

TD Echi-1.1: Electrochimie en solution aqueuse

Aspect thermodynamique (PTSI-PT)

Exercice 1 : Potentiel standard inconnu

Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe .

On donne : $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ pour Fe^{2+}/Fe .

Exercice 2 : Diagramme potentiel-pH de l'étain

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté figure 2. Les espèces prises en compte sont $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{SnO}_{2(s)}$, HSnO_2^- , SnO_3^{2-} , Sn^{2+} et Sn^{4+} . Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

Données : $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$.

- 1 - Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
- 2 - Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et déterminer la pente de la droite AB .
- 3 - Retrouver par un calcul la valeur du pH en B . Qu'observe-t-on en ce point ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4 - Montrer que le couple $\text{SnO}_{2(s)}/\text{SnO}_3^{2-}$ est un couple acide/base. Déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a puis son $\text{p}K_a$, exprimés pour un proton échangé et donc éventuellement des nombres stoechiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

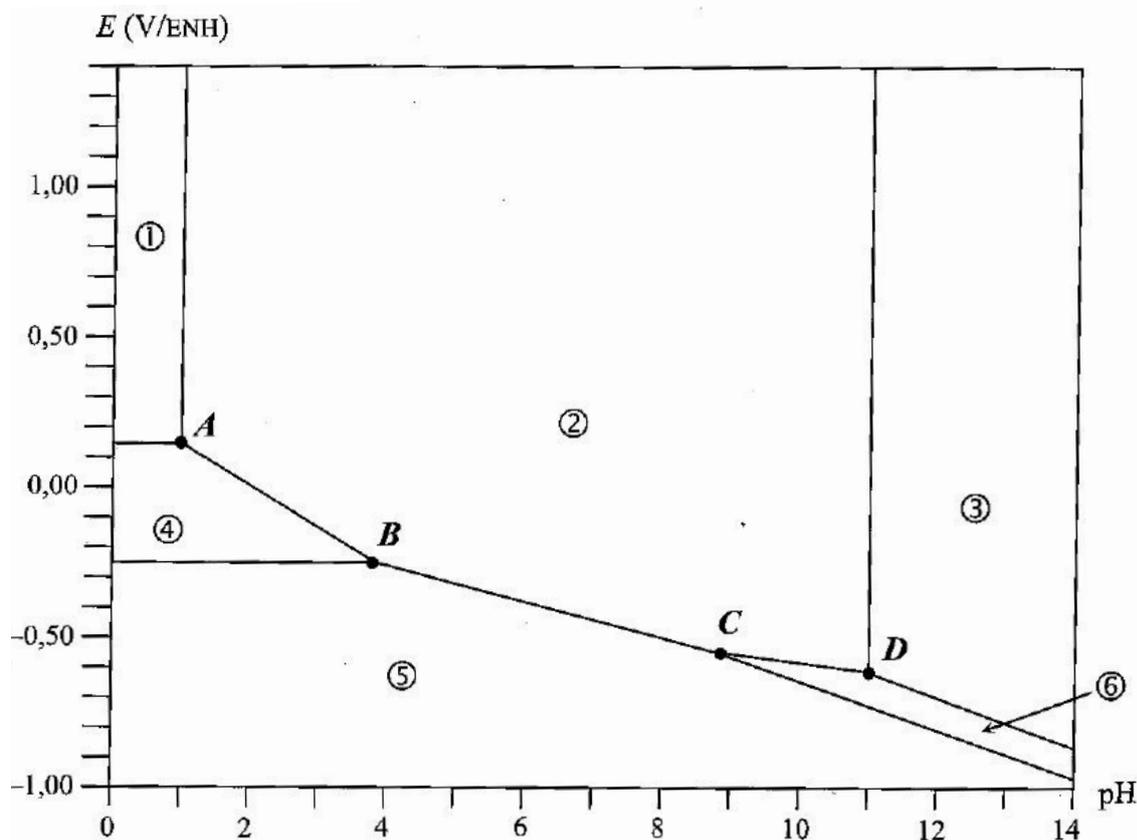


Figure 2 – Diagramme E-pH de l'étain.

Exercice 3 : Stabilité du cuivre (+I) par précipitation

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

Données : potentiels standards des couples Cu^+/Cu $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

1 - Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.

3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_1° , et de même E_4° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_2° . Calculer les valeurs numériques.

4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iode.

Exercice 4 : Quantité d'électricité débitée par une pile Argent-Zinc

On s'intéresse à la pile schématisée par $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}^+(c)||\text{Zn}^{2+}(c')|\text{Zn}_{(s)}$ avec $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le compartiment de gauche a un volume $V = 100 \text{ mL}$, celui de droite un volume $V' = 250 \text{ mL}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

1 - Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode.

2 - Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.

3 - Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.

4 - Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 5 : Ions mercureux et mercuriques

On considère la pile suivante :



a) Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans l'ion Hg_n^{n+} ?

b) Calculer l'entier n sachant que la force électromotrice de la pile vaut $e = V_1 - V_2 = 18,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$. On donne $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .

c) Le potentiel standard E_1^0 du couple $\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}(\ell)$ vaut $0,798 \text{ V}$, celui E_2^0 du couple $2\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ vaut $0,910 \text{ V}$. Calculer le potentiel standard E_3^0 du couple $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}(\ell)$.

d) La réaction de dismutation du mercure est la réaction $\text{Hg}(\text{I}) = \text{Hg}(\text{O}) + \text{Hg}(\text{II})$. Calculer la constante de cette réaction. Conclure. Pourquoi une solution aqueuse d'ions mercureux Hg_2^{2+} est elle conservée grâce à l'introduction de quelques grammes de mercure ?

e) Le précipité $\text{HgO}(\text{s})$ dont le produit de solubilité vaut $K_s = 4 \cdot 10^{-26}$ peut se former en solution aqueuse. Quel est le nombre d'oxydation du mercure dans $\text{HgO}(\text{s})$? En déduire l'équation-bilan de la dissolution de $\text{HgO}(\text{s})$ dans l'eau. Pour quelle valeur du pH le précipité apparaît-il si la concentration totale en mercure dissous vaut $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

f) Tracer le diagramme potentiel-pH d'une solution aqueuse de mercure pour une concentration totale en mercure dissous $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On considère qu'un point de ce diagramme se trouve sur la frontière entre deux espèces dissoutes s'il y a autant de moles de mercure par litre de solution dans chacune de ces espèces.

g) Dans un litre de solution tampon de $\text{pH} = 4$, on place $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ supposé totalement dissocié. Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre et porter le point E représentatif de la solution à l'équilibre sur le diagramme potentiel-pH précédent.

Exercice 6 : Potentiel standard apparent

Le potentiel standard apparent d'un couple est le potentiel de ce couple quand toutes les activités des participants sont égales à l'unité, à l'exception de celle des ions H^+ ou H_3O^+ .

À 298 K, on a Mg^{2+}/Mg : $E_1^\circ = -2,37$ V et $pK_S = 11$ pour l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

- Déterminer le potentiel standard du couple hydroxyde de magnésium/magnésium.
- En déduire le potentiel apparent du couple $Mg(II)/Mg(0)$ en fonction du pH . Tracer la courbe correspondante.
- On considère le couple S/H_2S dont le potentiel standard est égal à $E_2^\circ = 0,14$ V. Les constantes d'acidité de H_2S correspondent aux pK_A suivants : 7,0 et 13,8. Déterminer les intervalles de pH correspondant aux domaines de prédominance des diverses formes du soufre au degré d'oxydation ($-II$).
- Écrire la formule de Nernst pour le couple S/H_2S et en déduire les potentiels standard des couples S/HS^- et S/S^{2-} .
- En déduire l'expression du potentiel standard apparent du couple $S(0)/S(-II)$ en fonction du pH . Tracer la courbe correspondante.

Exercice 7 : Obtention électrique de grandeurs de réaction

On réalise la pile à combustible représentée par :



la pression partielle des gaz restant fixée à 1 bar. La force électromotrice normale de cette pile vaut $E^\circ = 1,23$ V à 25 °C ; elle dépend légèrement de la température avec, dans le domaine 20 °C < t < 30 °C :

$$\frac{\partial E^\circ}{\partial t} = -840 \mu \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Quelle est la réaction chimique qui a lieu lorsque la pile fonctionne ?
- Quelle est la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25 °C ?
- Évaluer pour cette même réaction et toujours à 25 °C les valeurs de $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$.

Exercice 8 : Hypochlorite de sodium

2. Diagramme de l'élément Chlore

On indique sur la figure 2 l'aspect du diagramme potentiel-pH du chlore à 25 °C pour des concentrations en espèces dissoutes toutes égales à 1 mol · L⁻¹. Cl₂ désigne ici le dichlore dissous.

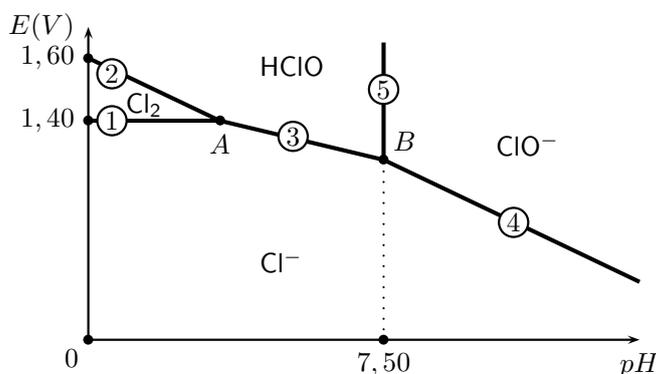


FIG. 2 – Diagramme Potentiel - pH du Chlore

- Déterminer les coordonnées des points A et B et la pente de la droite (4).
- Dans un litre de soude à 10⁻⁴ mol · L⁻¹, on ajoute progressivement du dichlore sans variation du volume. Montrer que le dichlore disparaît, le pH diminuant progressivement, au cours de deux phases consécutives pour lesquelles on précisera le domaine de variation du pH , le nombre x de moles de dichlore ajoutées en début et en fin de phase, et la nature de la réaction prépondérante.