

Electrochimie**Exercice n° 1 :**

On réalise la pile Daniell en utilisant : - un bécher renfermant 100cm³ d'une solution molaire de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une plaque de cuivre ; un autre bécher renfermant 100 cm³ d'une solution molaire de sulfate de zinc dans la quelle plonge une lame de zinc.

- 1) On intercale un milliampèremètre entre deux fils conducteurs reliant les deux plaques de cuivre et zinc. Que se passe-t-il ?
- 2) On ajoute un tube U renversé rempli d'une solution de sulfate de sodium. Que se passe-t-il ?
Remarque pour cette question : s'il y a un courant électrique :
 - Indiquer son sens.
 - Préciser la nature et le sens du déplacement des porteurs de charges assurant le courant électrique dans les différents éléments de la chaîne ; mettre en évidence la continuité du courant électrique.
 - Indiquer les pôles de la pile.
- 3) Calculer la force électromotrice de la pile, en précisant nettement sa définition.
 $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$

Exercice n° 2 :

Une cellule conductimétrique est constituée de deux électrodes de surface $S = 2 \text{ cm}^2$ séparées d'une distance $L = 1,5 \text{ cm}$ et soumises à une tension continue $U = 1,2 \text{ V}$. La cellule est immergée dans une solution ionique : l'intensité du courant traversant la cellule mesure : $I = 7 \text{ mA}$.

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule (unité Siemens).
- 2) Exprimer et calculer en cm^{-1} et en m^{-1} la constante K de la cellule
- 3) Exprimer et calculer la conductivité de la solution en unité S.I.
- 4) La solution ionique a une concentration $C = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Exprimer la concentration en (mol/m^3) et calculer la conductivité molaire de la solution.

Exercice n° 3 :

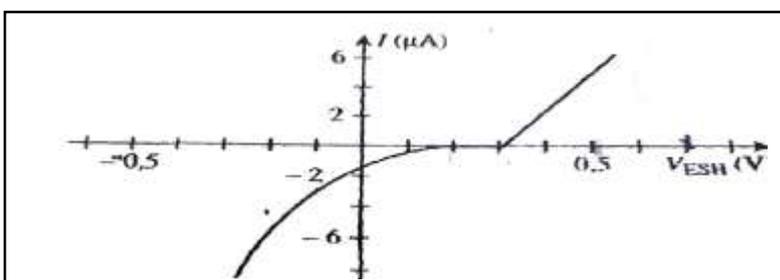
Le document ci-dessous fournit $I = f(V)$ pour une électrode de cuivre au contact d'une solution du sulfate de cuivre CuSO_4 à $0,1 \text{ mol/l}$.

- 1) Préciser les réactions électrochimiques mises en jeu.

Données : SO_4^{-2} n'est pas électroactif.

- 2) Commenter la position des courbes pour $I = 0$.
 - Pour $I \neq 0$, la tension de chaque électrode est différente de la tension d'équilibre.
 - Définir la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c .

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



Exercice n° 4 :

On considère l'électrode de référence au calomel(ECS) suivante à 25°C

- 1) Calculer son potentiel à l'équilibre
- 2) On réalise la pile suivante, l'électrode au calomel précédente a

Une lame de platine plongeant dans une solution de fer (II) et fer (III)
De concentration molaire identique égale à 0,1 mol/l.

Les deux électrodes sont reliés par un pont ionique .on néglige la ddp

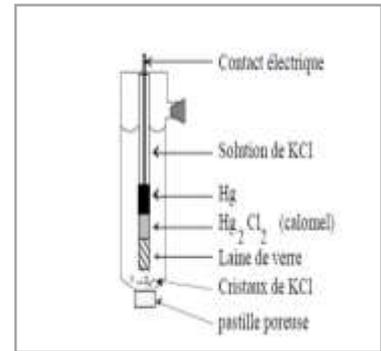
De la jonction **Hg(l)/Hg₂Cl₂ / KCl (1mol/l) // Fe²⁺, Fe³⁺ (0,1mol/l) /Pt**

a- Faire le schéma de la pile

b- On place entre les deux pôles un voltmètre de très grande résistance. Calculer la valeur lue sur le voltmètre.

Données : Potentiels standard à pH = 0

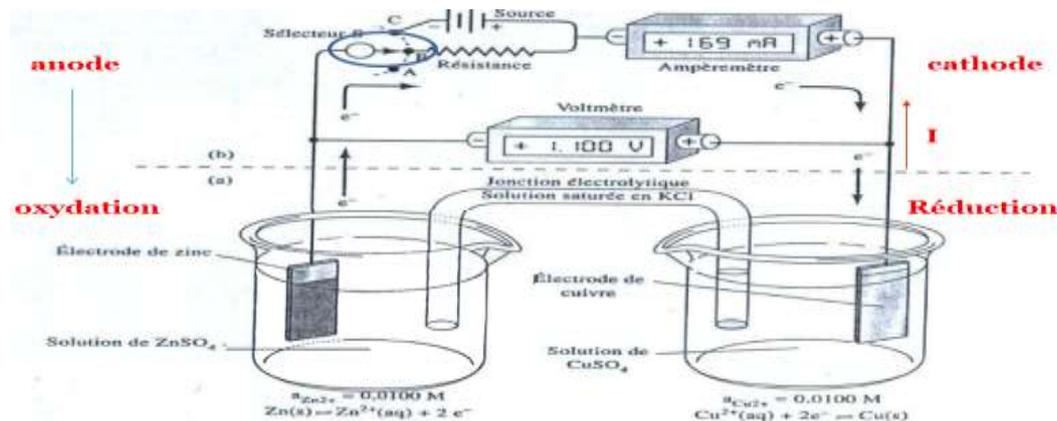
$$E^{\circ} (\text{Hg}_2^{2+}/ \text{Hg}) = 0,790 \text{ V} \quad ; \quad E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/ \text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V} \quad ; \quad K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 6,4 \cdot 10^{-18}$$



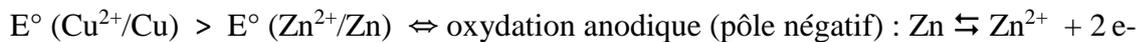
Correction d'exercice 1 :

Définition d'une pile : siège des réactions redox spontanées (une pile transforme une réaction chimique en énergie électrique)

Schéma d'une pile : (-) Red₁/ Ox₁ // Ox₂/ Red₂ (+)



- 1) Le circuit électrique est ouvert donc rien ne se passe.
- 2) Le circuit électrique est fermé par conduction ionique permet d'avoir une réaction redox :



-Le passage des électrons d'anode à travers le fil métallique vers la cathode : le sens du courant électrique est l'inverse du sens de migration des e⁻ : c'est-à-dire de cathode vers l'anode.

- Le passage des ions à travers le pont salin : les cations sont attirés par la cathode

Les anions sont attirés par l'anode.

- Le pôle négatif est l'anode ; le pôle positif est la cathode.

Schéma d'une pile : (-) **Zn / Zn²⁺ // Cu²⁺ / Cu** (+)

- 3) Calcule de la force électromotrice (f.e.m) : $\Delta E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059/2 + \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + 0,059/2 + \log 1 = 0,3665 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,059/2 + \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,763 + 0,059/2 + \log 1 = -0,7335 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m} = + 1,1 \text{ V}$$

Correction d'exercice 2 :

- 1) Exprimer et calculer la conductance et la résistance de la cellule.

$$\mathbf{G = I/U = 7 \times 10^{-3} / 1,2 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ S} (= 5,8 \text{ m S}); \mathbf{R = U/I = 1/C = 1,7 \times 10^2 \Omega \text{ (ohm)}}$$

- 2) Exprimer et calculer en cm⁻¹ et en m⁻¹ la constante K de la cellule

$$\mathbf{K = L/S = 1,5 / 2,0 = 0,75 \text{ cm}^{-1} = 75 \text{ m}^{-1}}$$

- 3) Exprimer et calculer la conductivité(γ) de la solution en unité S.I.

$$\mathbf{G = \gamma \cdot S/L} \quad ; \quad \mathbf{\gamma = L/S \cdot G = K \cdot G = 75 \cdot 5,8 \times 10^{-3} = 0,435 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}$$

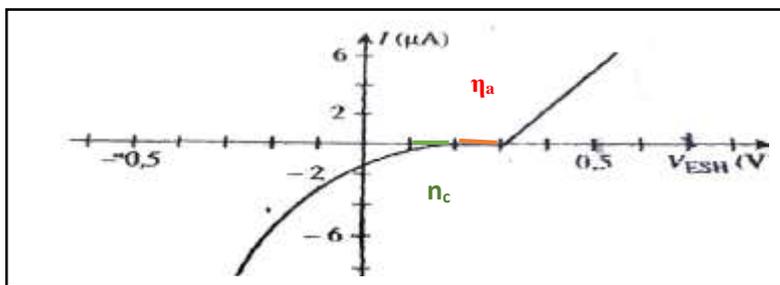
- 4) La solution ionique a une concentration C = 5 mmol.L⁻¹. Exprimer la concentration en mol/m³. Et calculer la conductivité molaire(λ) de la solution (résultat en unité S.m².mol⁻¹)

$$\mathbf{C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{0,0001 \text{ m}^3} = 5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$\mathbf{\gamma = \lambda \cdot C} \quad ; \quad \mathbf{\lambda = \gamma / C = 0,435 / 5 = 0,087 \text{ S} \cdot \text{I.} \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})}$$

Correction d'exercice 3 :

- 1- L'anode correspond au courant compté positivement (partie supérieure de la courbe) à l'anode se produit une oxydation, or les seules espèces pouvant être oxydées dans la solution sont Cu et SO₄²⁻, or SO₄²⁻ est électro-inactif seul Cu est oxydé : **Cu ⇌ Cu²⁺ + 2 e⁻ anode (I > 0)**
- La cathode correspond au courant compté négativement (partie inférieure de la courbe) à la cathode se produit une réduction, or les seules espèces pouvant être réduites dans la solution sont Cu²⁺ et SO₄²⁻, or SO₄²⁻ est électro-inactif seul Cu²⁺ est réduit : **Cu²⁺ + 2 e⁻ ⇌ Cu cathode (I < 0)**
- 2- Pour I = 0 , on retrouve le potentiel de Nernst du couple Cu²⁺/Cu : **Cu²⁺ + 2 e⁻ ⇌ Cu (s)**
 $E_1 = E^\circ + 0,06/2 \log [Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log (10^{-1}) = 0,31 \text{ V.}$
 Graphiquement on lit E₁ = 0,31 V pour I = 0, ce qui cohérent.
 On notant 'E₁' le potentiel de Nernst du couple ; on a :
 - **η_a = E(I_a) - E₁ > 0 surtension anodique. (I_a > 0)**
 - **η_c = E(I_c) - E₁ < 0 surtension cathodique. (I_c < 0)**
 On constate que l'oxydation est rapide car la courbe anodique varie rapidement avec le potentiel en revanche la réduction est lente.



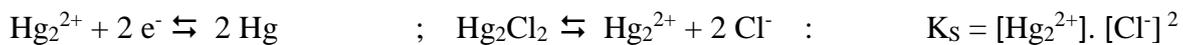
Correction d'exercice 4 :

- 1- le couple d'oxydoréduction relatif à cette électrode est formé de l'élément mercure au nombre d'oxydation 1 et du même élément au nombre d'oxydation 0.

Le potentiel d'équilibre correspond à la réaction d'électrode suivante :



Elle est la combinaison des deux équations suivantes :



$$E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E(\text{Hg}_{(1)}/\text{Hg}_{(0)})$$

La relation de Nernst s'écrit :

$$E_{(ECS/ESH)} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,059/2 \log 1/[\text{Cl}^-]^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E_{(ECS)} = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log K_s / [\text{Cl}^-]^2 \dots\dots\dots(2)$$

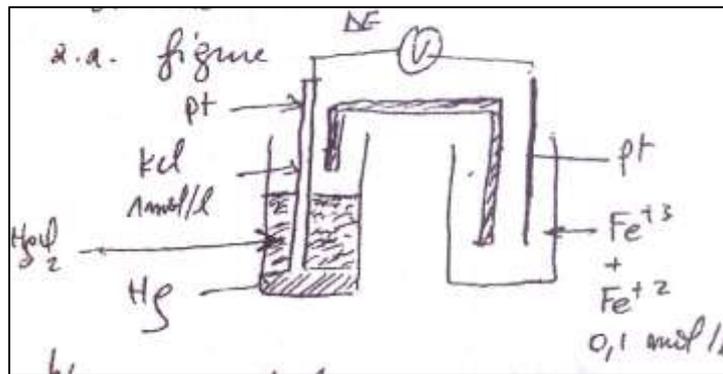
On peut conclure à partir des réactions (1) et (2) : $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,06/2 \log K_s$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,79 + (0,059/2) \log(6,4 \cdot 10^{-18}) = 0,282 \text{ V.}$$

$$(1) \Leftrightarrow E_{(ECS/ESH)} = 0,282 + 0,059/2 \log 1/1 = 0,282 \text{ V (KCl = 1M)}$$

Le potentiel d'équilibre d'électrode de calomel dépend de la concentration en ions Cl^- pour une température fixée.

2.a) Figure: schéma de la pile



a) Le potentiel d'équilibre du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par rapport à l'électrode au calomel :

$$\Delta E = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) / \text{calomel} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})/\text{ESH}} - E_{(\text{ECS}/\text{ESH})}$$

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})/\text{ESH}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 \text{ V.}$$

$$E_{(\text{ECS}/\text{ESH})} = 0,282 \text{ V.}$$

$$\Delta E = 0,49 \text{ V.}$$

Bon courage