moles de  $\text{H}_2$  selon la loi de faraday :  $n = \frac{m}{M} = \frac{I t}{F A} \quad \mathbf{0,50}$

$$\Rightarrow n = 0,00466 \text{ mol} \quad \mathbf{1,00}$$

Volume de  $\text{H}_2$  :

$$V_{\text{H}_2} = n \cdot V_{\text{volume molaire}} ; V_{\text{molaire}} = 24 \text{ L} \quad \mathbf{1,00}$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,00466 \times 24 = 0,11184 \text{ L} \quad \mathbf{1,00}$$

Exercice 2 (06 points)

2.1. La valeur de la conductivité  $\kappa$  de la solution saturée en iodate de calcium à 25 °C.

- Calcul de la constante de cellule  $K_{\text{cell}}$  :

$$K_{\text{cell}} = R \cdot \kappa = 85 \text{ m}^{-1} = 0,85 \text{ cm}^{-1} \quad \mathbf{0,50}$$

- Calcul de la conductivité de la solution saturée de  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  :

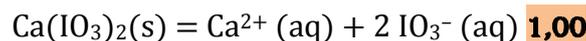
$$\mathbf{0,50} \quad \kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{85 \text{ m}^{-1}}{2420 \Omega} \Rightarrow \kappa = 0,0351 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad \mathbf{1,00}$$

2.2. La conductivité de la solution saturée en fonction de la concentration  $C$  des ions et de leur conductivité molaire à dilution infinie :

$$\kappa = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot \lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{IO}_3^-) \cdot \lambda^\circ(\text{IO}_3^-) \quad \mathbf{1,00}$$

2.3. La solubilité  $s$  en fonction de  $\kappa$  et calculer sa valeur  $s$ .

L'équilibre de solubilité de l'iodate :



La solubilité  $s$  correspond à la concentration maximale de iodate de calcium qu'on peut dissoudre dans l'eau.

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{IO}_3^-]}{2} \quad \mathbf{0,50}$$

$$\kappa = s (\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot \lambda^\circ(\text{IO}_3^-)) \quad \mathbf{0,50}$$

soit :

$$s = \frac{\kappa}{(\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot \lambda^\circ(\text{IO}_3^-))} \quad \mathbf{0,50}$$

$$s = \frac{0,0351 \text{ S.m}^{-1}}{(0,01999 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1})} = 1,756 \text{ mol.m}^{-3} = 1,756 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \mathbf{0,50}$$

### Exercice 3 (07 points)

#### 3.1. Potentiel des électrodes :

##### 3.1. \*

Potentiel  $E_1$  de l'électrode  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :

$$E_1 = E^\circ_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} + \frac{0,06}{2} \log_{10} c \quad \mathbf{0,50}$$

$$\Rightarrow E_1 = +0,80 + \frac{0,06}{1} \log_{10} 0,18 = +0,756 \text{ V} \quad \mathbf{1,00}$$

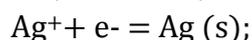
Potentiel  $E_2$  de l'électrode  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  :

$$E_2 = E^\circ_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} + \frac{0,06}{2} \log_{10} c' \quad \mathbf{0,50}$$

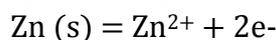
$$\Rightarrow E_2 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log_{10} 0,30 = -0,775 \text{ V} \quad \mathbf{1,00}$$

\* Polarité de la pile :

$E_1 > E_2 \rightarrow E_1$  est la cathode (Réduction)  $\Rightarrow$  Electrode positive  $\mathbf{0,50}$



$\rightarrow E_2$  est l'anode (oxydation)  $\Rightarrow$  Electrode négative  $\mathbf{0,50}$



3.2. Réaction globale de la pile :  $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} (s) = 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$  ;  $K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad \mathbf{1,00}$

$$\left( E^\circ_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} - E^\circ_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} \right) \frac{2}{0,06} = \log_{10} K \Rightarrow K = 10^{\left( \frac{E^\circ_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} - E^\circ_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} \right) \frac{2}{0,06}} \quad \mathbf{0,50} = 10^{(+0,80 - (-0,76)) \frac{2}{0,06}}$$

$$K = 1 \times 10^{52} \text{ L/mol} \quad \mathbf{1,00}$$

**Conclusion :** La valeur de  $K \gg 1$  indique que la réaction de la pile est fortement déplacée vers la droite, pratiquement jusqu'à l'épuisement des ions  $\text{Ag}^+$  de l'électrode  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  qu'on pourrait calculer aisément.  $\mathbf{0,50}$