

TD d'électrochimie

Thermodynamique de l'oxydoréduction

1 — Calcul de potentiel standard

1. On donne les potentiels standard :

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) = 0,52 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}.$$

Calculer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$.

2. On donne les potentiels standard :

$$E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(\ell)) = 0,80 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}.$$

Calculer $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\ell))$.

3. On donne les potentiels standard :

$$E^\circ(\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})) = 1,48 \text{ V}.$$

Calculer $E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br})$.

2 — Oxydoréduction et acide-base

On donne $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V}$.

Pour le couple HClO/ClO^- , on donne $\text{p}K_a = 7,5$.

1. Déterminer $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$.

2. Quelle est la pente de la droite séparant les domaines de HClO^- et de Cl^- dans le diagramme potentiel-pH?

3 — Oxydoréduction et précipité

On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$.

En présence d'ions chlorure, les ions argent forment le précipité AgCl(s) , pour lequel on donne $\text{p}K_s = 9,75$.

Déterminer $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$.

4 — Caractéristique d'une pile

On considère la pile dont l'une des électrodes est constituée du couple $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}$ et l'autre du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$.

L'électrolyte est une solution aqueuse de chlorure de potassium, de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 298 K, la f.é.m. de cette pile est

$$e = E_{\text{Hg}} - E_{\text{Ag}} = 50 \text{ mV}.$$

1. Montrer que la f.é.m. de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte.

2. Écrire la réaction qui a lieu lorsque la pile débite. En déduire l'enthalpie libre standard de formation du chlorure mercureux solide $\text{Hg}_2\text{Cl(s)}$ à $T = 298 \text{ K}$.

Donnée : $\Delta_f H^\circ(\text{AgCl(s)}) = -109,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$.

5 — Pile Daniell

La pile Daniell est constituée de deux électrodes : une lame de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre(II) de concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une lame de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc(II) de concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les deux compartiments sont séparés par un verre fritté qui autorise le contact électrique entre les deux phases aqueuses mais évite le mélange des deux électrolytes. Les ions cuivre(II) ne sont pas en contact avec le zinc métallique.

On se place à $T = 298 \text{ K}$.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76 \text{ V};$$

$$S_m^\circ(\text{Cu(s)}) = 33,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S_m^\circ(\text{Zn(s)}) = 41,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$S_m^\circ(\text{Cu}^{2+}) = -99,62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Déterminer le pôle \oplus et le pôle \ominus de la pile.

2. Écrire la réaction de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

3. L'étude de la f.é.m. standard en fonction de la température conduit à

$$\frac{de^\circ}{dT} = -0,167 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Déterminer à 298 K l'entropie standard de réaction de la pile (on prendra pour coefficient stoechiométrique du cuivre +I).

4. En déduire $S_m^\circ(\text{Zn}^{2+})$.

6 — 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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$) et $\text{ZnO(s)}/\text{Zn(s)}$ ($E^\circ = -1,0 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$).

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 : $600 \text{ mA} \cdot \text{h}$ et son intensité nominale : $0,8 \text{ mA}$.

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

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