

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

1

Équilibrer les réactions suivantes en milieu acide. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $\text{ClO}_4^- + \text{I}^- = \text{HIO} + \text{Cl}^-$ et $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{Pb}^{2+}$

2

Équilibrer les réactions suivantes en milieu basique. Calculer dans chaque cas les nombres d'oxydation : $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- = \text{MnO}_4^{2-} + \text{IO}_3^-$ et $\text{ClO}^- + \text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Cl}^- + \text{Fe}(\text{OH})_3$

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 : $\text{HgCl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$; $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$; $\text{ClO}_{4(aq)}^-/\text{Cl}_{2(g)}$

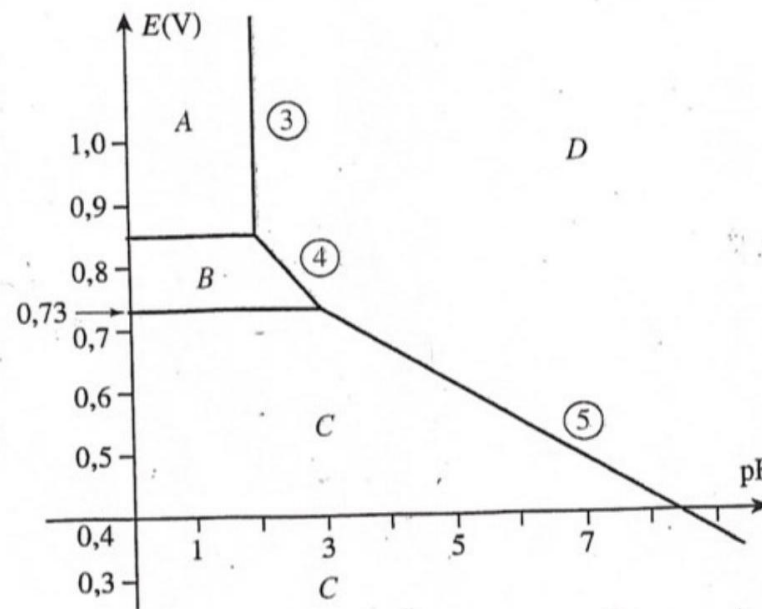
Révisions diagrammes potentiels - pH

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 : $\text{Hg}_{(l)}$ (liquide pur), $\text{HgO}_{(s)}$ (oxyde de mercure), $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Hg}_{(aq)}^+$.



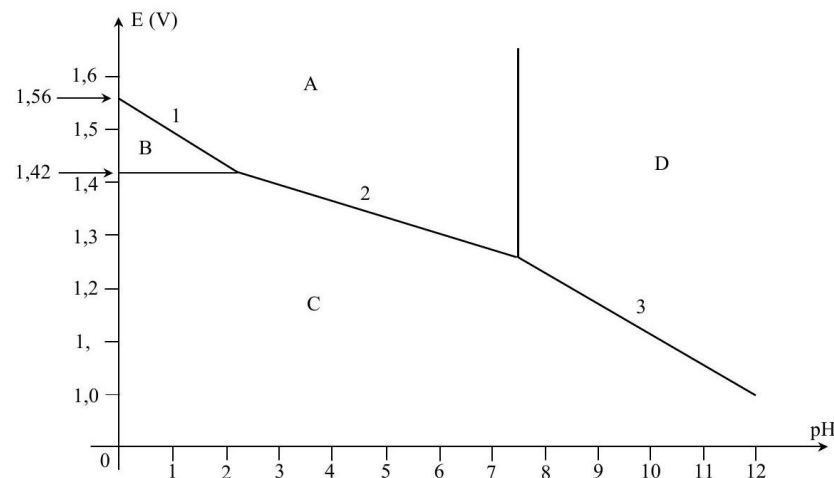
1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D , en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'un domaine d'existence.
2. Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standards E_1^0 et E_2^0 des couples $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}/\text{Hg}_{(aq)}^+$ et $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ et $\text{Hg}^+/\text{HgO}_{(s)}$?
3. Déterminer 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 sur le diagramme.
5. On donne $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$. 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 $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
- La frontière 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 $\text{A} \rightarrow \text{D}$ 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 acidobasité

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 : $E^\circ (\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V}$ (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 $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 :

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

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 (K^+ ; MnO_4^-), toutes les deux à $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution et la masse de solide formé à $\text{pH} = 0$. Masse molaire de $\text{MnO}_{2(s)}$: $M = 86,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

Données à 25°C :

$$E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_{2(s)}) = 1,70 \text{ V} ; E^\circ (\text{MnO}_{2(s)} / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

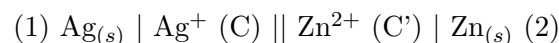
3. Un excès de cuivre est ajouté à une solution de Cu^{2+} à 0,01 mol.
L⁻¹ On donne à 25°C :

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

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 :



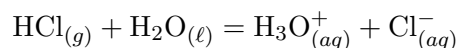
avec $\text{C} = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{C}' = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, les deux compartiments ayant le même volume $V = 50 \text{ mL}$.

- 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 .
- 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 ?

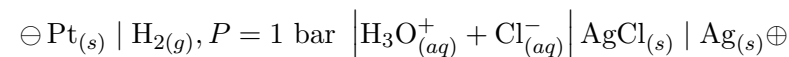
À 25°C : $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$.

9 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 gazeux $\text{HCl}_{(g)}$, définie comme l'enthalpie standard de réaction (supposée indépendante de la température) associée à l'équation-bilan :



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



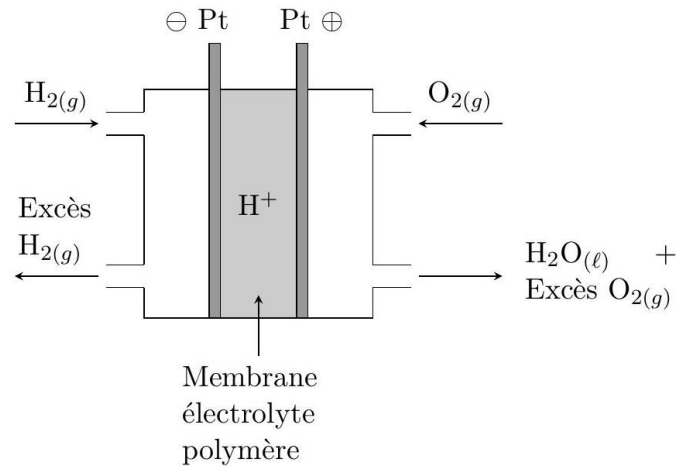
Données : Enthalpies standard de formations à 298 K :

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

- Écrire la réaction naturelle de la pile avec un coefficient stœchiométrique de $\text{Ag}_{(s)}$ égal à 1 .
- À 298 K on mesure la force électromotrice standard $e^\circ = 0,222 \text{ V}$. Par ailleurs, le coefficient de température de la pile est $\frac{de^\circ}{dT} = -6,00 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$. En déduire l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction précédente.
- Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ 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 (H^+). L'une des électrodes est en contact avec un courant d'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$ à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ tandis que l'autre électrode est en contact avec un courant de di-oxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ à la même pression P° .



Données à 25°C :

Espèces	H _{2(g)}	O _{2(g)}	H ₂ O _(ℓ)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)			- 285,3
S_m° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	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 celle-ci débite du courant (comportement générateur) en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour H₂O. 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)}/H₂O_(ℓ) en fonction de T . Application numérique : le calculer à 25°C.
4. On considère 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 : $|W_{\text{él}}| \leq |\Delta_r G^\circ(T)| \xi$. Dans quelles conditions a-t-on l'égalité ? Par la suite, on note $|W_{\text{él}}|_{\text{max}}$ 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 :

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

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