

**On prendra**  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060V$  .**Toutes les données numériques sont données pour  $T = 25^\circ C$ .**

**Ex 1 :** classer les composés suivants sur une échelle de nombre d'oxydation croissant de l'élément considéré :

- élément chlore :  $Cl_2$ ;  $ClO^-$  (ion hypochlorite);  $HClO_4$  (acide perchlorique);  $Cl^-$  (ion chlorure);  $ClO_4^-$  (ion perchlorate);  $HClO$  (acide hypochloreux).
- élément chrome :  $Cr^{3+}$  (ion chrome III);  $CrO_3$  (oxyde chromique);  $CrO_4^{2-}$  ion chromate;  $Cr$ ;  $Cr_2O_7^{2-}$  ion dichromate.
- élément soufre :  $S_8$ ;  $H_2S$ ;  $SO_3$ ;  $SO_2$ ;  $S_2O_3^{2-}$  (ion thiosulfate);  $S_4O_6^{2-}$  ion tétrathionate;  $SO_4^{2-}$  (ion sulfate);  $SO_3^{2-}$  (ion sulfite)

**Ex 2:** Pour les couples suivants, écrire la demi équation d'échange électronique (associée à l'écriture de la relation de Nernst) ; vérifiez le nombre d'électrons échangés en calculant les nombres d'oxydation ; calculer numériquement le potentiel d'électrode avec les conditions spécifiées.

- couple  $Ag^+/Ag$  où  $Ag^+$  appartient à une solution de nitrate d'argent à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- couple  $AgCl/Ag$  (précipité  $AgCl$ , dans une solution renfermant  $Cl^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- couple  $H^+/H_2$  (électrode de platine) , dans une solution d'acide chlorhydrique à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , avec  $p_{H_2} = 1,2 \text{ bar}$ .
- couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  (électrode de platine) dans une solution à  $pH = 1$  renfermant  $MnO_4^-$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $Mn^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (électrode de platine) dans une solution renfermant  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ion fer III et  $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions fer II.
- couple  $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ (électrode de platine) dans une solution à  $pH=5,0$  renfermant  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions fer II.
- couple  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  (électrode de platine) dans une solution de  $pH = 1$  renfermant  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $Cr_2O_7^{2-}$  et  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $Cr^{3+}$ .

Données :  $E^\circ (Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^\circ (AgCl/Ag) = 0,20 \text{ V}$ ;  $E^\circ (H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ ;  $E^\circ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$   $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^\circ (Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1,01 \text{ V}$ ;  $E^\circ (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,23 \text{ V}$ .

**Ex 3 :** 1) Déterminer le potentiel rédox standard du couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ , connaissant :  $E^\circ_1 (MnO_4^-/MnO_2(s)) = 1,69 \text{ V}$ ;  $E^\circ_2 (MnO_2(s)/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}$ .

2) Ecrire l'équation de la seule réaction de dismutation possible, on considèrera qu'elle se passe en milieu acide. Calculer sa constante d'équilibre, conclure.

3) On part d'un excès de  $MnO_2$  dans un milieu tamponné à  $pH=2$ , donner la composition molaire en  $Mn^{2+}$  et en  $MnO_4^-$  à l'équilibre.

**Ex 4 : calcul de  $E^\circ$**

Calculer le potentiel standard du couple  $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$  à l'aide des données

**Données :**

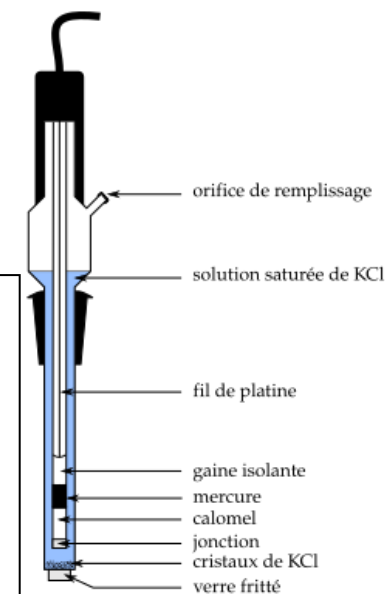
$E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77 \text{ V}$  ;  $pK_{s1} (Fe(OH)_3) = 38.0$ ;  
 $pK_{s2} (Fe(OH)_2) = 15.1$

**Ex 5 : potentiel d'une électrode ECS**

Document

L'électrode au calomel saturée (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $Hg_2Cl_2(s)$  lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée 1. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure.

Elle est symbolisée par  $Hg | Hg_2Cl_2(s) | \text{solution KCl saturée}$



Montrer que le potentiel de l'ECS ne dépend que de la température. Calculer son potentiel à  $298 \text{ K}$ .

**Données à  $298K$  :**  $E^\circ (Hg_2Cl_2/Hg) = 0.28 \text{ V}$ ;  $pK_s (KCl) = -1.32$

Rmq : son potentiel étant fixe à une T donnée, elle sert alors d'électrode de référence.

**Exercice 6 : Pile**

On suppose que l'on se place en milieu très acide (pour éviter la formation de précipités).

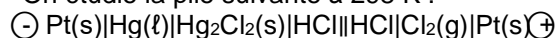
1. Écrire la réaction d'oxydoréduction ayant lieu entre les ions  $\text{Sn}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  avec un coefficient stœchiométrique relatif à  $\text{Sn}^{4+}$  de 1.
  2. Calculer numériquement la constante standard de réaction  $K^\circ$  à 298 K.
- On mélange dans un bécher les espèces suivantes à 298 K :  $\text{Fe}^{3+}$  (0,2 mol.L<sup>-1</sup>),  $\text{Fe}^{2+}$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>),  $\text{Sn}^{4+}$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>),  $\text{Sn}^{2+}$  (0,2 mol.L<sup>-1</sup>).
3. Évaluer la concentration en chacun de ces ions lorsque l'équilibre est atteint.

On réalise une pile à l'aide des deux couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  aux concentrations initiales de la question précédente. Les électrodes sont en platine.

4. Donner l'écriture conventionnelle de la pile. Expliquer le principe de fonctionnement de cette pile en précisant les polarités, le sens de déplacement des e<sup>-</sup> et le sens de déplacement des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  du pont salin.
  5. Calculer la force électromotrice initiale de cette pile à 298 K.
  6. Quels sont les phénomènes observés aux électrodes lorsque la pile débite dans un circuit purement résistant ?
  7. Déterminer la composition des solutions lorsque la pile cesse de débiter et le potentiel de chaque électrode.
  8. Déterminer sa durée maximale de fonctionnement si elle débite un courant d'intensité constante de 150 mA.
- Données à 298 K :  $E^\circ_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ,  $E^\circ_2(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,13 \text{ V}$

**Ex 7 : thermodynamique des piles**

On étudie la pile suivante à 298 K :

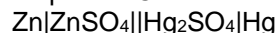


On mesure la force électromotrice standard  $e^\circ = 1,09 \text{ V}$  à 298K. Le coefficient de température de la pile est  $\frac{de^\circ}{dT} = -9,45 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ .

1. Écrire la réaction de la pile avec un coefficient stœchiométrique relatif à  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  de 1.
2. Calculer l'entropie molaire standard de réaction associée à la réaction de la pile.
3. Calculer l'enthalpie standard de formation du chlorure mercureux  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  (dit aussi calomel).

**Ex 8 :**

La pile de Clark est schématisée selon l'écriture suivante :



Le sulfate de zinc est soluble dans l'eau contrairement au sulfate de mercure.

Données à 298 K

	Hg(l)	Zn(s)	Zn <sup>2+</sup> (aq)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)
$\mu^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	0	-147	-745	-626

F = 96500 C

1) Ecrire les demi-équations de chaque couple et calculer les potentiels standard associés à 25°C.

On rappelle que par convention  $\mu^\circ(e^-) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

2) En déduire le bilan de la réaction de fonctionnement, puis la fem° standard de la pile à 25°C.

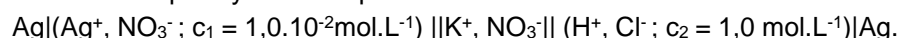
3) On étudie les variations de fem standard en fonction de la température. On trouve les résultats suivants :

T (°C)	25	27	30	33	35	39
Fem° (V)	1.375	1.374	1.371	1.368	1.366	1.362

Déterminer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction de fonctionnement.

**Ex 9 : Pile de concentration et produit de solubilité de AgCl :**

On réalise la pile symbolisée par l'écriture suivante :



Dans la demi cellule de droite, on peut rajouter une goutte de solution de nitrate d'argent de telle sorte que le précipité de chlorure d'argent soit visible.

On mesure la valeur absolue de la f.e.m. de la pile :  $|e| = 0,48 \text{ V}$

1. Donner la polarité de la pile, le sens de circulation des e<sup>-</sup> et du courant. En déduire chaque ½ équation qui se passe à chaque électrode.
2. En notant  $K_s$  le produit de solubilité de AgCl, exprimer la f.é.m. de la pile en fonction de pKs,  $c_1$  et  $c_2$ .
3. En déduire la valeur de pKs.

**Ex 10 : complexe du cuivre avec l'ammoniac :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^+$ .**

1. recherche de la valeur de n : On réalise la pile suivante :

- Cellule de gauche: plaque de cuivre plongeant dans une solution obtenue en mélangeant 20 mL de solution de nitrate de cuivre à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 20 mL de solution d'ammoniac à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Cellule de droite : plaque de cuivre plongeant dans une solution obtenue en mélangeant 20 mL de solution de nitrate de cuivre à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 20 mL de solution d'ammoniac à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On relie les deux cellules par un pont salin au nitrate de potassium, et on mesure la différence de potentiel entre les deux cellules. On trouve  $e = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ V}$ .

Déduire du résultat la valeur de n, en faisant des hypothèses que l'on explicitera quant à la composition des solutions dans les cellules.

2. recherche de la valeur de  $\beta_p$  (constante globale de formation du complexe).

On reprend la même expérience en mettant dans la cellule de gauche 20 mL d'eau distillée à la place de la solution d'ammoniac. On mesure  $e = -0,36 \text{ V}$ . Déduire de ce résultat la valeur de la constante globale de formation du complexe.

**Ex 11 : dosage potentiométrique**

1) choix des électrodes : donner les électrodes parmi Pt, Ag, Fe, Cu, Zn, ECS pour doser :

a)  $\text{Ag}^+$  par  $\text{Cl}^-$

b)  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide (couples  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  et  $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ )

2) On dose  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{MnO}_4^-$  à  $C = 0,010 \text{ mol/L}$ , le pH étant maintenu à 1 mol/L. La courbe de titrage est donnée ci-après. On donne  $E_{\text{ref}} = 0,24 \text{ V}$

a) Déterminer la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ .

b) Déterminer l'équation  $\Delta E = f(x)$  avec  $x = V/V_{\text{eq}}$  pour  $V < V_{\text{eq}}$  en déduire à l'aide d'un point particulier un potentiel standard

c) Déterminer l'équation  $\Delta E = f(x)$  avec  $x = V/V_{\text{eq}}$  pour  $V > V_{\text{eq}}$  en déduire à l'aide d'un point particulier un potentiel standard

d) Démontrer que  $\Delta E = \frac{5 \times E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{6} - E_{\text{ref}}$  à  $V = V_{\text{eq}}$ . Vérifier la concordance par une lecture graphique.

