

TD d'électrochimie n° 1

Thermodynamique de l'oxydoréduction

1 — Équations électrochimiques

Pour chacun des couples rédox suivants :

- identifier l'oxydant et le réducteur ;
- écrire la réaction électrochimique ;
- écrire la loi de Nernst, en notant E° le potentiel standard du couple en jeu.

► Les deux espèces ne sont pas données « dans l'ordre » (ox/red)...

1. Cu(s) et Cu²⁺(aq).
2. PbO₂(s) et Pb²⁺(aq).
3. ClO₄⁻(aq) et Cl⁻(aq).
4. H₂O et O₂(g).
5. H₂O et H₂(g).
6. NH₃(aq) et HNO₂(aq).
7. Cr₂O₇²⁻(aq) et Cr³⁺(aq).

2 — Réaction d'oxydoréduction

Dans chaque cas, écrire la réaction d'oxydoréduction entre les espèces des deux couples donnés, et calculer sa constante d'équilibre.

1. Cu²⁺(aq)/Cu(s) et Fe²⁺(aq)/Fe(s).
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$.
2. O₂(g)/H₂O et Cl₂(aq)/Cl⁻(aq).
 $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$.

3 — Pile de concentration

On considère un pile constituée de l'association, par le biais d'un pont salin, de deux électrodes :

Électrode n° 1 : une lame de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre à la concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Électrode n° 2 : une lame de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre à la concentration $c_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne pour le couple Cu²⁺/Cu : $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

On considère dans un premier temps la pile en circuit ouvert.

1. Peut-on écrire la relation de Nernst à chaque électrode ?

Déterminer la borne \oplus et la borne \ominus .

2. En formant $\Delta_r G$, déterminer le sens d'évolution spontanée du système. Cette réaction peut-elle avoir lieu en circuit ouvert ?

Pourquoi parle-t-on de « pile de concentration » ?

On ferme le circuit avec une résistance R .

3. Identifier l'anode et la cathode.

Compléter le schéma en indiquant le sens de transfert des charges dans les différentes parties.

Peut-on écrire la relation de Nernst à chaque électrode au cours du fonctionnement ?

4. Comment évoluent les concentrations [Cu²⁺]₁ et [Cu²⁺]₂ des ions cuivre II dans les compartiments 1 et 2 ?

En déduire la composition du système quand la pile cesse de fonctionner.

5. Les compartiments des électrodes ayant le même volume $V = 200 \text{ mL}$, en déduit la capacité de la pile.

4 — Pile pour appareil auditif

Sur une pile pour appareil auditif, on trouve un trou qui permet d'avoir en permanence de l'oxygène.

Les couples rédox mis en jeu sont O₂/H₂O ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$ à pH = 0) et ZnO(s)/Zn(s) ($E^\circ = -1,0 \text{ V}$ à pH = 0).

On donne à 298 K $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$, $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Le zinc a pour numéro atomique $Z = 30$. Donner sa configuration électronique.

2. Quelle est la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans la pile ? Est-elle totale ?

3. Quel est le réactif limitant ?

On donne la capacité de la pile : 600 mA · h et son intensité nominale : 0,8 mA.

4. Quelle est la durée de fonctionnement de la pile ?

5. Quelle est la masse de zinc dans la pile neuve ?

5 — Pile et produit de solubilité de AgCl

Une pile est constituée ainsi :

- demi-pile 1 : une lame d'argent plonge dans une solution de nitrate d'argent à la concentration $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- demi-pile 2 : une lame d'argent plonge dans une solution saturée de chlorure d'argent.

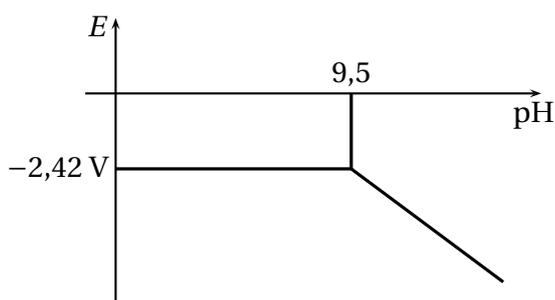
Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

1. Faire un schéma de la pile.
2. La fém est égale à $0,25 \text{ V}$. Calculer les potentiels de chacune des électrodes.
3. Calculer la concentration en ions Ag^+ dans la demi-pile 2 et en déduire le $\text{p}K_s$ de AgCl.
4. Calculer la solubilité de AgCl en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6 — Diagramme E-pH du magnésium

On donne le diagramme potentiel-pH du magnésium, pour une concentration de travail $c_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

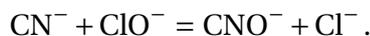


Les espèces en présence sont $\text{Mg}(\text{s})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$.

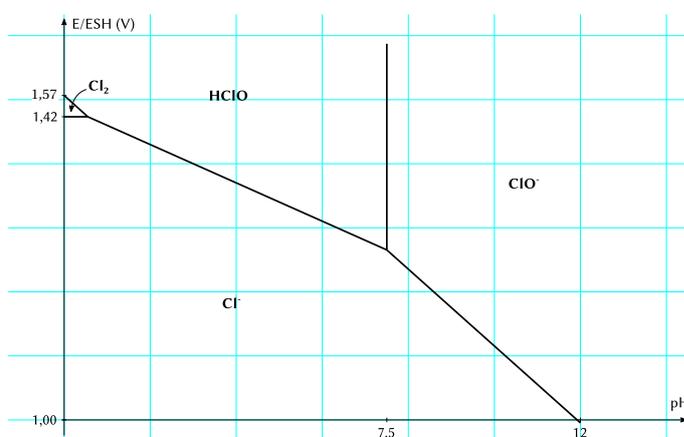
1. Déterminer :
 - le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg ;
 - le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
 - le coefficient directeur de la droite inclinée.
2. Le magnésium est-il stable dans l'eau ?

7 — Décyanuration d'une eau polluée

Des ions cyanures CN^- peuvent être présents dans une eau polluée. On peut les éliminer par oxydation, en milieu fortement basique, en ions CNO^- , à l'aide d'un excès d'eau de javel suivant la réaction



L'eau de javel sera ici assimilée à une solution équimolaire d'ions Cl^- et d'ions ClO^- . On donne le diagramme E-pH du chlore, tracé pour une concentration totale en élément chlore dissous de $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



On donne à 298 K les potentiels standard $E^\circ(\text{CNO}^-/\text{CN}^-) = -0,13 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$.

1. Justifier qualitativement à l'aide des diagrammes E-pH que la réaction d'oxydation des ions cyanures est quasi-totale.

Le dichlore est un gaz très toxique, voire mortel.

2. Pourquoi est-il déconseillé d'utiliser de l'eau de javel en milieu trop acide ? Écrire l'équation chimique qui se produit lorsque l'on acidifie trop fortement une solution d'eau de javel. Comment s'appelle ce genre de réaction ?

3. Qu'arrive-t-il à Cl_2 quand le pH augmente ? Écrire l'équation-bilan de la réaction (R) correspondante et donner son nom.

Quelle grandeur permet de déterminer le sens d'évolution d'un système réactif ?

Déterminer le sens d'évolution de la réaction (R) en fonction du pH, et montrer que Cl_2 ne peut pas exister pour un pH supérieur à une valeur que l'on calculera.