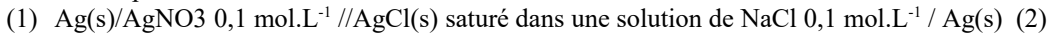


## Exercices oxydo-réduction . Diagrammes E-pH .

### Exercice 1 : pile

On considère la pile

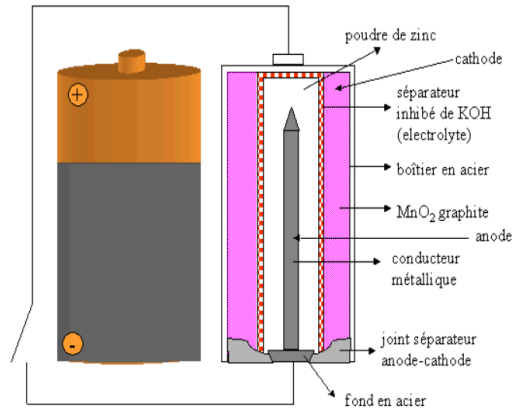


1- Faire le schéma de la pile en précisant la polarité des électrodes .

2- Calculer la fem .

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8\text{V}$      $pK_s(\text{AgCl})=9,8$

### Exercice 2 : pile alcaline



On considère une pile alcaline LR6 dont le schéma est donné ci-dessus .

Les couples en présence sont  $\text{Zn(OH)}_{2(s)} / \text{Zn}_{(s)}$  et  $\text{MnO}_{2(s)} / \text{Mn(OH)}_{2(s)}$ , le milieu est basique .

1- Ecrire l'équation bilan de la pile .

2- La capacité d'une pile LR6 est de 2850 mAh . Déterminer la quantité de zinc consommé durant la durée de vie de la pile .

$M(\text{Zn}) = 65\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice 3: dosage rédox

On considère le dosage des ions fer II par le permanganate de potassium .

On place dans un bécher  $v_1 = 50\ \text{ml}$  d'une solution d'ions fer II de concentration  $c_1$  inconnue , on dose cette solution par le permanganate de potassium de concentration  $c_2$

$= 0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  . Le volume de permanganate ajouté à l'équivalence est  $v_e = 8\ \text{ml}$  .

1- Quelles sont les électrodes utilisées pour suivre ce type de dosage ?

2- Ecrire la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre .

3- Déterminer la concentration en ions fer II dans la solution de départ .

Données :  $E_1^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51\ \text{V}$      $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\ \text{V}$

### Exercice 4: fer et étain

Dans tout l'exercice, on opère en milieu très acide pour n'avoir en solution que des cations solvatés par l'eau.

On désire réaliser une pile à l'aide des deux couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ , les électrodes sont en platine .

La concentration des différents ions est la suivante :

$\text{Fe}^{3+}$  ( $0,2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $\text{Sn}^{2+}$  ( $0,2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .

1- Calculer les potentiels d'électrodes des deux couples en présence .

2- Faire un schéma de la pile en précisant : les polarités, l'anode et la cathode, le sens des électrons et du courant, le sens de parcours des ions dans le pont salin .

3- Calculer sa force électromotrice (tension à vide) à 298 K .

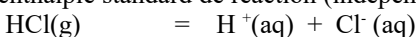
4- Ecrire l'équation bilan de la réaction ainsi que sa constante d'équilibre .

Données à 298 K:

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\ \text{V}$      $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,13\ \text{V}$

### Exercice 5: Mesure d'enthalpie standard de dissolution .

On s'intéresse à l'enthalpie standard de dissolution  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$  dans l'eau du chlorure d'hydrogène  $\text{HCl(g)}$  définie comme l'enthalpie standard de réaction (indépendante de la température) associée à l'équation-bilan:



L'enthalpie standard de dissolution de HCl peut se déduire de la mesure de la force électromotrice (tension à vide) des piles du

type:  $\text{Pt(s)} / \text{H}_2(\text{g}), 1 \text{ bar} / \text{H}^+ \text{aq} + \text{Cl}^- \text{aq} // \text{AgCl(s)} / \text{Ag(s)}$  +

1- Écrire la réaction de pile (avec un coefficient stœchiométrique relatif à  $\text{Ag(s)}$  égal à 1 et relier la force électromotrice standard (tension à vide standard)  $e^\circ$  aux potentiels chimiques standard des constituants (en faisant intervenir  $F$ , constante de FARADAY).

2. À 298 K, on mesure  $e^\circ = 0,222 \text{ V}$ . Par ailleurs, le coefficient de température de la pile est  $\frac{de^\circ}{dT} = -6,00 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ .

En déduire pour la réaction de pile, l'enthalpie standard de réaction associée à 298 K.

3. Calculer l'enthalpie standard de dissolution  $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$  du chlorure d'hydrogène gazeux.

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation:

$\Delta_f H^\circ (\text{AgCl(s)}) = -127,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_f H^\circ (\text{HCl(g)}) = -92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### **Exercice 6:** Dismutation de l'acide nitreux

L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est une espèce instable. Sa transformation conduit à la formation de monoxyde d'azote  $\text{NO(g)}$  et d'ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ .

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces précédentes.
2. Écrire la réaction d'oxydoréduction engagée lors de cette réaction (avec un coefficient stœchiométrique relatif à  $\text{NO}_3^-$  égal à 1).
3. Calculer les potentiels standard  $E^\circ$  des deux couples oxydant-réducteur engagés.
4. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction à 298 K.
5. Pour quelle valeur de la pression partielle en monoxyde d'azote une solution décimolaire d'acide nitreux serait-elle stable en présence d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  (l'acide nitrique est un acide fort, il impose le pH de la solution).

Données à 298 K :

Constante d'acidité :  $\text{p}K_a (\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,35$

$E^\circ (\text{NO}_2^- / \text{NO(g)}) = 1,18 \text{ V}$   $E^\circ (\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}$

### **Exercice 7:** pile de concentration.

On réalise un générateur électrochimique dont chaque compartiment est constitué d'une lame de zinc trempant dans une solution de chlorure de zinc. Les concentrations des solutions sont les suivantes :  
Compartiment 1  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$   
Compartiment 2  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Les deux demi-piles sont reliées entre elles par un pont salin et on branche un multimètre aux bornes de la pile. Le potentiel standard du couple  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  vaut  $-0,763 \text{ V}$  à  $25^\circ \text{C}$  à  $\text{pH} = 0$

- 1- Quelles réactions sont susceptibles de se produire au sein de chaque demi-pile ?
- 2- Déterminer le potentiel d'électrode de chaque demi-pile. En déduire la polarité de chaque électrode, quelle électrode joue le rôle d'anode, de cathode. Calculer la fem de la pile ainsi constituée.
- 3- Schématiser la pile et indiquer le sens de déplacement de toutes les espèces présentes.
- 4- On remplace le compartiment 2 par un nouveau bloc dans lequel une électrode de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc de concentration égale à  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer la nouvelle fem de la pile. Expliciter le principe d'une pile dite de concentration.
- 5- A la fin de la réaction, l'une de des électrodes de zinc a vu sa masse diminuer de  $100 \text{ mg}$ . Calculer la quantité d'électricité correspondant à cette variation de masse.
- 6- Combien de temps cette pile est-elle susceptible de débiter un courant d'intensité égale à  $50 \text{ mA}$  ?  
Masse molaire du zinc :  $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$   $1F = 96500 \text{ C}$ .

### **Exercice 8:**

Le document ci-après représente le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de l'élément mercure à  $25^\circ \text{C}$ . Il est tracé avec les conventions suivantes.

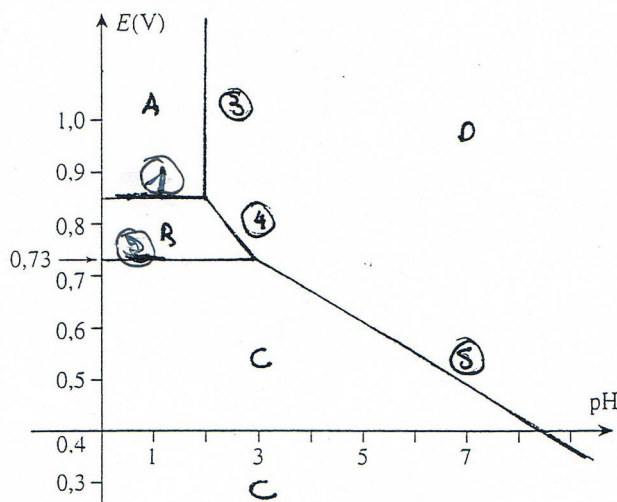
- La concentration totale en atomes de mercure dissout,  $C_{\text{tra}}$ , est égale à  $10 \text{ mmol.l}^{-1}$  en l'absence de phase solide ;
- La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de mercure ;
- En ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : mercure métal  $\text{Hg}$  (liquide pur) ; oxyde de mercure (II)  $\text{HgO}$  (solide pur), ion mercure (II)  $\text{Hg}^{2+}$  (en solution) et ion mercure (I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  (en solution) ;
- En prenant  $(RT/F) \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ .

1- Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit du domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce considérée.

Par la suite, une espèce chimique sera désignée, dans le texte par la lettre de son domaine.

2- Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standard  $E1^\circ$  et  $E2^\circ$  des couples  $\text{Hg(II)} / \text{Hg(I)}$  et  $\text{Hg(I)} / \text{Hg(0)}$ .

- 3- Ecrire l'équation bilan de la réaction  $A \rightarrow D$  et déterminer le produit de solubilité correspondant .
- 4- Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance avec le diagramme .
- 5- Equilibrer l'équation rédox :  $B = C + D$  . Calculer , à l'aide du diagramme , sa constante  $K$  d'équilibre .
- 6- Représenter les droites  $\Delta$  et  $\Delta'$  limitant le domaine de stabilité de l'eau avec les conventions  $p(H_2) = p(O_2) = P^\circ$  .
  - a- Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?
  - b- Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau ?
  - c- Quelles sont les espèces susceptibles d'être oxydées par le dioxygène de l'air ? Ecrire les relations d'oxydation éventuelles à  $pH = 5$  .



**Exercice 9 :Eau de Javel**

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $Na^+(aq) + ClO^-(aq)$ ) et de chlorure de sodium  $NaCl$ . Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté ci-après pour une concentration de tracé ( concentration totale en atomes de chlore dissous )  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  . On s'intéresse ici aux espèces  $ClO^-(aq)$ ,  $HClO(aq)$ ,  $Cl_2(aq)$  et  $Cl^-(aq)$ . La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore dissous .

1. Attribuer les domaines de prédominance numérotés de (1) à (4) aux différentes espèces du chlore.
- 2.Déterminer les potentiels standards des couples :  $Cl_2/Cl^-$   $HClO/Cl_2$  ainsi que le  $pK_a$  de l'acide hypochloreux .
4. Que se passe-t-il au-delà au point A?
3. L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique? Justifier. conclusion sur l'existence de celle-ci.
4. Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide? Conclusion pratique.

