

# TD d'électrochimie n° 1

# Révisions 1<sup>re</sup> année

## 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).

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}.$$

2. O<sub>2</sub>(g)/H<sub>2</sub>O et Cl<sub>2</sub>(aq)/Cl<sup>-</sup>(aq).

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}.$$

## 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  $\oplus$  et la borne  $\ominus$ .

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

On ferme le circuit avec une résistance  $R$ .

2. 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?

3. 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.

4. 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  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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 :

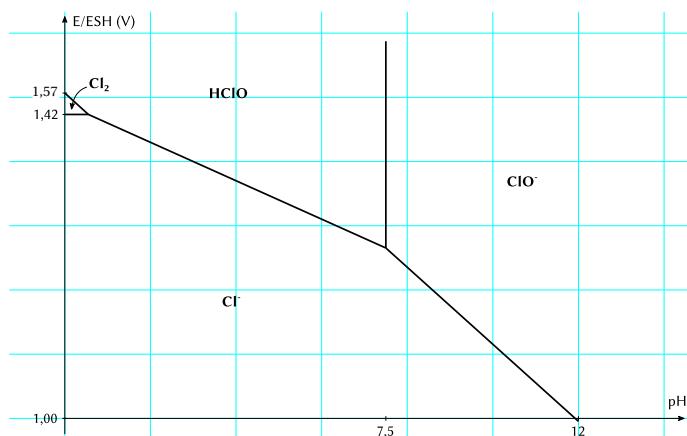
- demi-pile 1 : une lame d'argent plonge dans une solution de nitrate d'argent à la concentration  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- demi-pile 2 : une lame d'argent plonge dans une solution saturée de chlorure d'argent.

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 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  $pK_s$  de  $\text{AgCl}$ .
4. Calculer la solubilité de  $\text{AgCl}$  en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

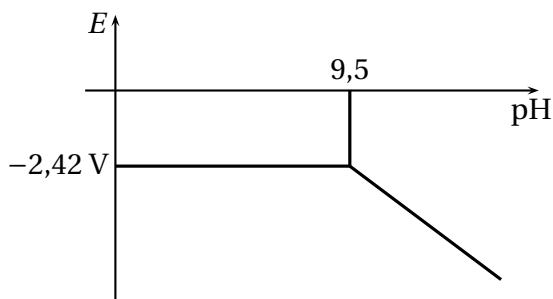
On donne  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ;  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :



## 6 — Diagramme $E$ -pH du magnésium

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

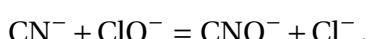


Les espèces en présence sont  $\text{Mg}(\text{s})$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

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



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  $\text{Cl}_2$  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.