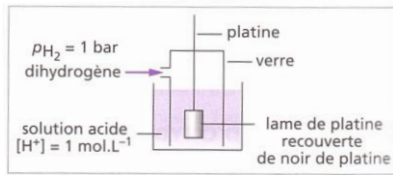


Sauf indication contraire, Dans la suite, on travaille à T et P fixées et $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

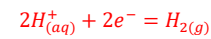
Exercice 1 : Electrode seule

- 1) On considère la demi-pile à dihydrogène



- a) Donner la demi équation Redox pour cette demi-pile.
 b) Par convention, on choisit $\mu_{\text{H}^+}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0 = 0$. Déterminer le potentiel théorique de cette électrode.
 2) Exprimer le potentiel d'une électrode en cuivre plongeant dans une solution de sels de cuivre Cu^{2+} et calculer sa valeur pour une concentration de 0,1mol/L sachant que $\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 66,5 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$, $\mu_{\text{Cu}}^0 = 0$

- 1) La demi-équation Redox à considérer est :



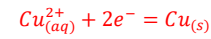
Pour cette réaction :

$$\Delta_r G(T) = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

$$\Delta_r G(T) = RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} C^{0^2}}{[\text{H}^+]^2 P^0} \right) = 0$$

Donc $\Delta_r G(T) = -2FE = 0$ et donc le potentiel de cette électrode est nul : c'est électrode joue le rôle de référence.

- 2) La demi-équation Redox à considérer est :



Pour cette réaction :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu_{\text{Cu}}^0 - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 - RT \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right)$$

$$\Delta_r G^0(T) = -\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 - RT \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right) = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

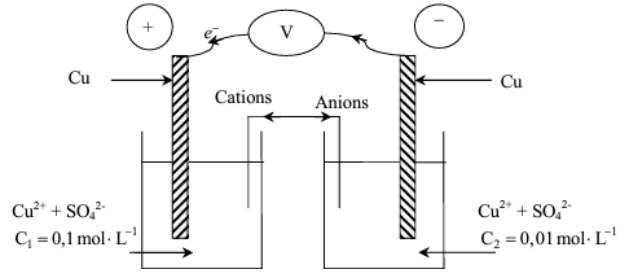
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0}{2F} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right) = 0,31 \text{ V}$$

Exercice 2 : Pile de concentration

On considère la pile formée par deux demi-piles constituées d'un fil de cuivre plongeant dans deux volumes V de 50 mL de sulfate de cuivre (II) de concentration 0,1 mol/L et 0,01 mol/L.

On donne $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V$

- 1) Représentation de la pile
 - a) Schématiser la pile
 - b) Repérer l'anode et la cathode
 - c) Indiquer le sens de circulation des électrons
 - d) Préciser le rôle du pont salin
 - e) Le sens de circulation des ions dans le pont salin
- 2) Fonctionnement de la pile
 - a) Déterminer la force électromotrice de la pile.
 - b) Calculer le potentiel et les concentrations quand la pile sera usée (on pourra utiliser python pour cette question)
 - c) Calculer la quantité d'électricité totale susceptible d'être débitée par cette pile.



La cathode est l'électrode où sont consommés les cations : le pont salin assure l'électroneutralité en apportant des cations.

Idem à l'anode.

Le pont salin permet de fermer le circuit, d'assurer la neutralité (pas d'effet d'écrantage). Il faut cependant que le pont salin mette en jeu des ions inertes chimiquement (pas de précipitation) et électrochimiquement (pas d'effet oxydant ou réducteur) : une solution de nitrate de potassium ou de chlorure d'ammonium conviennent très bien.

2)A vide, la tension mesurée s'appelle (malheureusement) force électromotrice :

$$\Delta E = E_g - E_d = \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{10^{-1}}{10^{-2}} \right) = 0,03V$$

La pile sera usée, lorsqu'il y aura égalité des potentiels :

$$E_{droite} = E_{gauche}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]_d}{C^0} \right)_{eq} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]_g}{C^0} \right)_{eq}$$

$$[Cu^{2+}]_{d,eq} = \frac{C_{ini,d} V_{ini,d} + \xi_{eq}}{V_{ini,d}}$$

$$[Cu^{2+}]_{g,eq} = \frac{C_{ini,g} V_{ini,g} - \xi_{eq}}{V_{ini,g}}$$

$$\frac{C_{ini,d} V_{ini,d} + \xi_{eq}}{V_{ini,d}} = \frac{C_{ini,g} V_{ini,g} - \xi_{eq}}{V_{ini,g}}$$

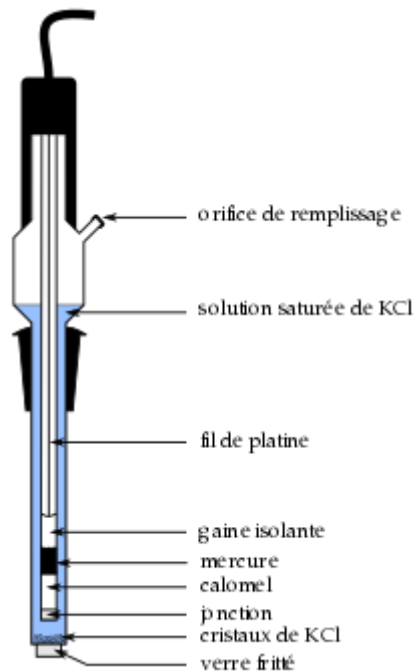
$$\xi_{eq} = 22,5 \times 10^{-4} mol$$

$$\text{Donc } E_{fin} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{C_{ini,d} V_{ini,d} + \xi_{eq}}{V_{ini,d}} \right)_{eq} = 0,30V$$

La charge électrique totale ayant été échangé est $2\xi_{eq}F = 434C$

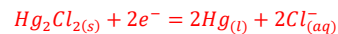
Exercice 3 : Electrode de référence au calomel saturé

L'électrode de référence au dihydrogène est compliquée à obtenir expérimentalement, on lui préfère l'électrode au calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$ saturé (ECS) utilisant le couple $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l), Cl^-_{(aq)}$ et un sel de chlorure de potassium saturé dont le produit de solubilité est pK_s . On donne $\mu_{Hg(l)}^0 = 0$



- 1) Exprimer le potentiel d'électrode en fonction des potentiels standards $\mu_{Cl^-}^0$ et $\mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0$ et de pK_s .
- 2) Montrer qu'il s'agit bien d'une électrode de référence.
- 3) On donne $(2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0) = 28,559 kJ \cdot mol^{-1}$ en déduire le potentiel standard $E_{Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l)}^0$
- 4) On donne le $pK_s(298K) = 18$, déterminer le potentiel de l'électrode.

Il s'agit de la demi-équation Redox suivante :



$$\Delta_r G = -2FE = (2\mu_{Hg(l)}^0 + 2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0) + 2RT \ln\left(\frac{[Cl^-]}{C^0}\right)$$

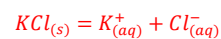
Avec un potentiel standard nul pour les corps condensés pur (ce qui est le cas ici car chaque phase est dissociée) :

$$\Delta_r G = (2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0) + 2RT \ln([Cl^-]) = -2FE$$

$$E = -\frac{(2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0)}{F} - \frac{RT}{F} \ln([Cl^-])$$

$$E = -\frac{(2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0)}{F} - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Cl^-]^2}{C^0^2}\right)$$

Or la concentration en ions chlorure est fixée par la solubilité du sel :



$$K_s = s^2$$

$$E = -\frac{(2\mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Hg_2Cl_{2(s)}}^0)}{F} + 0,03pK_s = Cte(T)$$

On a donc : $E_{Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l)}^0 = -0,296V$

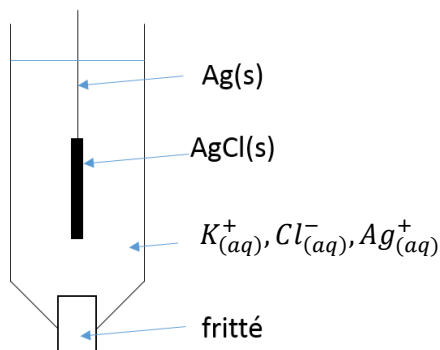
$$E = E_{Hg_2Cl_{2(s)}/Hg(l)}^0 + 0,03pK_s$$

$$E = 0,244V$$

Exercice 4 : Electrode d'argent

L'électrode ECS pose un problème écologique par l'utilisation du mercure. En laboratoire, on lui préfère l'électrode d'argent. Le couple mis en jeu est le couple $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}, Cl^{-}_{(aq)}$. La solution de chlorure d'argent est saturée.

On donne : $\mu_{AgCl(s)}^0 = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mu_{Cl^{-}(aq)}^0 = -131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80 \text{ V}$, $\mu_{Ag(s)}^0 = 0$



- 1) Calculer le produit de solubilité de AgCl
- 2) Justifier qu'il s'agit d'une électrode référence.

La réaction à considérer est :

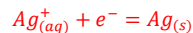


Donc :

$$\Delta_r G = \mu_{Cl^{-}(aq)}^0 - \mu_{AgCl(s)}^0 + RT \ln([Cl^-]) = -FE$$

$$E = \frac{\mu_{AgCl(s)}^0 - \mu_{Cl^{-}(aq)}^0}{F} - 0,06 \log([Cl^-])$$

Mais on peut aussi exprimer le potentiel de la solution avec :



Avec une concentration en ion argent régulée par la présence du précipité :

$$\Delta_r G = -\mu_{Ag^+}^0 - RT \ln([Ag^+]) = -FE$$

Donc :

$$E = \frac{\mu_{Ag^+}^0}{F} + 0,06 \log([Ag^+]) = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log(K_s^{0,5})$$

On a alors :

$$E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log(K_s^{0,5}) = \frac{\mu_{AgCl(s)}^0 - \mu_{Cl^{-}(aq)}^0}{F} - 0,06 \log(K_s^{0,5})$$

$$0,06 \log(K_s) = \frac{\mu_{AgCl(s)}^0 - \mu_{Cl^{-}(aq)}^0}{F} - E_{Ag^+/Ag}^0$$

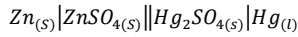
$$pK_s = 9,7$$

Cette électrode propose un potentiel fixe à une température donnée :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log(K_s^{0,5})$$

Exercice 5 : fem et température

La pile de Clark est décrite par les couples suivants :



Le sulfate de zinc est soluble dans l'eau alors que le sulfate de mercure ne l'est pas. $Hg_{(l)}$ est aussi pur dans sa phase.

On a à 25°C : On admettra l'identification entre potentiel chimique standard μ^0 et enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^0$:

Formule	Etat	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		S^0
		$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hg	Liquide	0	0	76,0
Zn	Solide	0	0	41,6
Zn^{2+}	Aqueux	-154	-147	-112
Hg_2SO_4	Solide	-743	-626	201
SO_4^{2-}	Aqueux	-909	-745	20,1

- 1) Etude thermodynamique
 - a) Ecrire les demi-équations électroniques de chaque couple.
 - b) Calculer la différence de potentiels standard ΔE^0 entre les deux couples
- 2) Etude en fonction de la température
 - a) On a les mesures expérimentales suivantes :

Température (°C)	25	27	30	33	35	39
fem (V)	1,420	1,418	1,414	1,411	1,409	1,405

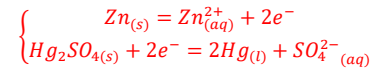
Représenter sur python l'évolution de la fem ΔE^0 en fonction de la température.

- b) Utiliser la librairie polyfit de numpy pour déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de réaction.

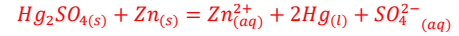
Avec la notation tensiométrique :



On a :



L'équation bilan à étudier est donc :



$$\Delta_r G = -2F\Delta E = \mu_{Zn_{(aq)}^{2+}}^0 + \mu_{SO_4^{2-}{}_{(aq)}}^0 - \mu_{Hg_2SO_4(s)}^0 + RT \ln \left(\frac{[Zn_{(aq)}^{2+}][SO_4^{2-}{}_{(aq)}]}{C^{02}} \right)$$

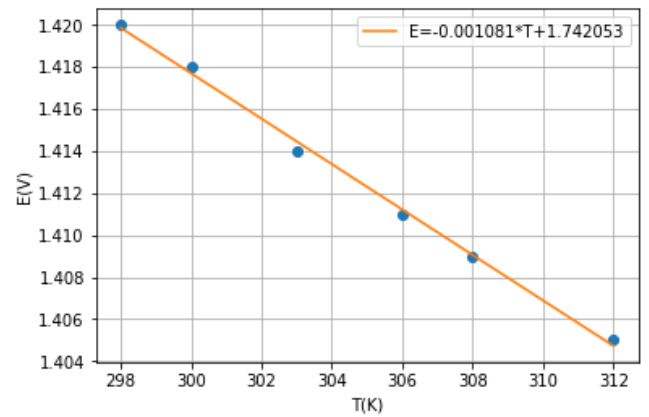
$$\Delta_r G = -2F\Delta E = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$$

Avec :

$$\Delta_r G^0 = \mu_{Zn_{(aq)}^{2+}}^0 + \mu_{SO_4^{2-}{}_{(aq)}}^0 - \mu_{Hg_2SO_4(s)}^0 = -2F\Delta E^0$$

$$\Delta E^0 = -\frac{\mu_{Zn_{(aq)}^{2+}}^0 + \mu_{SO_4^{2-}{}_{(aq)}}^0 - \mu_{Hg_2SO_4(s)}^0}{2F} = 1,38V$$

On observe le comportement suivant :



$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

$$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0 = -nF(aT + b)$$

Donc :

$$\Delta_r H^0 = -nFb - 336 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = nFa = -208 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Résultat que l'on peut comparer aux calculs à partir des grandeurs molaires standard de formation :

$$\Delta_r H^0 = -320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = -182 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$