

# Exercices de colle - Électrochimie

## 1 Diagramme E-pH de l'argent

On montre sur la figure 1 le diagramme potentiel-pH de l'argent (en trait plein) et de l'eau (en trait pointillé), à  $T = 25^\circ\text{C}$ , pour une concentration de trace  $C_t = 0,1 \text{ mol/L}$ . Au niveau d'une frontière, chaque espèce dissoute contenant de l'argent est à la concentration  $C_t$ . Les espèces présentes sont  $\text{Ag}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}^+_{(aq)}$  et  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ . On donne  $E^0(\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$ .

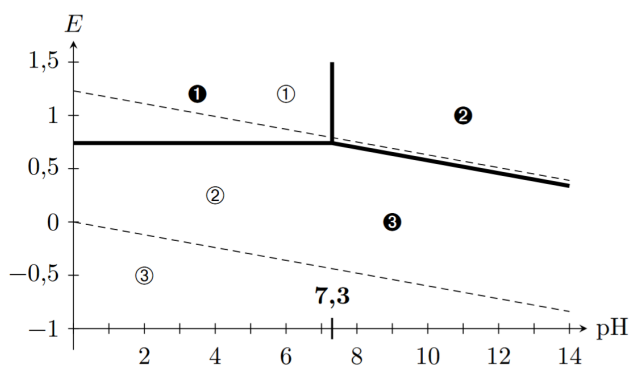


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de l'argent (en trait plein) et de l'eau (en trait pointillé).

1. Affecter les domaines 1 à 3 (cercles noirs) aux différentes espèces chimiques contenant l'élément argent.
2. Établir l'équation de la frontière relative au couple  $\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$ .
3. Rappeler les couples de l'eau. Affecter les domaines 1 à 3 (cercles blancs) en conséquence.
4. Donner la gamme de valeurs de  $\text{pH}$  pour lesquels l'argent est stable dans l'eau (sans présence de dioxygène).
5. On place une pièce en argent dans une solution aqueuse aérée à  $\text{pH} = 2$ . Déterminer si une réaction chimique se produit. Si oui, déterminer l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction.
6. Même question pour  $\text{pH} = 12$ .
7. Déterminer la pente de la frontière relative au couple  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ .
8. Pour chaque domaine du diagramme de l'argent, dire si il correspond à une zone d'immunité, de passivation ou de corrosion.

## 2 Diagramme E-pH du plomb

On représente le diagramme potentiel-pH du plomb sur la figure 2. Les espèces prises en compte sont  $\text{Pb}_{(s)}$ ,  $\text{PbO}_{(s)}$ ,  $\text{PbO}_{2(s)}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ ,  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$  et  $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$ .

1. On admet que le domaine E est celui de  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ . Attribuer pour les autres domaines l'espèce chimique correspondante, en justifiant votre réponse.
2. Rappeler les couples rédox de l'eau, et placer les espèces correspondantes sur le diagramme.

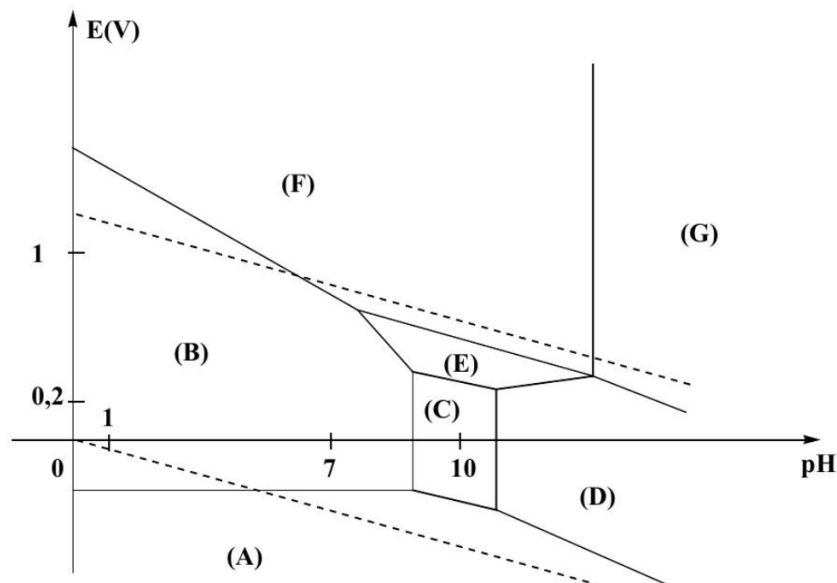


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pH du plomb (en trait plein) et de l'eau (en trait pointillé).

3. Déterminer si le plomb est stable dans une solution aqueuse de  $pH$  neutre.
4. Même question dans une solution aqueuse de  $pH = 1$ .
5. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre le plomb et l'eau lorsque  $pH = 1$ .
6. Déterminer la valeur de la pente de la frontière entre les domaines de  $Pb^{2+}_{(aq)}$  et  $PbO_{2(s)}$ .

### 3 Pile à combustible au méthanol

Le méthanol  $CH_3OH_{(g)}$  peut être utilisé comme carburant d'une pile à combustible afin de produire de l'électricité. Des données thermodynamiques utiles sont présentées dans le tableau 1.

| Espèce chimique | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) | $S_m^0$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| $CH_3OH_{(g)}$  | -238                    | 127                                            |
| $CO_{2(g)}$     | -393                    | 214                                            |
| $H_2O_{(g)}$    | -242                    | 189                                            |
| $O_{2(g)}$      | ?                       | 205                                            |

TABLE 1 – Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard de certaines espèces.

1. Écrire l'équation de combustion du méthanol dans l'air.
2. Donner la valeur (en le justifiant) de l'enthalpie standard de formation de  $O_{2(g)}$ . Calculer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction de combustion. Commenter son signe.
3. Le méthanol peut être utilisé dans une pile à combustible, comme schématisé sur la figure 3. Identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette pile.
4. Écrire les demi-équations de ces couples, dans le sens où elles se passent dans la pile. Préciser dans chaque cas si il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. On note  $E_1^0$  le potentiel standard du couple où il y a oxydation et  $E_2^0$  celui du couple où il y a réduction.
5. En déduire que l'équation globale de fonctionnement de cette pile est la même que l'équation de combustion du méthanol. Donner la valeur de  $n$  le nombre d'électrons échangés.

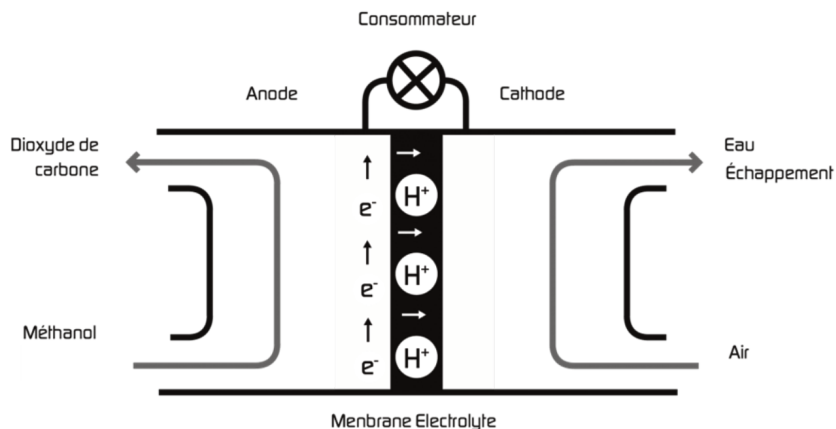


FIGURE 3 – Schéma d'une pile à combustible au méthanol.

6. Calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$  de cette réaction, à  $T = 298 \text{ K}$ .
7. Rappeler la relation entre  $\Delta_r G^0$ ,  $n$  la constante de Faraday  $F = 96\,500 \text{ C/mol}$  et  $E_2^0 - E_1^0$ .
8. En déduire la valeur numérique de  $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0$ .
9. Appliquer la relation de Nernst pour chaque couple rédox mis en jeu dans la pile, donnant ainsi le potentiel de chaque électrode. En déduire l'expression de la force électromotrice de la pile  $e$  en fonction de  $\Delta E^0$ , et des pressions partielles en dioxygène, dioxyde de carbone et méthanol ( $P(\text{O}_{2(g)})$ ,  $P(\text{CO}_{2(g)})$ ,  $P(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)})$ ).
10. Faire l'application numérique pour  $P(\text{O}_{2(g)}) = P(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) = 1,0 \text{ bar}$  et  $P(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ bar}$ . Commenter la valeur obtenue (par rapport aux tensions « classiques » délivrées par des piles).