



TD 21 $i = f(E)$

Exercice 1

D'après chatGPT :)

On considère une pile électrochimique basée sur les couples d'oxydoréduction suivants :

- Ag^+/Ag ($E^0 = +0,80 \text{ V}$)
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = +0,77 \text{ V}$)

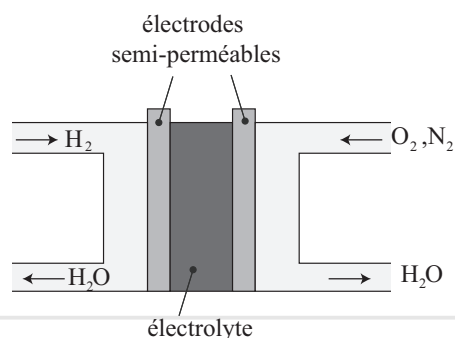
Cette pile est constituée d'une électrode d'argent plongée dans une solution de Ag^+ et d'une électrode de fer plongée dans une solution contenant Fe^{3+} et Fe^{2+} . Les concentrations de chaque soluté sont de $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les volumes de chaque compartiment sont de $V_0 = 100 \text{ mL}$.

- 1 - Effectuer un schéma légendé de la pile en fonctionnement.
 - 2 - Déterminer l'équation globale de la réaction et calculer la force électromotrice standard de la pile.
 - 3 - Si la pile débite un courant constant de $I = 0,2 \text{ A}$ pendant 3 heures, calculer la quantité d'électricité totale transférée.
 - 4 - Déterminer la masse d'argent déposée à la cathode.
 - 5 - Déterminer la variation de concentration des ions Fe^{3+} dans la solution.
- 1 - Quelle est la capacité totale de cette pile en Ah si elle peut fonctionner jusqu'à ce que 1,5 g d'argent soient consommés ?

Exercice 2

D'après Banque PT 15

Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires dont une représentation peut être illustrée sur le schéma ci-contre. Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les



électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $(\text{H}_{(aq)}^+)/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

- 1 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite. Déterminer l'anode et la cathode.
- 2 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 3 - En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction et calculer la constante de réaction. Le réservoir d'un véhicule contient 1,5 kg de dihydrogène pour parcourir 250 km en 5 h.
- 4 - Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette massée. En déduire la capacité de la pile exprimée en Coulomb puis en Ah.
- 5 - Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Données :

- $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,2 \text{ V}$.
- 1 Faraday : $1\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3

D'après E3A 20

Le trichlorure de titane, TiCl_3 , est utilisé comme catalyseur en chimie organique. On dispose d'une solution (S) de TiCl_3 dont on veut déterminer la concentration C_1 en soluté apporté.

Mode opératoire :

- On introduit une prise d'essai $E = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) dans un erlenmeyer.

- On ajoute 5 mL d'acide sulfurique à environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Le mélange est titré par les ions cérium Ce(IV) à la concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- L'équivalence est détectée pour un volume $V_E = 12,0 \text{ mL}$ à l'aide d'un indicateur coloré, la ferroïne.

On donne :

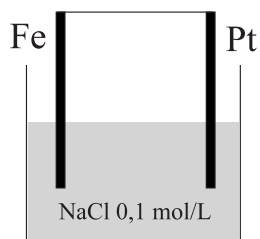
- Constante de solubilité à 25°C : $K_s(\text{Ti(OH)}_{3(s)}) = 10^{-38}$.
- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.
- Potentils standard à $\text{pH} = 0$ et à 25°C :
 - $E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(aq)}/\text{Ce}^{3+}_{(aq)}) = 1,61 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{Ti}^{4+}_{(aq)}/\text{Ti}^{3+}_{(aq)}) = 0,34 \text{ V}$.

- Donner l'équation support de la réaction de titrage.
- Exprimer puis calculer la concentration en ions titane (III) C_1 en fonction de C , E et V_E .
- Les ions titane (III) forment un précipité d'hydroxyde de titane (III), $\text{Ti(OH)}_{3(s)}$. Déterminer le pH de précipitation de cet hydroxyde dans la solution (S).

Exercice 4

D'après Centrale 08

On réalise une pile dans laquelle les deux électrodes sont court-circuitées. On ajoute dans la solution de l'orthophénantroline qui donne un complexe de couleur rose en présence d'ions Fe^{2+} . Au bout de trente minutes, on observe une coloration rose de la solution et on constate que la solution est devenue basique au voisinage de l'électrode de platine ; il se produit de plus un dégagement gazeux au contact de cette même électrode.



- Proposer un indicateur coloré permettant de prouver que la solution est devenue basique.

- Indiquer les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la réaction globale.

- Compléter le schéma de la pile avec les polarités et le sens de circulation des électrons.

En remplaçant l'électrode de platine par une électrode de zinc, le reste étant inchangé, on n'observe plus de coloration rose de la solution. On constate que la solution devient basique au niveau de l'électrode de fer et on obtient une coloration blanchâtre au voisinage du zinc due à la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn(OH)}_{2(s)}$).

- Préciser les pôles de la pile ainsi constituée, le sens de circulation des électrons ainsi que les réactions se produisant à chacune des électrodes. Conclure.

On utilise les résultats précédents pour protéger de la corrosion une cuve en acier enterrée en la reliant à une électrode en zinc de masse m . On note I le courant de protection.

- Calculer au bout de combien de temps il est nécessaire de changer l'électrode.

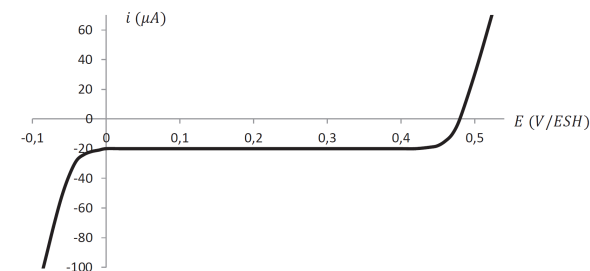
Données :

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$, $M = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ kg}$ et $I = 0,3 \text{ mA}$

Exercice 5

D'après Banque PT 16

On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant : de l'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(aq)}, \text{I}^-_{(aq)}$) à la concentration $c_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; du triiodure de potassium ($\text{K}^+_{(aq)}, \text{I}_3^-_{(aq)}$) à la concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1 - Pour le montage à trois électrodes représenté ci-contre, indiquer le nom des électrodes 1,2, et 3 ainsi que le nom des appareils électriques 4, 5 et 6 reliés aux électrodes.

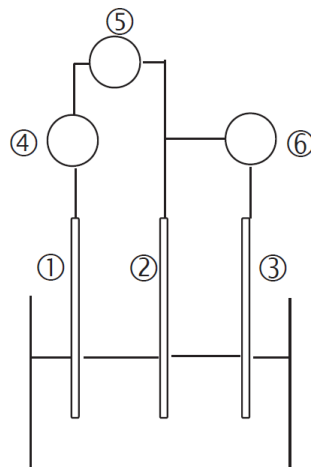
2 - Reproduire l'allure de la courbe intensité-potential. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

3 - Préciser - en justifiant brièvement la réponse - si le couple I_3^-/I^- est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

4 - Nommer le phénomène physique responsable du palier observé. Justifier l'absence de palier visible pour la branche anodique.

5 - Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

Données : $E^\circ(I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-) = 0,54 \text{ V}$ et $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$



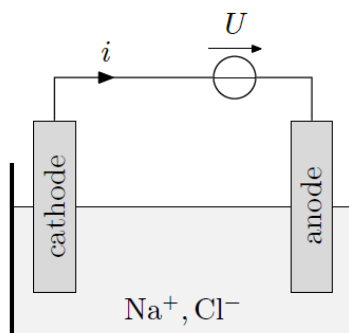
Exercice 6

D'après centrale 18

L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Le schéma de principe est donné ci-contre. La tension U et le courant i sont des grandeurs positives. Lors de la mise sous tension de l'électrolyseur, on observe une production de $H_{2(g)}$ et de $Cl_{2(aq)}$. L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau. On envisage une piscine de particulier de contenance $V_0 = 150 \text{ m}^3$.

1 - Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

2 - Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ $c_s = 5 \text{ g.L}^{-1}$ (on prendra



cette valeur pour les applications numériques). Quelle masse de sel le particulier doit-il acheter lors de la première mise en route du dispositif? Un fabricant d'électrolyseurs de piscines annonce, pour un modèle adapté à un volume maximal de bassin de 150 m^3 , une production horaire maximale $\dot{m}_{\text{max}} = 26 \text{ g.h}^{-1}$ de Cl_2 . Pour ce modèle, $U = 7,5 \text{ V}$.

3 - Calculer la valeur de i correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.

4 - Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.

Données :

- Potentiel standard du couple O_2/H_2O : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple H_2O/H_2 : $E^\circ(H_2O/H_2) = 0 \text{ V}$
- Constante de Faraday : $F = N_A e = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de Cl : $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 7

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) dans le but d'obtenir du cuivre métallique. Pour apprécier l'efficacité de l'électrolyse, on mesure l'accroissement de la masse de l'électrode à la surface de laquelle se dépose le cuivre. L'intensité de l'électrolyse est maintenue constante à $3,7 \text{ mA}$ durant 6 heures. Les deux électrodes sont en cuivre.

1. Effectuer un schéma de l'électrolyseur en fonctionnement
2. À quelle électrode le dépôt de cuivre est-il observé?
3. La masse de l'électrode a augmenté de $24,1 \text{ mg}$. Calculer le rendement faradique défini comme le rapport de la quantité réellement obtenue sur la quantité théorique.

Données :

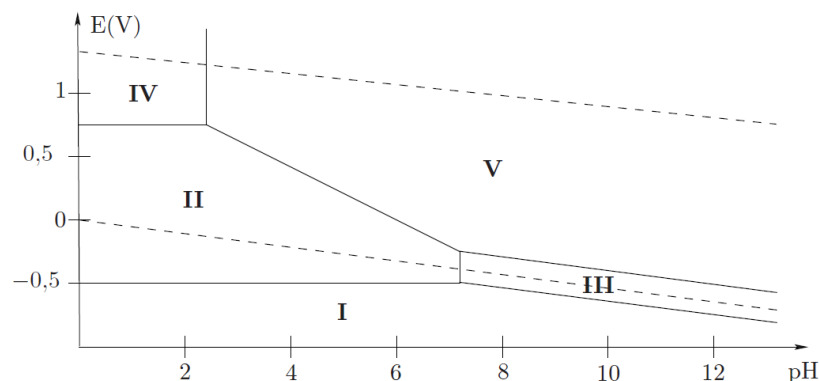
- $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$;
- $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$;

- surtension cathodique (H^+/H_2) sur Cu : $\eta_{\text{C}} = -0,6 \text{ V}$.
- Masse molaire du cuivre : $63,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96480 \text{ C.mol}^{-1}$

Exercice 8

D'après E3A 19

Les espèces prises en compte sont : $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée ci-dessous. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$.



- 1 - Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure de l'énoncé.
- 2 - Sur le document réponse placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.
- 3 - Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.
- 4 - Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure fournie.

Comme pour le fer, le cuivre qui constitue certains câbles classiques, peut s'oxyder par le dioxygène dissous dans l'eau. On doit donc le protéger.

Pour y arriver, on utilise des anodes sacrificielles de fer.

5 - On suppose que les couples du fer et du cuivre sont des couples rapides. représenter le diagramme intensité potentiel pour ces deux couples avec une concentration en solution de c_0 .

6 - Justifier l'utilisation du fer pour protéger le cuivre. Lorsqu'on protège du cuivre par une anode en fer (méthode de l'anode sacrificielle), un courant de protection s'établit au niveau de la surface S du câble en cuivre. Sa densité surfacique de courant moyenne vaut $j = 0,05 \text{ A.m}^{-2}$.

7 - Proposer deux autres méthodes de protection contre la corrosion en détaillant brièvement.

8 - Estimer la masse de fer nécessaire pour protéger un câble de cuivre de rayon $r = 1 \text{ cm}$ et de longueur $L = 1 \text{ km}$ pendant une durée de 10 ans.

Données

- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}$
- masse molaire du fer : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$
- Produit de solubilité : $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = 10^{-31}$