



## Electrochimie

### Fiche de TD N°3

#### Exercice 1

1) Equilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes en indiquant les couples oxydant/réducteur intervenants dans chaque réaction :

- a)  $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-}$  (milieu acide)  
b)  $\text{MnO}_4^- + \text{ClO}_2^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{ClO}_3^-$  (milieu basique)  
c)  $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2$  (milieu acide et basique)

2) Formuler l'expression du potentiel électrochimique du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et calculer la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  lorsque le potentiel électrochimique  $E$  vaut  $-0,50\text{V}$ .  
 $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$

3) Le Quick charge de Qualcomm (charge rapide de Qualcomm pour charger un téléphone) permet d'atteindre une intensité de  $3,8\text{ A}$  lorsque le téléphone et le chargeur sont compatibles (un câble de mauvaise qualité pourrait prendre feu).

Quelle est la quantité d'électrons qui circule chaque seconde dans le câble lorsque la batterie est en charge ?

#### Exercice 2:

On considère une pile schématisée par :  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} (10^{-2}\text{M}) // \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (0,2\text{M}) / \text{Cr}^{3+} (10^{-2}\text{M}) / \text{Pt}$ .

1) Faire un schéma de la pile en indiquant l'anode, la cathode, le sens de déplacement des électrons et du courant électrique.

2) Donner les réactions qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que la réaction globale.

3) Calculer la force électromotrice et l'enthalpie libre au début de fonctionnement de la pile ( $\text{pH}=1$ ). Commenter les résultats obtenus.

4) Au bout de  $15\text{ min}$  de fonctionnement de la pile la concentration des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  réduits est égale à  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

(a) Calculer la concentration des ions dans les deux compartiments de la pile. On admet que la concentration des ions  $\text{H}^+$  ne varie pas (milieu très acide). Quel est le sens de la réaction ?

(b) Calculer le travail électrique fourni par la pile.

5) Expliquer à quel moment la pile arrête de fonctionner (pile usée).

6) Calculer à l'équilibre la concentration des ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et le potentiel de chaque électrode.

**Données :**  $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,36\text{ V}$ ,  $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,44\text{ V}$ ,  $V_{\text{anode}} = V_{\text{cathode}} = 100\text{mL}$

#### Exercice n°3

Afin de réaliser une pile, on constitue deux demi-piles qu'on relie à l'aide d'un pont électrolytique constitué de sulfate de sodium. La première demi-pile est constituée d'une lame en aluminium plongée dans une solution de chlorure d'aluminium de concentration  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La seconde est constituée d'une lame en cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre de concentration  $0,3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1) Faire un schéma de la pile en indiquant, le sens de déplacement des électrons, du courant électrique et des ions du pont électrolytique. Donner le schéma conventionnel de la pile.

2) Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

3) Calculer le quotient de la réaction initiale et indiquer le sens d'évolution spontanée de la pile vis-à-vis de la réaction de fonctionnement.



- 4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité (en Ah puis en coulomb) a-t-elle débité ? En déduire la capacité énergétique de la pile.
- 5) Calculer la durée maximale de fonctionnement de la pile pour un courant de décharge constant égal à 80 mA.

**Données :**  $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ V}$  ,  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$  ,  $V_{\text{anode}} = V_{\text{cathode}} = 100 \text{ mL}$

#### **Exercice 4 : (pile de concentration)**

On constitue la pile de concentration suivante :

- **Compartiment A** : électrode en argent plongée dans une solution de nitrate d'argent de concentration  $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- **Compartiment B** : électrode en argent plongée dans une solution de nitrate d'argent de concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- 1) Déterminer le potentiel de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile.
- 2) Calculer la force électromotrice de la pile ainsi constituée.
- 3) Faire un schéma détaillé de la pile.
- 4) Ecrire l'équation de la réaction modélisant la décharge de la pile.
- 5) Calculer le quotient de la réaction  $Q_i$  associé à cette équation au moment où on ferme l'interrupteur. Comparer la valeur de  $Q_i$  obtenue avec celle de la constante d'équilibre  $K$ .
- 6) Si la concentration initiale des deux compartiments est égale à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , quel sera l'état du système conçu et la valeur de la tension indiquée sur le voltmètre ?

**Données :**  $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

#### **Exercice 5 (Accumulateur au plomb)**

La batterie de démarrage d'une automobile est constituée par l'association, en série de plusieurs éléments d'accumulateurs au plomb. Un élément d'accumulateur comprend deux électrodes l'une est en plomb métal, l'autre est recouverte de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$ . Ces électrodes sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 1.7M.

- 1) Faire un schéma de l'accumulateur sur lequel on indiquera les bornes positives et négatives, le sens de déplacement des électrons et du courant électrique. Quelles sont les espèces chimiques portant majoritairement le courant électrique ?
- 2) Formuler la réaction qui a lieu lorsque l'accumulateur débite. Justifier l'emploi d'un électrolyte constitué d'une solution acide.
- 3) Calculer la f.e.m au début de fonctionnement du générateur. La concentration des ions  $\text{Pb}^{2+}$  est égale à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et la valeur du pH est égale à 0.65.
- 4) Expliquer comment faire en pratique pour que l'accumulateur au plomb délivre une tension de l'ordre de 12 volts.
- 5) Comment doit-on procéder pour recharger l'accumulateur (faire un schéma).
- 6) Ecrire la réaction qui a lieu lors de la charge de l'accumulateur.
- 7) - a) La masse de plomb dans la batterie rechargée est de 500 g, sa f.e.m est de 12 V. Si les deux lampes de feux de croisement ayant chacune une puissance de 55 W ont été oubliées allumées, au bout de combien de temps la batterie est-elle déchargée ? Le courant et la tension sont supposés constants.  
b) Calculer l'énergie (en Wh) transférée aux feux de croisement.

#### **Données**

$M_{\text{PbSO}_4} = 239 \text{ g.mol}^{-1}$  ,  $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g/mol}$  ,  $E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1.45 \text{ v}$  ,  $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.15 \text{ v}$