



Électrochimie

Nombre d'oxydation

1) $Fe(0)$, $Fe^{2+}(II)$, $Fe^{3+}(III)$, $O(0)$, $N(V)$, $Cr(VI)$, $Al(III)$, $Na(I)$, $Na(I)$

2) $Fe^{3+} + e^- = \underline{Fe^{2+}}$;

$2H^+ + 2e^- = \underline{H_2}$;

$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = \underline{NO(g)} + 2H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2\underline{Cr^{3+}} + 7H_2O$,

$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2\underline{H_2O}$;

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = \underline{Mn^{2+}} + 4H_2O$

$2H_2O + 2e^- = \underline{H_2} + 2\underline{HO^-}$;

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4\underline{HO^-}$;

Les réactions d'oxydoréduction

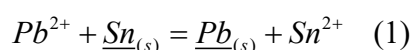
1) (1) non ; (2) oui (on a une réaction d'oxydo-réduction si le n.o. varie pour un élément au moins).

2) Les trois sont inexactes, ce qui apparaît quand on vérifie la conservation des charges. (1) et (3) font réagir deux oxydants pour donner deux réducteurs, ce qui est **impossible**.

(2) a une erreur de coefficient (il faut 5 Fe^{2+} et 5 Fe^{3+}).

Exercice 1 :

1) La réaction d'oxydoréduction de la cellule considérée s'écrit :



Sa f.e.m. a pour expression :

$$E = E^\ominus - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right)$$

$$E = \left(E^\ominus (Pb^{2+} / Pb_{(s)}) - E^\ominus (Sn^{2+} / Sn_{(s)}) \right) - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right)$$

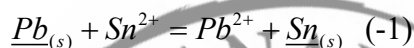
$$E = (-0,126 + 0,136) - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{1}{0,1} \right) = -0,020 \text{ V}$$

La f.e.m. étant négative : $E = E(Pb^{2+} / Pb_{(s)}) - E(Sn^{2+} / Sn_{(s)}) < 0$.

Le potentiel d'électrode du couple Sn^{2+}/Sn est donc supérieur à celui du couple Pb^{2+}/Pb , ce qui implique que l'électrode d'étain constitue le **pôle positif** de la cellule.

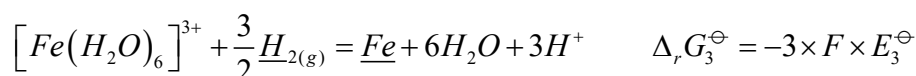
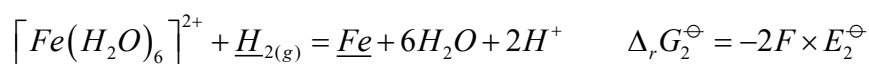
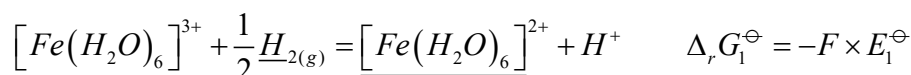
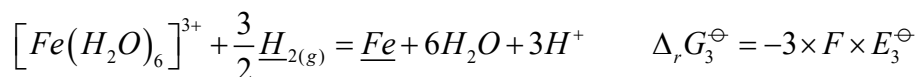
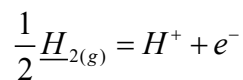
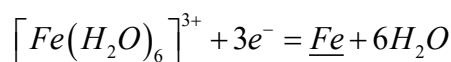
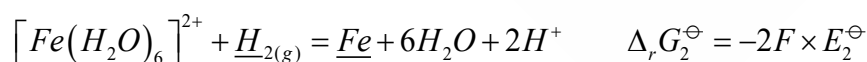
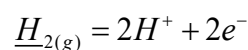
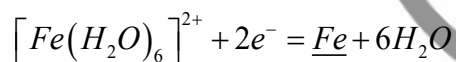
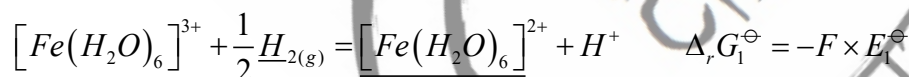
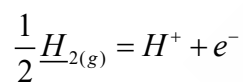
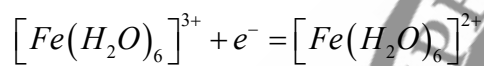


2) La réaction possible spontanément est la réaction inverse (-1). Car $E < 0 \Rightarrow \Delta_r G = -n \times F \times E > 0$



Exercice 2

Le potentiel standard $E^\ominus$ d'un couple redox est relié à l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\ominus$ par la relation : $\Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E^\ominus$



L'enthalpie libre étant une fonction d'état, l'application de la loi de Hess permet d'écrire :

$$\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus$$

$$-3 \times F \times E_3^\ominus = -F \times E_1^\ominus - 2F \times E_2^\ominus$$

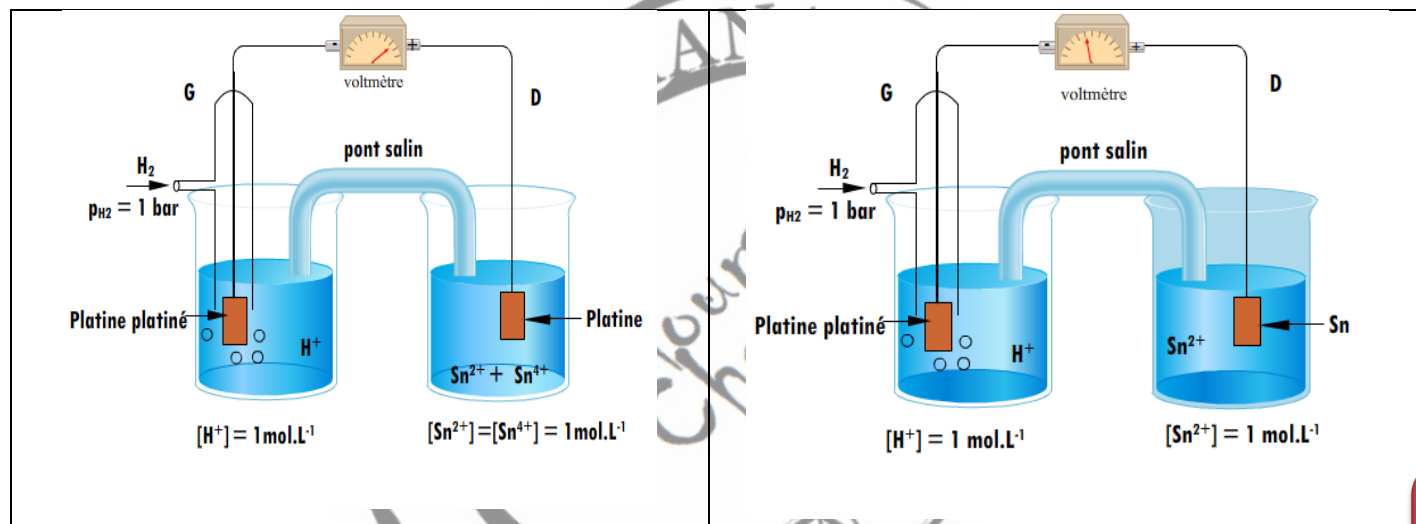
D'où

$$E_3^\ominus = \frac{-F \times E_1^\ominus - 2 \times F \times E_2^\ominus}{-3 \times F} = \frac{E_1^\ominus + 2 \times E_2^\ominus}{3} = \frac{0,77 - 2 \times 0,44}{3} = -0,036 \text{ V}$$



Exercice 3 : Extrait du concours 2018

1)



2)



3)

$\Delta_r G = -n \times F \times (E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} - E_{ESH})$ $\Delta_r G = -n \times F \times E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}$ Dans les conditions standard : $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}^\ominus < 0$ La réaction est possible spontanément dans le sens direct.	$\Delta_r G = -n \times F \times (E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} - E_{ESH})$ $\Delta_r G = -n \times F \times E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}$ Dans les conditions standard : $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^\ominus > 0$ La réaction est possible spontanément dans le sens inverse.
---	---

4)

Le potentiel d'électrode est donné par la loi de Nernst :

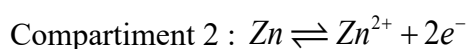
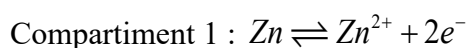
$$E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}])$$

Application numérique :

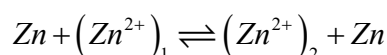
$$E_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,14 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} (10^{-6}) = -0,32 \text{ V}$$

Exercice 4 : Étude d'une pile de concentration

1) Les espèces citées ci-dessus interviennent dans le couple Zn^{2+}/Zn . Le même équilibre redox peut être envisagé dans les deux compartiments.



2) Il faut différencier les ions Zinc (II) présents à différents compartiments dans le compartiment 1 et dans le compartiment 2.





3)

$$\text{Compartiment 1 : } E_{eq,1} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([Zn^{2+}]_1 \right) = -0,763 + 0,03 \times \log_{10} (0,1) = -0,793 \text{ V}$$

$$\text{Compartiment 2 : } E_{eq,2} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([Zn^{2+}]_2 \right) = -0,763 + 0,03 \times \log_{10} (0,01) = -0,823 \text{ V}$$

On constate que $E_{eq,1} > E_{eq,2}$. En conséquence, le compartiment 1 est **polarisé positivement : pôle (+)** et le compartiment 2 **négativement : pôle (-)**.

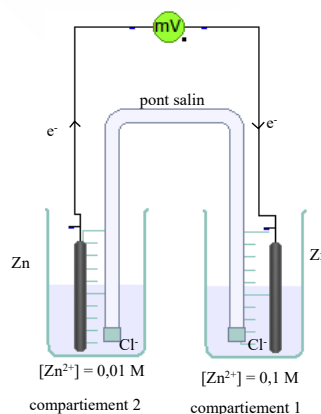
$$4) E = E_D - E_G = E_{eq,1} - E_{eq,2} = -0,793 + 0,823 = +0,03 \text{ V} \text{ ainsi le } f.e.m. \text{ de la pile vaut } 30 \text{ mV.}$$

5)

Compartiment 1 : (+) → l'électrode de zinc participe à la **réduction** et joue le rôle de **cathode**.

Compartiment 2 : (-) → l'électrode de zinc participe à l'**oxydation** et joue le rôle d'**anode**.

6) l'oxydation a lieu dans le compartiment 2 tandis que la réduction s'opère dans le compartiment 1. La réaction d'oxydation "libère" des électrons qui vont circuler via le circuit externe vers le compartiment 1. Les ions chlorure, en passant par le pont salin, se mettent en mouvement dans la solution et vont du pôle négatif au pôle positif.



Le mouvement des ions chlorure tend à conserver l'électroneutralité du système. Ils migrent donc dans le compartiment où des ions zinc (II) sont formés.

7)

$$\text{Compartiment 1 : } E_{eq,1} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([Zn^{2+}]_1 \right) = -0,763 + 0,03 \times \log_{10} (0,1) = -0,793 \text{ V}$$

$$\text{Compartiment 2 : } E_{eq,2} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([Zn^{2+}]_2 \right) = -0,763 + 0,03 \times \log_{10} (0,0001) = -0,883 \text{ V}$$

On constate que $E_{eq,1} > E_{eq,2}$. En conséquence, le compartiment 1 est **polarisé positivement** et le compartiment 2 **négativement**.

$$E = E_D - E_G = E_{eq,1} - E_{eq,2} = -0,793 + 0,883 = +0,09 \text{ V} \text{ ainsi le } f.e.m. \text{ de la pile vaut } 90 \text{ mV.}$$

8)

Une pile de concentration fait intervenir le même couple redox, mais la concentration initiale au sein de chaque compartiment est différente. Nous remarquons ici que plus les concentrations en chlorure de zinc sont différentes, plus la force électromotrice de la pile augmente.