

**Questions de cours :**

- 1) Donnez le schéma d'un montage d'une cellule électrochimique à trois électrodes ;
- 2) Tracez une courbe théorique de polarisation d'un système lent en précisant l'intérêt du tracé de la courbe ;
- 3) Schématisez une électrode du 2<sup>ème</sup> genre (espèce).

**Exercice 1**

Une solution initialement de 0,05 mole/L en KOH a été parcourue par un courant électrique qui a déposé 47,7 mg de cuivre dans un coulomètre à cuivre mis en série. A la fin de l'électrolyse, aucun dépôt n'est obtenu sur la cathode et la solution cathodique pesait 80 g avec une concentration en KOH de 0,0548 mole/L. Les deux électrodes sont en platine.

- 1) Ecrire les réactions aux électrodes ;
  - 2) Donnez les bilans ioniques par rapport à  $K^+$  et  $OH^-$  dans les deux compartiments ;
  - 3) Calculez le nombre de transport de l'ion  $K^+$ .
- $M(Cu) = 63,5 \text{ g/mole}$ .

**Exercice 2**

On électrolyse une solution de KOH (1 mole/L) pendant 90 min entre deux électrodes de platine. La surface des électrodes est de  $200 \text{ cm}^2$ . On dépose 3,74 g de cuivre dans un coulomètre à cuivre placé en série. La tension aux bornes est de 1,8 Volts.

- 1) En considérant la décomposition de l'eau sur les deux électrodes, calculez les volumes gazeux produits dans chaque compartiment à  $20^\circ\text{C}$  et 1 atm ?
  - 2) Déduire la densité de courant ?
  - 3) Quelle est l'énergie consommée par  $\text{m}^3$  de gaz produit dans le compartiment cathodique?
- $R = 0,082 \text{ L.atm/}^\circ\text{K}$  ;  $M(Cu) = 63,5 \text{ g/mole}$  ;  $F = 96500 \text{ Cb/mole}$ .

**Exercice 3**

On considère une pile constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $10^{-2} \text{ mole/L}$ ) et d'une lame d'argent plongée dans une solution de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  ( $10^{-1} \text{ mole/L}$ ). Un milliampèremètre branché aux bornes de cette pile indique que le courant électrique circule de l'électrode d'argent vers celle de zinc.

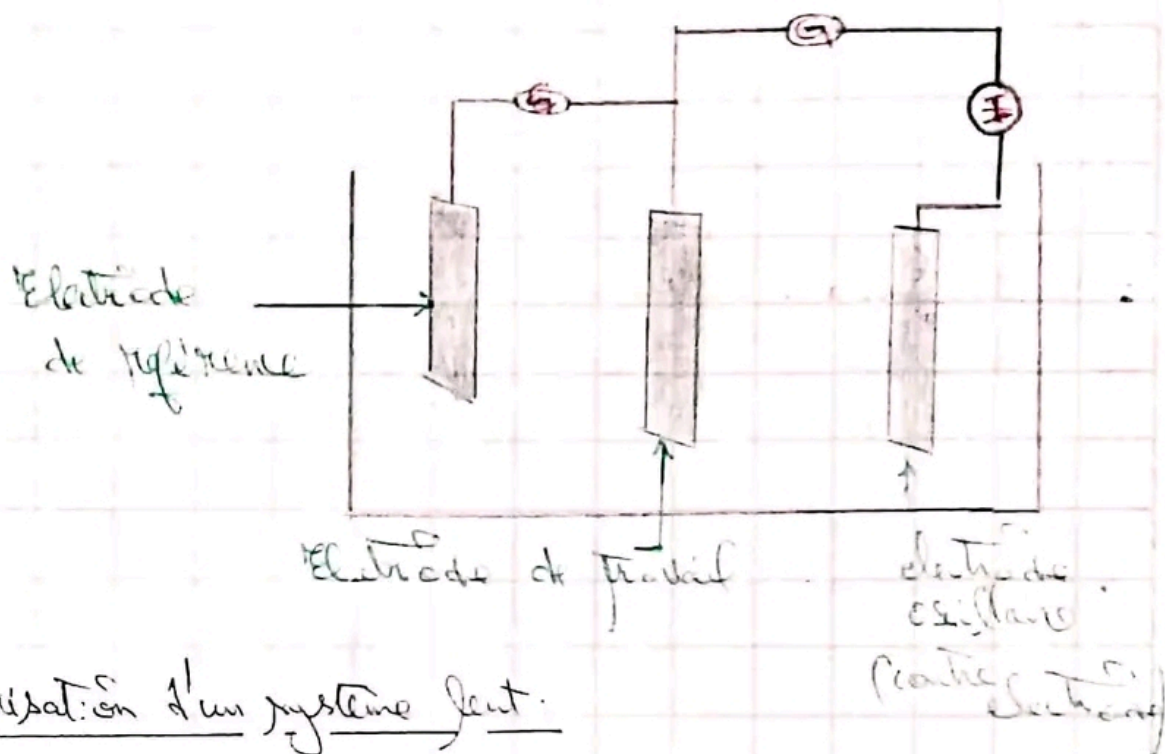
- 1) Donnez le schéma de la pile et indiquez la polarité des électrodes.
  - 2) Donnez les réactions qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que la réaction globale.
  - 3) Sachant que les potentiels  $e_a$  de l'anode, et  $e_c$  de la cathode sont tels que  $e_a = -0,82 \text{ Volts/ENH}$  et  $e_c = 0,74 \text{ Volts/ENH}$ , déterminez les valeurs des potentiels standards  $e^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)})$  et  $e^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)})$ .
  - 4) La f.e.m. de la pile devient, après une certaine durée d'utilisation, égale à 1,500 Volts, calculez dans ce cas le rapport  $R = [\text{Ag}^+]^2 / [\text{Zn}^{2+}]$ .
  - 5) On ajoute de la soude (NaOH) dans les solutions  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ( $10^{-2} \text{ mole/L}$ ) et  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  ( $10^{-1} \text{ mole/L}$ ) jusqu'à ce que le pH de l'électrode de Zn devienne égal à 7,5 et celui de l'électrode de Ag reprenne la valeur 8,4. Sachant qu'on a précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Ag}(\text{OH})$ , et que la fem de la pile dans ce cas est égale à 1,56 Volts, calculer le produit de solubilité  $K_s(\text{Ag}(\text{OH}))$ .
- N.B. : les potentiels donnés sont mesurés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.
- Données :  $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,0 \cdot 10^{-17}$

corriger de l'examen "Electrochimie" / L<sub>3</sub> GP

Question de cours : (04 PG)

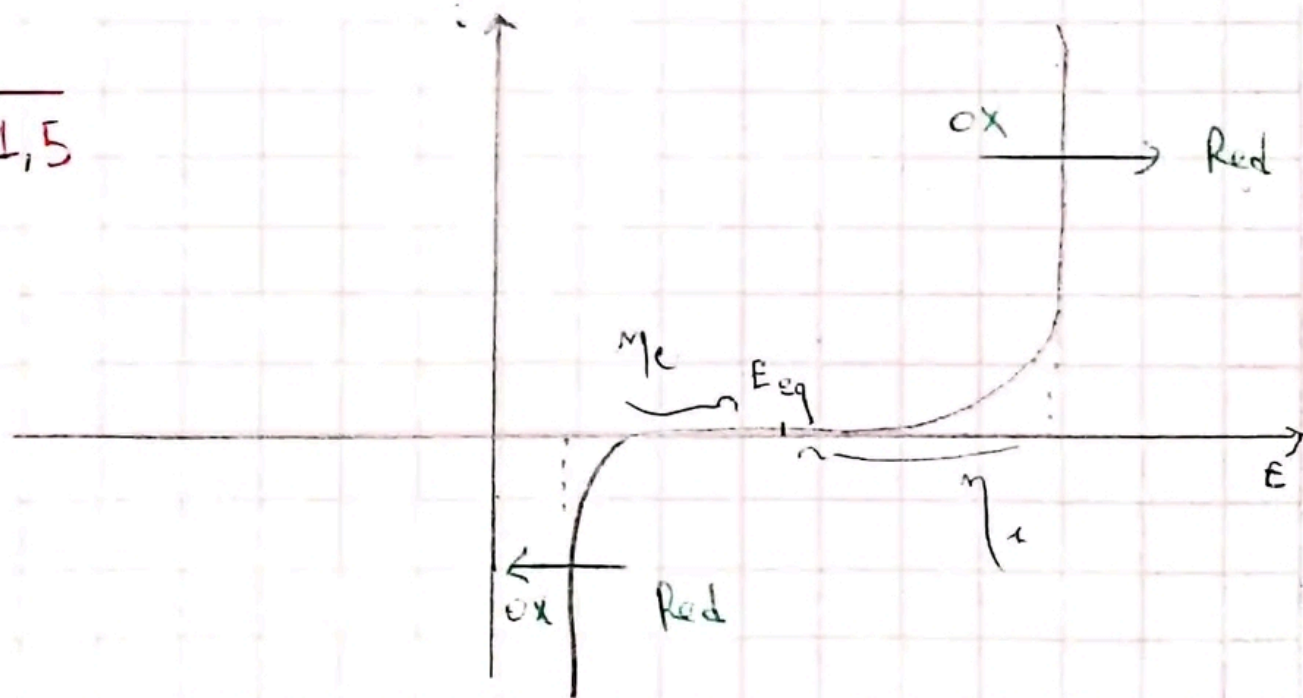
1) Le montage d'une cellule électrochimique à trois électrodes

1,5



2) Courbe de polarisation d'un système lent.

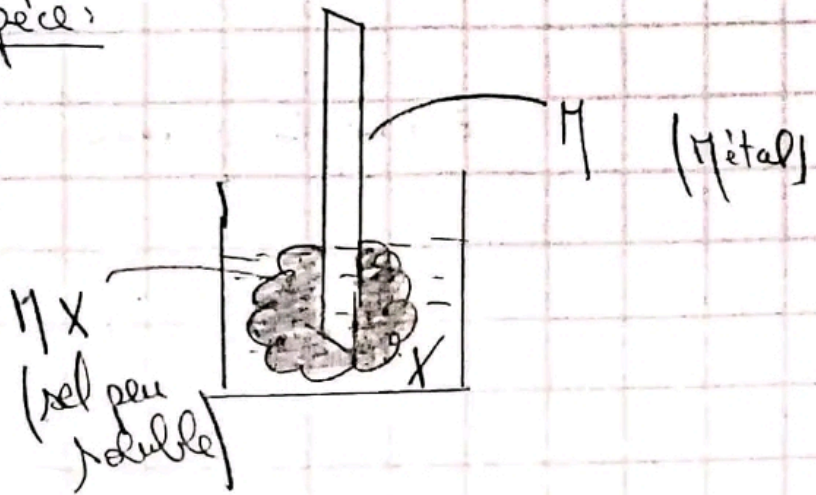
1,5





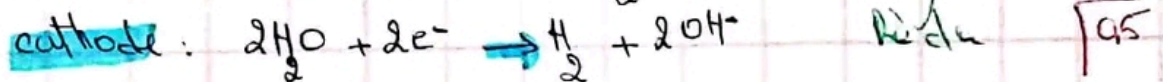
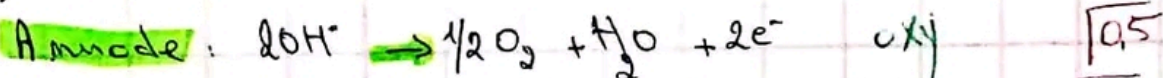
### 3/ Electrode de 2<sup>ème</sup> espèce:

1



### Exercice 01: (05 pts)

1. les réactions aux électrodes:



2. Bilan ioniques:

Compartiment anodique

$$[OH^-]: m_f = m_i + m_{t^-} - m_{el} \quad 0,1$$

$$[K^+]: m_f = m_i - m_{t^+} \quad 0,1$$

Compartiment cathodique

$$[OH^-]: m_f = m_i - m_{t^-} + m_{el} \quad 0,1$$

$$[K^+]: m_f = m_i + m_{t^+} \quad 0,1$$

3. calcul de  $t^+(K^+)$

Au milieu du compartiment cathodique

$$m_f = m_i + m_{t^+} \Rightarrow t^+ = (m_f - m_i) / m_{el}$$

$$m_{el} = \frac{47,7 \times 10^3}{63,6} \times 2 = 1,1 \times 10^3 \text{ eq.g} \quad 0,1$$

$$m_f = 0,0548 \times 80 \times 10^3 = 4,38 \times 10^3 \text{ eq.g} \quad 0,1$$

$$m_i = 0,05 \times 80 \times 10^3 = 4 \times 10^3 \text{ eq.g} \quad 0,1$$

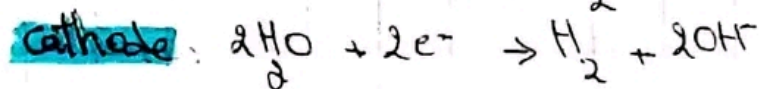
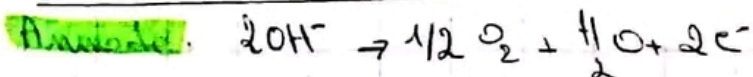
$$\Rightarrow \text{A.N.}$$

$$t^+ = (4,38 \times 10^3 - 4 \times 10^3) / 1,1 \times 10^3$$

$$t^+ = 0,27 \quad 0,1$$

Exercice 02: (04pt)

Réact: Eau aux électrodes.



oxy  
réd 10pt

Calculons le nbr de moles de gaz formés dans chaque compartiment.

**Anode:**  $M = \frac{m}{\eta} = \frac{it}{Zf}$

On calcul le  $i$  à partir du rendement d'efficacité:

$\frac{m_{\text{an}}}{\eta_{\text{an}} Zf} = \frac{it}{F} \Rightarrow i = \frac{m_{\text{an}} Zf}{\eta_{\text{an}} F} = \frac{3.74 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 60} = 2.105 \text{ A}$

Donc  $M_{\text{O}_2} = \frac{it}{Zf} = \frac{2.105 \times 90 \times 60}{4 \times 96500} = 0.023 \text{ mol}$

$V_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} RT/P = 0.023 \times 0.082 \times 293.15/1 = 0.56 \text{ L}$

**Cathode**

$M_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{\eta_{\text{H}_2}} = \frac{it}{Zf} = \frac{2.105 \times 90 \times 60}{2 \times 96500} = 0.059 \text{ mol}$

$V_{\text{H}_2} = M_{\text{H}_2} \times R \times T / P = 0.059 \times 0.082 \times 293.15/1 = 1.42 \text{ L}$

Densité du courant

$j = (i/A) = (2.105 / (200 \times 10^{-4})) = 105.25 \text{ A/m}^2$

Energie:

$W = UIt / V = 18 \times 2.105 \times 90 \times 60 / 1.42$

$W = 14.409 \text{ kW/m}^3 = 14409 \text{ W/m}^3$

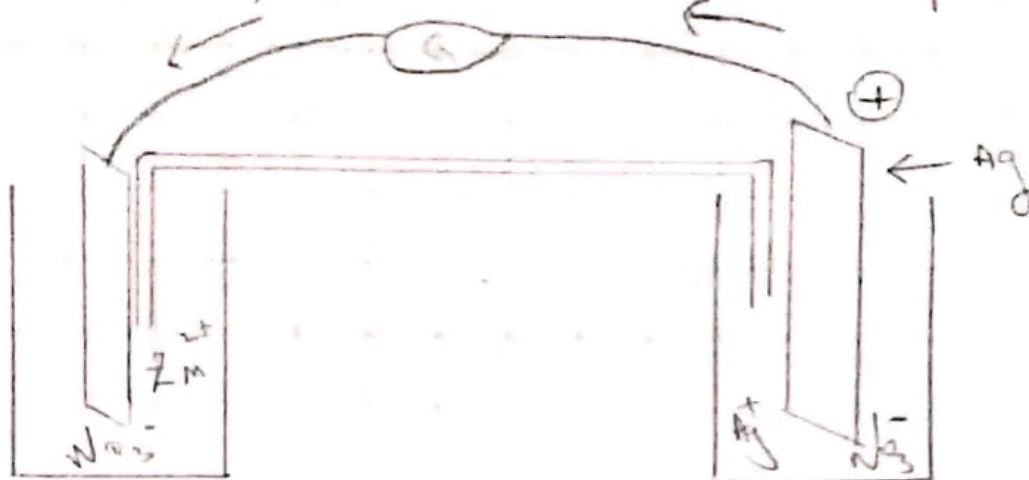


Thème 03

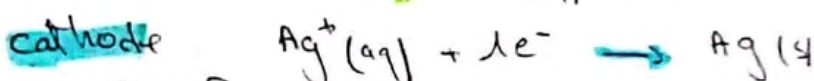
65 p

1. Le schéma de la pile + la polarité des électrodes:

1.5



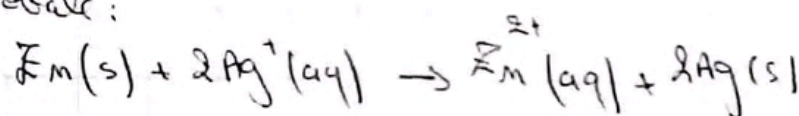
2. Réactions aux électrodes:



oxy

red

Réaction globale:



3. Valeurs des potentiels standards:

$$E_c = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log [Ag^+] = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log 10^{-4}$$

$$\hookrightarrow E_{Ag^+/Ag}^\circ = E_c - 0,06 \log 10^{-4} = 0,74 + 0,06 = 0,80 \text{ V/ENH}$$

$$E_a = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}] \Rightarrow E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = E_a - 0,03 \log [Zn^{2+}] = -0,82 + 0,06$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ = -0,76 \text{ V/ENH}$$

4. Calculons le rapport R:

$$\begin{aligned} \text{f.e.m. : } E &= E_c - E_a = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log [Ag^+] - E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + 0,03 \log [Zn^{2+}] \\ &= \Delta E^\circ + 0,06 \log [Ag^+] - 0,03 \log [Zn^{2+}] \end{aligned}$$

$$f_{em} = \Delta E^\circ + 0,03 \log \frac{[Ag^+]}{[Zn^{2+}]} = \Delta E^\circ + 0,03 \log R \quad \sqrt{01}$$

$$\log R = (E - \Delta E^\circ) / 0,03$$

$$\text{avec } \Delta E^\circ = 0,80 + 0,76 = 1,56 \text{ V}$$

$$\log R = \frac{1,10 - 1,16}{0,03} \Rightarrow R = 10^{-2}$$

5. le produit de solubilité:

$$E_c = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [OH^-]$$

$$E_a = E_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + 0,03 \log K_s - 0,03 \log [OH^-]^2$$

• compartiment anodique  $pH = 7,1 \rightarrow pOH = 6,9$   
 " cathodique  $pH = 8,4 \rightarrow pOH = 5,6$

$$E_c = 0,80 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log 10^{-5,6}$$

$$E_c = 1,136 + 0,06 \log K_s$$

$$E_a = -0,76 + 0,03 \log 10^{-17} - 0,06 \log 10^{-6,9}$$

$$E_a = -1,39$$

$$E = E_c - E_a = 1,136 + 0,06 \log K_s + 1,39 \quad \sqrt{02}$$

$$1,16 = 2,526 + 0,06 \log K_s \Rightarrow \log K_s = \frac{-2,526 + 1,16}{0,06}$$

$$K_s = 7,94 \times 10^{-17}$$