

# 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  $E^\circ$  le potentiel standard du couple en jeu.

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

1. Cu(s) et Cu<sup>2+</sup>(aq).
2. PbO<sub>2</sub>(s) et Pb<sup>2+</sup>(aq).
3. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq) et Cl<sup>-</sup>(aq).
4. H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>(g).
5. H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>(g).
6. NH<sub>3</sub>(aq) et HNO<sub>2</sub>(aq).
7. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq) et Cr<sup>3+</sup>(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. Cu<sup>2+</sup>(aq)/Cu(s) et Fe<sup>2+</sup>(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. O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O et Cl<sub>2</sub>(aq)/Cl<sup>-</sup>(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 Cu<sup>2+</sup>/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 ⊕ et la borne ⊖.

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 [Cu<sup>2+</sup>]<sub>1</sub> et [Cu<sup>2+</sup>]<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ( $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  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.

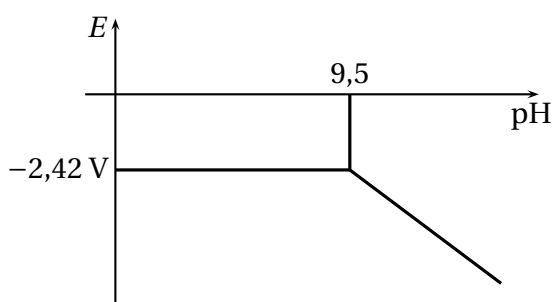
Les deux demi-piles sont reliées par un pont électrolytique.

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  $\text{Ag}^+$  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  $c_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

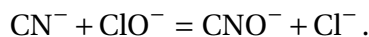


Les espèces en présence sont  $\text{Mg}(\text{s})$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

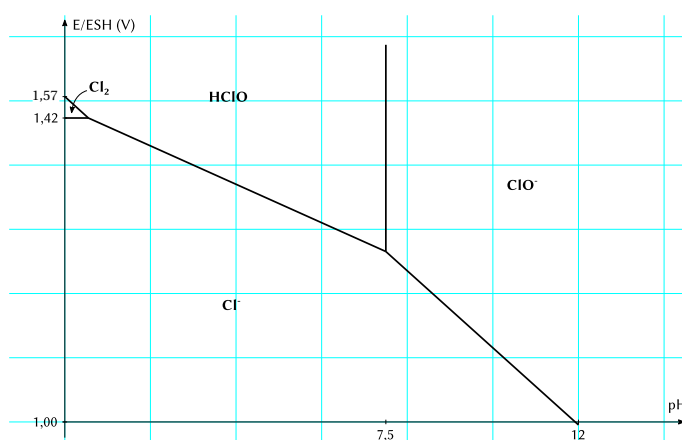
1. Déterminer :
  - le potentiel standard du couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  ;
  - le produit de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ;
  - le coefficient directeur de la droite inclinée.
2. Le magnésium est-il stable dans l'eau ?

## 7 — Décyanuration d'une eau polluée

Des ions cyanures  $\text{CN}^-$  peuvent être présents dans une eau polluée. On peut les éliminer par oxydation, en milieu fortement basique, en ions  $\text{CNO}^-$ , 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  $\text{Cl}^-$  et d'ions  $\text{ClO}^-$ . 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  $298 \text{ K}$  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  $\text{Cl}_2$  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  $\text{Cl}_2$  ne peut pas exister pour un pH supérieur à une valeur que l'on calculera.