Pour tout le TD on prendra (sauf mention du contraire) :
$F = 96\,485$ C.mol^{-1} (constante de Faraday) et $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06$ V

1

Équilibrer les réactions suivantes en milieu acide. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $ClO_4^- + I^- = HIO + Cl^-$et $PbO_2 + H_2O_2 = O_2 + Pb^{2+}$

2

Équilibrer les réactions suivantes en milieu basique. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $MnO_4^- + I^- = MnO_4^{2-} + IO_3^-$ et $ClO^- + Fe(OH)_2 = Cl^- + Fe(OH)_3$

3 Potentiel de Nernst

Écrire les demi - équations électroniques pour les couples ci-dessous et en déduire les potentiels de Nernst correspondants à 25°C : $HgCl_{2(s)}/Hg_{(\ell)}$; $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$; $ClO^-_{4(aq)}/Cl_{2(g)}$

Révisions diagrammes potentiels - pH

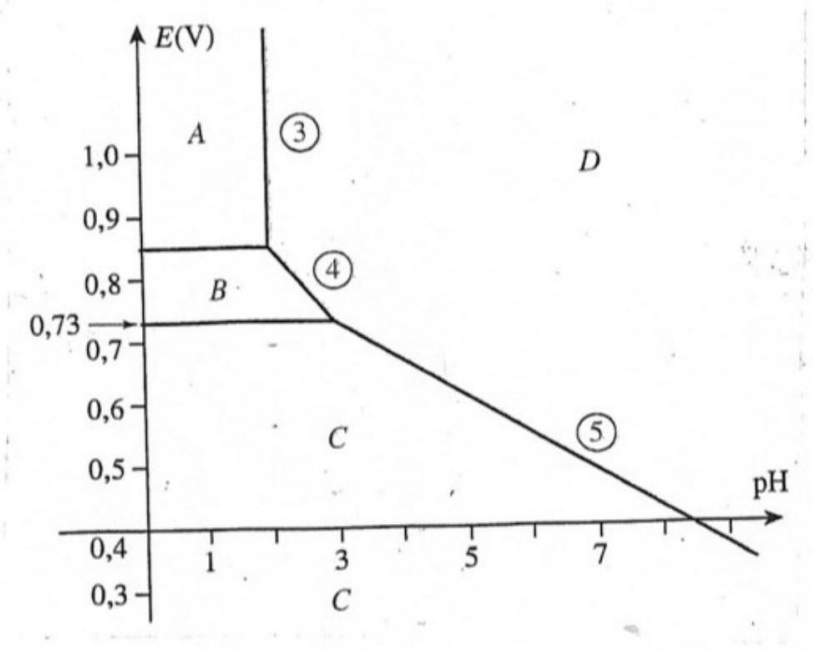
4 Diagramme E - pH du mercure

Le document ci-dessous représente le diagramme E − pH de l'élément mercure à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

— La concentration de tracé est $C_{\text{tra}} = 10\,\text{mmol.L}^{-1}$

— La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atome de mercure.

— En ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : $Hg_{(l)}$ (liquide pur), $HgO_{(s)}$ (oxyde de mercure), $Hg^{2+}_{(aq)}$ et $Hg^{+}_{(aq)}$.



1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D , en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'un domaine d'existence.
2. Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standards E°_1, E°_2 et E°_3 des couples Hg^{2+}/Hg^+, $HgO_{(s)}/Hg_{(l)}$ et $HgO_{(s)}/Hg^+$?
3. Déterminer l'équation - bilan de la réaction A → D et déterminer le produit de solubilité correspondant.
4. Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance sur le diagramme.
5. On donne $E^\circ\,(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V et $E^\circ\left(H_3O^+/H_{2(g)}\right) = 0$ V. Représenter les deux droites limitant le domaine de stabilité de

l'eau. Le mercure est-il stable en solution aqueuse ?

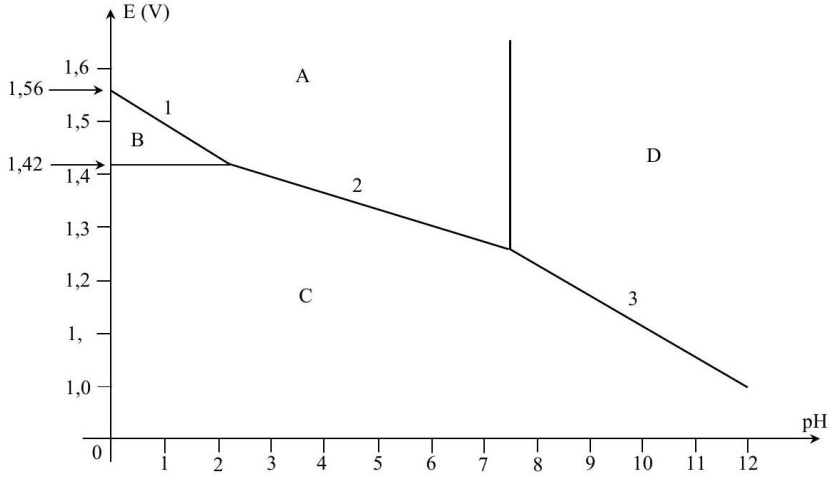
5 Diagramme E - pH du chlore

Le document ci - dessous représente le diagramme potentiel - pH de l'élément chlore à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

— La concentration totale en atomes de chlore dans la phase aqueuse est $C_{tra} = 0{,}10$ mol.L^{-1} ;

— La frontièe entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de chlore ;

— en ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes, toutes dissoutes : Cl_2, acide hypochloreux HClO , ion hypochlorite ClO^-et ion chlorure Cl^- ;



1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D ; préciser le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans chacun d'entre eux.
2. Déterminer à l'aide du diagramme le potentiel standard E_1° du couple A/B.
3. Écrire l'équation - bilan de la réaction A → D et déterminer la constante d'équilibre correspondante (on équilibrera l'équation avec des H_3O^+).
4. Quelles est la pente du segment 2 ? Vérifier la concordance sur le diagramme.
5. Tracer sur ce diagramme les deux droites délimitant le domaine de stabilité de l'eau. Le chlore Cl_2 est - il stable dans une solution aqueuse ? Quelle est la seule espèce contenant l'élément Cl qui peut exister de manière stable en solution aqueuse ?

6 Couplage entre oxydoréduction et acidobasicité

Considérons le couple acide - base HClO/ClO^-(acide hypochloreux et ion chlorate) dont le pK_A est égal à 7,5 (à 25°C), ainsi que le couple rédox ClO^-/Cl^-. On donne : $E^\circ\left(HClO/Cl^-\right) = 1{,}50$ V (à 25°C). En déduire le potentiel standard du couple ClO^-/Cl^-.

7 Réactions en solution aqueuse

1. À une solution de chlorure de cadmium à $C = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, on ajoute un excès de fer solide réduit en poudre. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit, déterminer sa constante d'équilibre, ainsi que la composition de la solution à l'équilibre chimique. On donne à 25°C :

$$E^\circ\left(Fe^{2+}/Fe_{(s)}\right) = -0{,}44 \text{ V} \; ; \; E^\circ\left(Cd^{2+}/Cd_{(s)}\right) = -0{,}40 \text{ V}$$

2. On mélange 10 mL de solution de sulfate de manganèse (Mn^{2+} ; SO_4^{2-}) et 10 mL de solution de permanganate de potassium $\left(K^+; MnO_4^-\right)$, toutes les deux à $C = 0{,}1$ mol.L^{-1}. Déterminer la composition finale de la solution et la masse de solide formé à pH = 0. Masse molaire de $MnO_{2(s)}$: M = 86,9 g.mol^{-1}.

Données à 25°C :

$E^\circ\left(MnO_4^-/MnO_{2(s)}\right) = 1{,}70$ V ; $E^\circ\left(MnO_{2(s)}/Mn^{2+}\right) = 1{,}23$ V

3. Un excès de cuivre est ajouté à une solution de Cu^{2+} à 0,01 mol. L^{-1} On donne à 25°C :

   $E^\circ\left(Cu^+/Cu_{(s)}\right) = 0{,}520$ V et $E^\circ\left(Cu^{2+}/Cu_{(s)}\right) = 0{,}345$ V

Déterminer l'équation - bilan de la réaction se produisant et calculer la concentration en ions Cu^+ à l'équilibre chimique.

8 Fonctionnement d'une pile

On considère la cellule :

$$(1)\ Ag_{(s)} \mid Ag^+\ (C) \parallel Zn^{2+}\ (C') \mid Zn_{(s)}\ (2)$$

avec $C = 0{,}18$ mol.L^{-1} et $C' = 0{,}30$ mol.L^{-1}, les deux compartiments ayant le même volume $V = 50$ mL.

1. Déterminer la force électromotrice e de cette cellule ainsi que l'équations-bilan de fonctionnement de celle-ci lorsqu'elle débite un courant i à travers une résistance R.
2. Quelle est la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus ? Quelle quantité d'électricité a traversé la résistance R reliant les deux pôles de la pile ?

À 25°C : $E^\circ\left(Zn^{2+}/Zn_{(s)}\right) = -0{,}76$ V ; $E^\circ\left(Ag^+/Ag_{(s)}\right) = 0{,}80$ V.

9 Mesure d'enthalpie standard de dissolution

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

$$HCl_{(g)} + H_2O_{(\ell)} = H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Cette enthalpie de dissolution peut se déduire de la mesure de la force électromotrice de la cellule ci-dessous :

$$\ominus\, Pt_{(s)} \mid H_{2(g)}, P = 1\text{ bar} \ \left|H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\right| \ AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)} \oplus$$

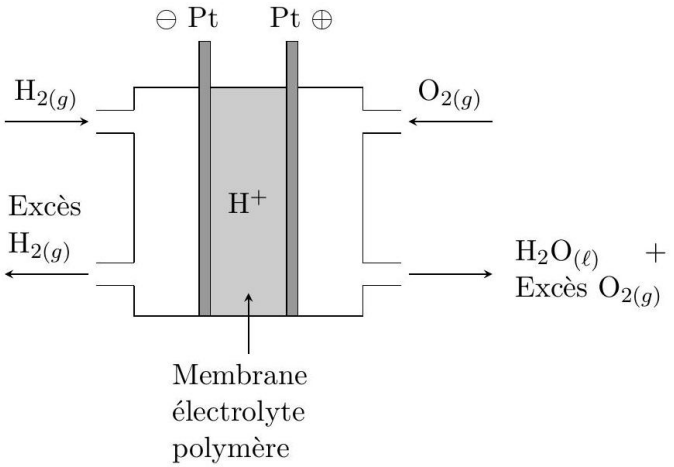
Données : Enthalpies standard de formations à 298 K :

Espèces	$AgCl_{(s)}$	$HCl_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ\left(kJ.mol^{-1}\right)$	$-127{,}1$	$-92{,}3$

1. Écrire la réaction naturelle de la pile avec un cœfficient stœchiométrique de $Ag_{(s)}$ égal à 1 .
2. À 298 K on mesure la force électromotrice standard $e^\circ = 0{,}222$ V. Par ailleurs, le coefficient de température de la pile est $\frac{de^\circ}{dT} = -6{,}00 \cdot 10^{-4}$ V $\cdot$ K^{-1}. En déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction précédente.
3. Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_{diss}H^\circ$ du chlorure d'hydrogène gazeux.

10 Pile à combustible

Une pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platine poreuses séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons $\left(H^+\right)$. L'une des électrodes est en contact avec un courant d'hydrogène gazeux $H_{2(g)}$ à la pression $P^\circ = 1$ bar tandis que l'autre électrode est en contact avec un courant de di-oxygène gazeux $O_{2(g)}$ à la même pression P°.



Données à 25°C :

Espèces	$H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ \left(\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$			− 285,3
$S_m^\circ \left(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right)$	130,6	205,0	69,9

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Écrire l'équation-bilan de fonctionnement de la pile lorsque celleci débite du courant (comportement générateur) en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour H_2O. Déterminer son enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température.
2. Déterminer la force électromotrice e de cette pile en fonction de la température T.
3. Le potentiel standard du couple $H^+/H_{2(g)}$ est $E^\circ = 0$ V. En déduire la valeur numérique du potentiel standard du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$ en fonction de T. Application numérique : le calculer à 25°C.
4. On considèe une évolution monotherme et monobare de la pile et on suppose que $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$ à chaque instant.

a) Montrer que, pour un avancement ξ de la réaction, le travail électrique échangé vérifie l'inégalité : $|W_{\text{él}}| \leqslant |\Delta_r G^\circ(T)|\,\xi$. Dans quelles conditions a-t-on l'égalité ? Par la suite, on note $|W_{\text{él}}|_{\max}$ le travail maximum échangé.

b) Lorsque la réaction du 1. est effectuée en mélangeant directement les réactifs (sans pile), on note Q_P la chaleur échangée pour ce même avancement.

On appelle alors efficacité théorique de la pile le rapport :

$$\eta = \frac{|W_{\text{él}}|_{\max}}{|Q_P|}$$

Déterminer η en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$. Application numérique : calculer η à 25°C.