

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

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

1. élément chlore : Cl_2 ; ClO^- (ion hypochlorite); HClO_4 (acide perchlorique); Cl^- (ion chlorure); ClO_4^- (ion perchlorate); HClO (acide hypochloreux).
2. élément chrome : Cr^{3+} (ion chrome III); CrO_3 (oxyde chromique); CrO_4^{2-} ion chromate; Cr ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion dichromate.
3. élément soufre : S_8 ; H_2S ; SO_3 ; SO_2 ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ion thiosulfate); $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 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.

1. couple Ag^+/Ag où Ag^+ appartient à une solution de nitrate d'argent à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. couple AgCl/Ag (précipité AgCl , dans une solution renfermant Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).
3. couple H^+/H_2 (électrode de platine) , dans une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, avec $p_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ bar}$.
4. couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (électrode de platine) dans une solution à $\text{pH} = 1$ renfermant MnO_4^- à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et Mn^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
5. couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (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.
6. couple $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ (électrode de platine) dans une solution à $\text{pH}=5,0$ renfermant $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions fer II.
7. couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (électrode de platine) dans une solution de $\text{pH} = 1$ renfermant $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cr^{3+} .

Données : $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,20 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}) = 1,01 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,23 \text{ V}$.

Ex 3 : 1) Déterminer le potentiel rédox standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, connaissant : $E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}) = 1,69 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.

2) Ecrire l'équation de la seule réaction de dismutation possible, on considérera 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 $\text{pH}=2$, donner la composition molaire en Mn^{2+} et en MnO_4^- à l'équilibre.

Ex 4 : calcul de E°

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

Données :

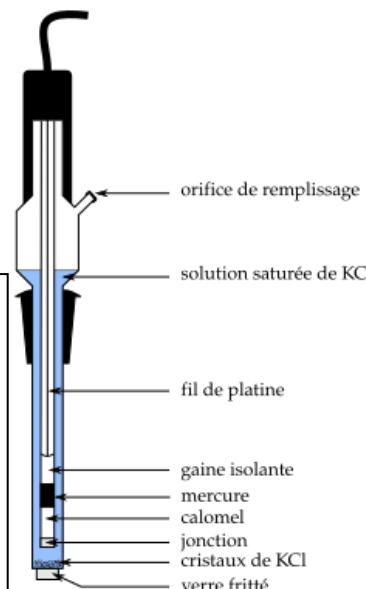
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$; $pK_{s1}(\text{Fe(OH)}_3) = 38.0$; $pK_{s2}(\text{Fe(OH)}_2) = 15.1$

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 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure.

Elle est symbolisée par $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{solution KCl saturée}$



Montrer que le potentiel de l'ECS ne dépend que de la température. Calculer son potentiel à 298 K .

Données à 298K : $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.28 \text{ V}$; $pK_s(\text{KCl}) = -1.32$

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

Ex 6 : pile 1

Une pile est constituée par les 2 demi-piles suivantes :

- 1 lame de plomb dans une solution à 0.100 mol.L^{-1} de nitrate de plomb
- 1 lame d'argent dans une solution à 0.050 mol.L^{-1} de nitrate d'argent

1. Calculer le potentiel de chaque électrode

2. Faire un schéma où seront indiqués les polarités de chaque électrode, le sens de circulation du courant et des électrons et des porteurs de charge dans le pont salin constitué de NH_4NO_3 .

3. Ecrire les demi-équations relatives à chaque électrode et l'équation globale de fonctionnement. Calculer la constante d'équilibre associée.

4. Calculer la fem.

Données : à 298K

Couple	Ag^+/Ag	Pb^{2+}/Pb
$E^\circ (\text{V})$	0.80	-0.13

Ex 7 : pile 2

Beaucoup d'appareils portables embarqués fonctionnent avec des piles au lithium. Elles peuvent être de forme bouton ou cylindriques. Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici.

Une des électrodes est constituée de lithium $\text{Li}(\text{s})$, en présence d'ions Li^+ à la concentration de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. L'autre électrode est une électrode liquide au chlorure de thionyle $\text{SOCl}_2(\text{l})$ qui joue en même temps le rôle d'électrolyte. Le chlorure de thionyle est transformé en soufre $\text{S}(\text{s})$, dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{g})$ et en ions chlorure Cl^- . Le potentiel d'oxydoréduction de l'électrode liquide vaut $0,65 \text{ V}$.

Données : $E^\circ(\text{Li}^+ / \text{Li}(\text{s})) = -3,03 \text{ V}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $M(\text{Li}) = 3,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Caractériser le fonctionnement de cette pile au lithium : réactions aux électrodes, nom et polarité des électrodes, bilan global, fem.

2. Sur l'étiquette d'une pile du commerce on lit : Pile AA ; $3,6 \text{ V}$; $2,6 \text{ A.h}$.

a) Quelle donnée nous renseigne sur la capacité de la pile ? Donner sa valeur en Coulomb.

b) Quelle masse minimale m de lithium (considère comme le réactif limitant) contient cette pile ?

Ex 8 : pile 3 Etude de la pile au méthanol (à 25°C)

À une électrode, le méthanol est transformé en CO_2 , à l'autre, $\text{O}_2(\text{g})$ est réduit en eau.

1) Identifier les électrodes (anode ou cathode), écrire les équations des demi-réactions redox.

En déduire l'équation bilan de fonctionnement de la pile.

2) Déterminer la valeur de la fem standard de la pile à 298K et la valeur du potentiel standard du couple $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}$ à 298K à l'aide des informations suivantes :

Pour la combustion du méthanol ($\nu = -1$) : $\Delta_{\text{comb}}\text{H}^\circ = -725,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $F = 96484 \text{ C.mol}^{-1}$.

Pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$.

Espèce	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	CH_3OH
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	213.4	204.8	69.8	126.6

Ex 9 : pile 4

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

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$

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

Données à 298 K

	$\text{Hg}(\text{l})$	$\text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$
$\mu^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-147	-745	-626

$F = 96500 \text{ C}$

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

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

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 :

$T (\text{ }^\circ\text{C})$	25	27	30	33	35	39
$\text{fem}^\circ (\text{V})$	1.375	1.374	1.371	1.368	1.366	1.362

Déterminer $\Delta\text{f}H^\circ$ et $\Delta\text{f}S^\circ$ de la réaction de fonctionnement.

Ex 10 : Pile de concentration et produit de solubilité de AgCl :

On réalise la pile symbolisée par l'écriture suivante :

$\text{Ag}|\text{Ag}^+, \text{NO}_3^- ; c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}||\text{K}^+, \text{NO}_3^-||(\text{H}^+, \text{Cl}^- ; c_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Ag}$.

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 : $|\text{e}| = 0,48 \text{ V}$

1. Donner la polarité de la pile, le sens de circulation des e^- et du courant.

En déduire chaque $\frac{1}{2}$ équation qui se passe à chaque électrode.

2. En notant K_s le produit de solubilité de AgCl , exprimer la f.e.m. de la pile en fonction de pK_s , c_1 et c_2 .
3. En déduire la valeur de pK_s .

Ex 11 : 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 $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ et 20 mL de solution d'ammoniac à 4 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 $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ et 20 mL de solution d'ammoniac à 2 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 $e = 3,6 \cdot 10^{-2}$ 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 β_n (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 $e = -0,36$ V. Déduire de ce résultat la valeur de la constante globale de formation du complexe.

Ex 12 : dosage potentiométrique

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

- a) Ag^+ par Cl^-
- b) Fe^{2+} par MnO_4^- en milieu acide (couples $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ et $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$)
- 2) On dose $V_0=10$ mL d'une solution de Fe^{2+} par MnO_4^- à $C=0,010$ mol/L, le pH étant maintenu à 1 mol/L. La courbe de titrage est donnée ci-après. On donne $E_{\text{ref}} = 0,24$ V

- a) Déterminer la concentration en 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.

