

## TD SA4 – Etude des réactions d’oxydo-réduction

$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$	$E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,90 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_{2(\text{s})}/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,545 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,621 \text{ V}$	$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,44 \text{ V}$
$E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,43 \text{ V}$	$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70 \text{ V}$	$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1,48 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,42 \text{ V}$	$E^\circ(\text{HIO}/\text{I}^-) = 0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,5 \text{ V}$
$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_3) = -0,12 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$	$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
$E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}) = 0,0977 \text{ V}$	$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,835 \text{ V}$	$E^\circ(\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}) = 1,65 \text{ V}$
$E^\circ(\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,05 \text{ V}$	$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$	$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$
$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$	$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(\text{aq})}) = 1,19 \text{ V}$	$E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$
$E^\circ(\text{CO}_3^{2-}/\text{C}) = 0,21 \text{ V}$	$E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,25 \text{ V}$	
$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,26 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$	
$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$	

### Données :

- Nombre d’Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Application directe du cours

### Exercice 1: Méthodes de base



- 1) Déterminer les degrés d’oxydation de l’azote dans les composés suivants :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ .

**$\text{NH}_3$**  : N : -III, H : +I  
 **$\text{NH}_4^+$**  : N : -III, H : +I  
 **$\text{N}_2$**  : N : 0  
 **$\text{NO}$**  : N : +II, O : -II  
 **$\text{NO}_2$**  : N : +IV, O : -II  
 **$\text{HNO}_2$**  : N : +III, H : +I, O : -II  
 **$\text{HNO}_3$**  : N : +V, H : +I, O : -II

- 2) Quel est le degré d’oxydation de l’oxygène dans le dioxygène ? Dans l’eau ? Dans un alcool ? Dans le peroxyde d’hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?

Le degré de l’oxygène est respectivement 0, -II, -II et -I.

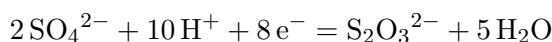
- 3) Déterminer le degré d’oxydation de l’aluminium dans  $\text{AlH}_4^-$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

**$\text{AlH}_4^-$**  : Attention, on voit qu’il doit nécessairement avoir des liaisons Al-H. Donc on ne peut pas supposer que le degré d’oxydation de l’hydrogène vaut +I. Dans le cas d’hydrures métalliques (liaison Métal-H), l’hydrogène est au degré -I. L’aluminium est alors au degré +III d’après le calcul.  
 **$\text{Al}(\text{OH})_4^-$**  : Ici pas de piège, les H sont liés aux oxygènes. Donc le degré d’oxydation des hydrogènes est +I, celui des oxygènes est -II. On a donc d’après le calcul l’aluminium au degré

d'oxydation +III.

- 4) Qui de  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est l'oxydant ?

1ere possibilité : équilibrer la demi-équation

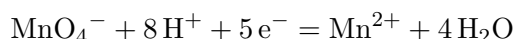


L'oxydant est celui du côté des électrons. Il s'agit de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

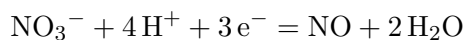
2e possibilité : calcul du degré d'oxydation du soufre dans les deux espèces. Pour  $\text{SO}_4^{2-}$  : +VI ; pour  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : +II. C'est donc bien  $\text{SO}_4^{2-}$  l'oxydant car son degré d'oxydation est le plus élevé.

- 5) Ecrire les demi-équations associées aux couples suivants :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ .

On a :



Et :



- 6) Ecrire les formules de Nernst associées aux couples précédents.

On peut écrire :

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^o + \frac{0.06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [8\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E = E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^o + \frac{0.06}{3} \log \left( \frac{[\text{NO}_3^-] \times [8\text{H}^+]^4}{[\text{NO}]} \right)$$

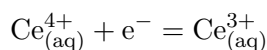
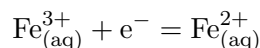
## Exercice 2: Ecriture de réactions



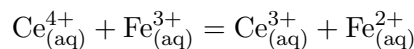
Ecrire les réactions chimiques suivantes et calculer leur constante de réaction.

- 1) Oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les ions  $\text{Ce}^{4+}$ .

On commence par écrire les deux demi-équations :



On a donc finalement :

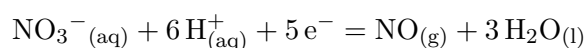
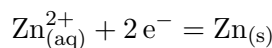


La constante vaut :

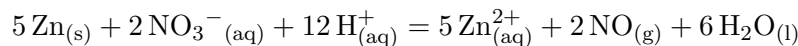
$$\begin{aligned} K^o &= 10^{\frac{n\mathcal{F}}{RT \ln(10)} \times (E_{\text{Ox}}^o - E_{\text{Red}}^o)} \\ &\simeq 10^{\frac{n}{e_0} \times (E_{\text{Ox}}^o - E_{\text{Red}}^o)} \\ &= 10^{\frac{1}{0,059} \times (1,44 - 0,771)} \\ &= 2,2 \times 10^{11} \end{aligned}$$

- 2) Oxydation du zinc Zn par les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ .

On commence par écrire les deux demi-équations :



On a donc finalement :

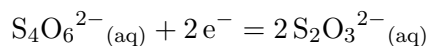
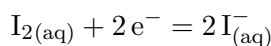


La constante vaut :

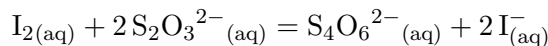
$$\begin{aligned} K^o &= 10^{\frac{n \mathcal{F}}{RT \ln(10)} \times (E_{Ox}^o - E_{Red}^o)} \\ &\simeq 10^{\frac{10}{e_0} \times (E_{Ox}^o - E_{Red}^o)} \\ &= 10^{0,059 \times (0,96 + 0,76)} \\ &= 3,4 \times 10^{291} \end{aligned}$$

3) Réduction du diiode  $\text{I}_2$  par le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

On commence par écrire les deux demi-équations :



On a donc finalement :

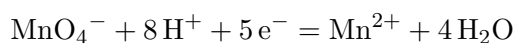


La constante vaut :

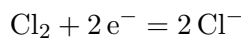
$$\begin{aligned} K^o &= 10^{\frac{n \mathcal{F}}{RT \ln(10)} \times (E_{Ox}^o - E_{Red}^o)} \\ &\simeq 10^{\frac{10}{e_0} \times (E_{Ox}^o - E_{Red}^o)} \\ &= 10^{0,059 \times (0,96 - 0,62)} \\ &= 3,4 \times 10^{11} \end{aligned}$$

4) Ecrire l'action de  $\text{Cl}_2$  sur  $\text{Mn}^{2+}$ .

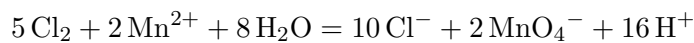
On écrit les deux demi-équations électroniques :



Et :



On multiplie la première par -2 et la deuxième par 5. Puis on somme :

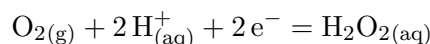
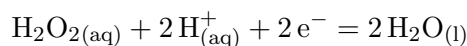


La constante de réaction vaut :

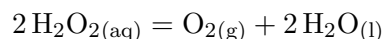
$$K^o = 10^{\frac{10}{e_0} \times (E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^o - E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^o)} = 2,7 \times 10^{25}$$

5) Dismutation de l'eau oxygénée.

Les deux demi-équations sont :



On a donc la réaction :



La constante de réaction vaut :

$$K^o = 10^{\frac{10}{e_o} \times (E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^o - E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o)} = 1,9 \times 10^{36}$$

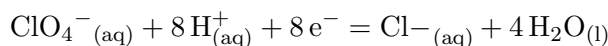
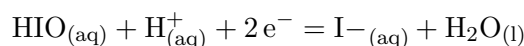
### Exercice 3: Détermination de réaction en milieu acide



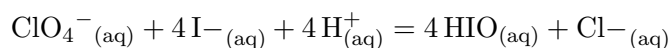
Pour chaque deux couples cités, préciser la réaction spontanée attendue en milieu acide, donner son bilan de réaction et calculer la constante.

#### 1) $\text{HIO}/\text{I}^-$ et $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$

Les deux demi-équations sont :



La réaction fait réagir le meilleur oxydant ( $E^o$  le plus grand) avec le meilleur réducteur ( $E^o$  le plus petit). On a donc :

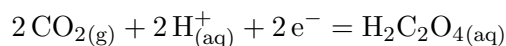
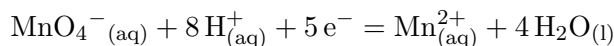


On peut calculer la constante de réaction avec :

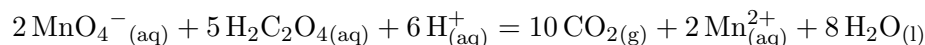
$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 2,7 \times 10^{85}$$

#### 2) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Les deux demi-équations sont :



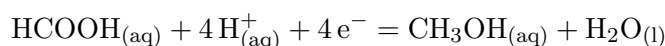
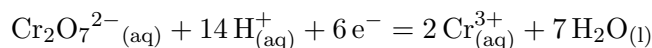
La réaction est :



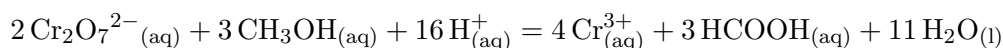
On peut calculer la constante de réaction avec :

$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 1,1 \times 10^{263}$$

#### 3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}$



La réaction est :

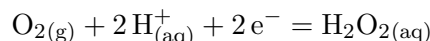
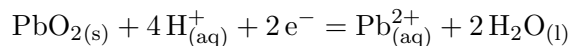


On peut calculer la constante de réaction avec :

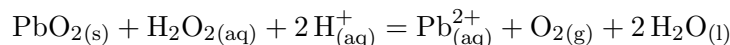
$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 2,8 \times 10^{266}$$

4)  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Les deux demi-équations sont :



La réaction est :

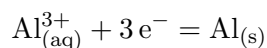
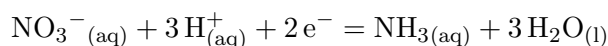


On peut calculer la constante de réaction avec :

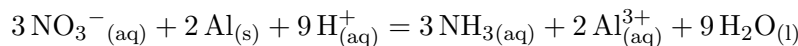
$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 1,2 \times 10^{25}$$

5)  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$  et  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$

Les deux demi-équations sont :



La réaction est :

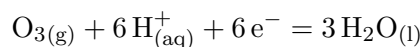
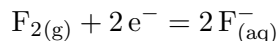


On peut calculer la constante de réaction avec :

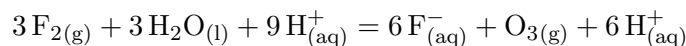
$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 4,1 \times 10^{156}$$

6)  $\text{F}_2/\text{F}^-$  et  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

Les deux demi-équations sont :



La réaction est :



On peut calculer la constante de réaction avec :

$$K^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 1,2 \times 10^{124}$$

#### Exercice 4: Détermination de réaction en milieu basique

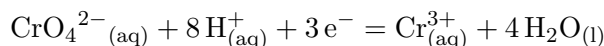
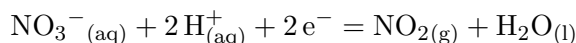


Pour chacun des couples suivants, déterminer la réaction spontanée en milieu basique et sa constante thermodynamique de réaction.

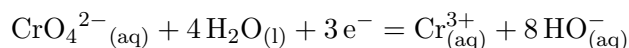
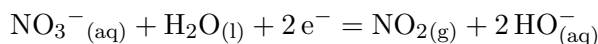
1)  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

En milieu basique, on équilibre comme en milieu acide puis on ajoute des  $\text{HO}^-$  pour éliminer les

$H^+$ . Les deux demi-équations en milieu acide sont :



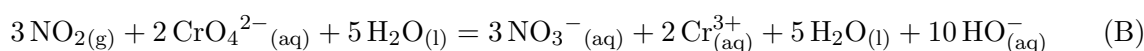
Les demi-équations en milieu basique sont donc :



La réaction en milieu acide est :



La réaction en milieu basique est donc :



On peut calculer la constante de réaction en milieu acide avec :

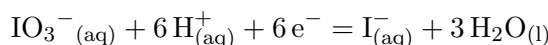
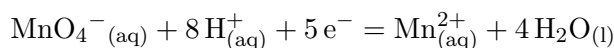
$$K_{Acide}^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 1,6 \times 10^{42}$$

On a donc :

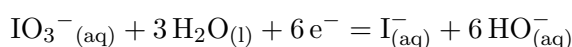
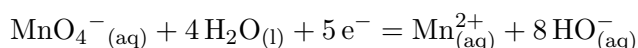
$$K_{Basique}^o = K_{Acide}^o K_e^{10} = 4,1 \times 10^{-98}$$

## 2) $MnO_4^-/Mn^{2+}$ et $IO_3^-/I^-$

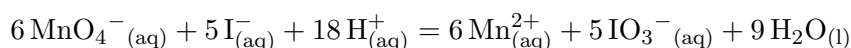
En milieu basique, on équilibre comme en milieu acide puis on ajoute des  $HO^-$  pour éliminer les  $H^+$ . Les deux demi-équations en milieu acide sont :



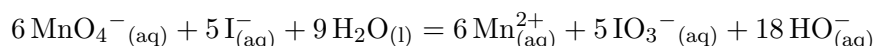
Les demi-équations en milieu basique sont donc :



La réaction en milieu acide est :



La réaction en milieu basique est donc :



On peut calculer la constante de réaction en milieu acide avec :

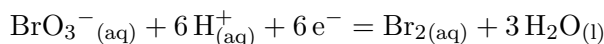
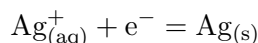
$$K_{Acide}^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} \simeq \times 10^{636}$$

On a donc :

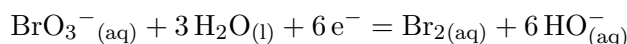
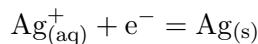
$$K_{Basique}^o = K_{Acide}^o K_e^{18} = 4,1 \times 10^{384}$$

## 3) $Ag^+/Ag$ et $BrO_3^-/Br_2$

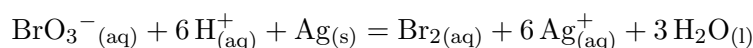
En milieu basique, on équilibre comme en milieu acide puis on ajoute des  $\text{HO}^-$  pour éliminer les  $\text{H}^+$ . Les deux demi-équations en milieu acide sont :



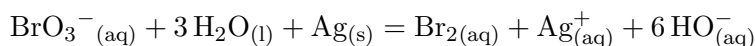
Les demi-équations en milieu basique sont donc :



La réaction en milieu acide est :



La réaction en milieu basique est donc :



On peut calculer la constante de réaction en milieu acide avec :

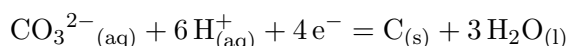
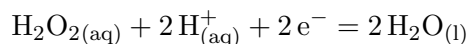
$$K_{\text{Acide}}^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 1,4 \times 10^{69}$$

On a donc :

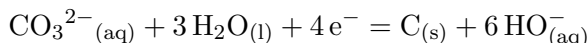
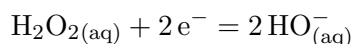
$$K_{\text{Basique}}^o = K_{\text{Acide}}^o K_e^6 = 1,4 \times 10^{15}$$

#### 4) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_3^{2-}/\text{C}$

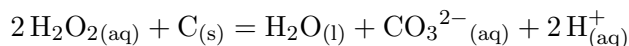
En milieu basique, on équilibre comme en milieu acide puis on ajoute des  $\text{HO}^-$  pour éliminer les  $\text{H}^+$ . Les deux demi-équations en milieu acide sont :



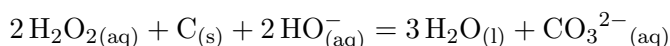
Les demi-équations en milieu basique sont donc :



La réaction en milieu acide est :



La réaction en milieu basique est donc :



On peut calculer la constante de réaction en milieu acide avec :

$$K_{\text{Acide}}^o = 10^{\frac{n\Delta E^o}{e_o}} = 5,8 \times 10^{105}$$

On a donc :

$$K_{\text{Basique}}^o = \frac{K_{\text{Acide}}^o}{K_e^2} = 5,8 \times 10^{133}$$

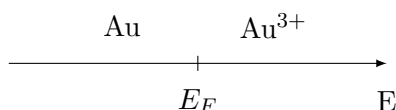
**Exercice 5: Tracé de diagrammes**

Tracer les diagrammes associés aux espèces suivantes. Indiquer les zones d'existence ou de prédominance. Les concentrations des espèces dissoutes seront prises égales à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH sera pris égal à 0.

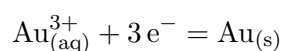
Pour tracer un diagramme, on sait qu'il y a une zone par espèce. De la gauche vers la droite, on place les espèces selon leur degré d'oxydation de manière croissante. Et ensuite on détermine le potentiel de la frontière entre chaque zone avec la formule de Nernst.

1) Au, Au<sup>3+</sup>

On a un diagramme du type :



On écrit la demi-équation à la frontière :

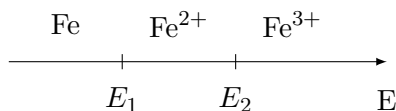


On détermine la frontière grâce à la formule de Nernst :

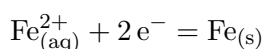
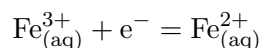
$$E_F = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln([\text{Au}^{3+}]) \simeq 1,5 + \frac{0,059}{3} \log(0,010) = 1,46 \text{ V}$$

2) Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

On a un diagramme du type :



On écrit les demi-équations aux frontières :



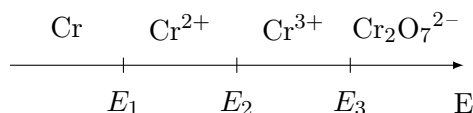
On détermine les frontières grâce à la formule de Nernst :

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{Fe}^{2+}]) \simeq -0,447 + \frac{0,059}{2} \log(0,010) = -0,507 \text{ V}$$

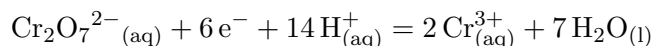
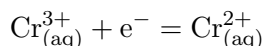
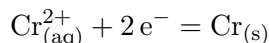
$$E_2 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{1\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,771 \text{ V}$$

3) Cr, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

On a un diagramme du type :



On écrit les demi-équations aux frontières :



On détermine les frontières grâce à la formule de Nernst :

$$E_1 = E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{Cr}^{2+}]) \simeq -0,90 + \frac{0,059}{2} \log(0,010) = -0,959 \text{ V}$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + \frac{RT}{1\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}\right) = -0,42 \text{ V}$$

$$E_3 = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}\right) = 1,38 \text{ V}$$

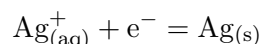
### Exercice 6: Potentiels d'électrode



Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode constituée de :

- 1) Un fil d'argent dans une solution de nitrate d'argent à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le couple impliqué est :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . On a alors la demi-équation :

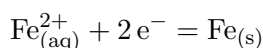


On peut alors écrire l'équation de Nernst :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{e_o}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right) = 0,74 \text{ V}$$

- 2) Une plaque de fer dans une solution de sulfate de fer (II) à  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le couple impliqué est :  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ . On a alors la demi-équation :

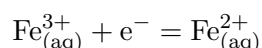


On peut alors écrire l'équation de Nernst :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ + \frac{e_o}{2} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}\right) = -0,507 \text{ V}$$

- 3) Un fil de platine dans une solution contenant du sulfate de fer (II) à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et du chlorure de fer (III) à  $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le couple impliqué est :  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . On a alors la demi-équation :



On peut alors écrire l'équation de Nernst :

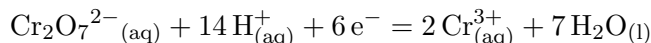
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{e_o}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,81 \text{ V}$$

- 4) Une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de plomb à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Ce n'est pas une électrode car il n'y a pas les deux membres d'un même couple.

- 5) Un fil de platine dans une solution, de pH = 2, contenant du dichromate de potassium à 0,010 mol · L<sup>-1</sup> et du sulfate de chrome (III) à 0,2 mol · L<sup>-1</sup>.

Le couple impliqué est : Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>. On a alors la demi-équation :

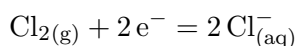


On peut alors écrire l'équation de Nernst :

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^o + \frac{e_o}{6} \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 C^{o13}} \right) = 1,1 \text{ V}$$

- 6) Un fil de platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,020 mol · L<sup>-1</sup> dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de 0,5 bar.

Le couple impliqué est : Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. On a alors la demi-équation :



On peut alors écrire l'équation de Nernst :

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^o + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{P_{\text{Cl}_2} C^o}{[\text{Cl}^-] P^o} \right) = 1,38 \text{ V}$$

### Exercice 7: Etude d'une électrode de cuivre



On considère une solution aqueuse de nitrate de cuivre II à la concentration 0,01 mol · L<sup>-1</sup> dans laquelle plonge un fil de cuivre. On indique que le potentiel standard associé au couple est 0,34V. Le potentiel de l'ECS est 0,25V.

- 1) Indiquer de quel type d'électrode il s'agit ainsi que le couple associé.

Il y a un membre du couple qui est sous forme métallique lorsque le deuxième membre du couple est dissout. Ainsi, il s'agit d'une électrode de 1<sup>ere</sup> espèce.

- 2) Calculer le potentiel de l'électrode.

On applique la formule de Nernst :

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) = 0,34 + 0,03 \log(0,01) = 0,28 \text{ V}$$

- 3) On place maintenant la solution précédente en contact avec une électrode au calomel saturé (ECS). Quel est le montage que l'on vient de réaliser ? Calculer la différence de potentiel. A quoi correspond-elle ?

Le montage réalisé est une pile. La différence de potentiel vaut alors 0,03 V. Il s'agirait de la fem de la pile formée. Cependant, l'ECS étant une électrode de référence, il convient de ne pas la faire débiter.

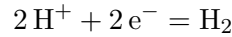
### Exercice 8: Etude d'une pile à combustible



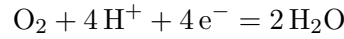
On considère une pile à combustible. En particulier, on fait réagir du dihydrogène avec du dioxygène.

- 1) Donner l'équation globale de la pile ainsi que les deux demi-équations associés aux deux couples.

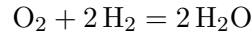
On a d'une part :



Et d'autre part :



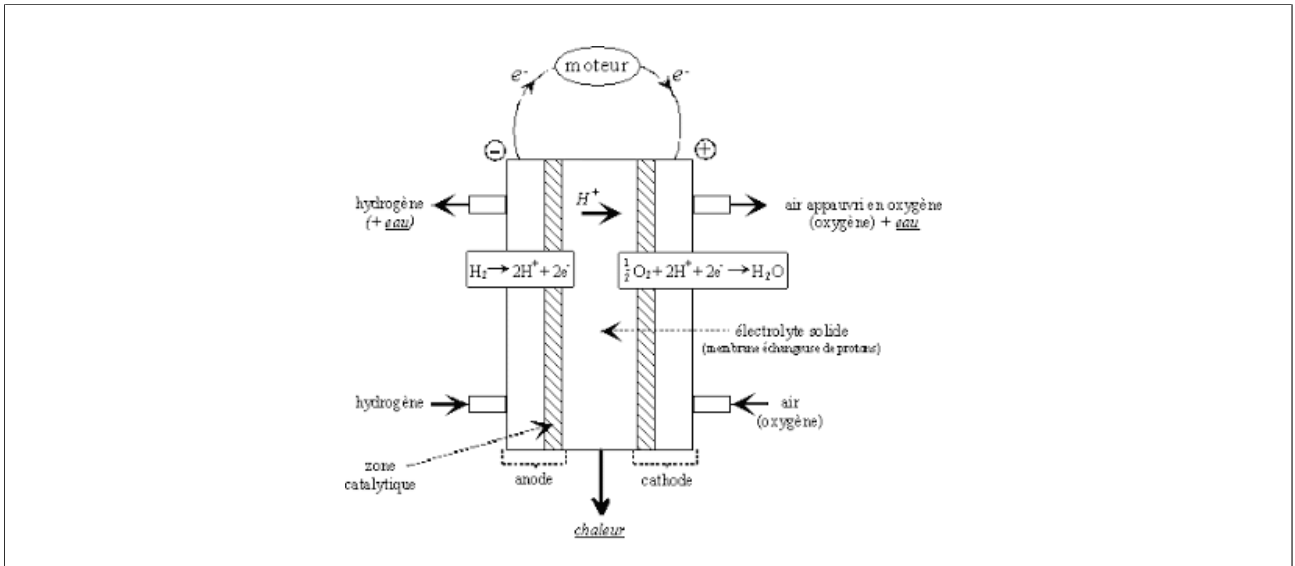
On a alors :



2) Préciser quelle demi-équation a lieu à quelle électrode.

On sait que le dihydrogène s'oxyde. L'électrode associée est donc l'anode. A la cathode, c'est le dioxygène qui se réduit.

3) Faire un schéma de la pile.



4) Indiquer le potentiel de chaque électrode en fonction des activités nécessaires.

A l'anode on a :

$$E_{Anode} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \right) = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o + 0,03 \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 \times P^o}{C^o \times P_{\text{H}_2}} \right)$$

$$E_{Anode} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o + \frac{e_o}{4} \log \left( \frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o + \frac{0,03}{2} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^o} \right)$$

5) Calculer la fem de la pile lorsque le système est alimenté par de l'air d'un côté, sous 1 bar, et du dihydrogène sous 1 bar sur l'autre électrode et à un pH de 0.

Par définition, on a :

$$\begin{aligned} e &= E_{Cathode} - E_{Anode} \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o + \frac{e_o}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^o} \right) - \left( E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 \times P^o}{C^o \times P_{\text{H}_2}} \right) \right) \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o + \frac{e_o}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}{[\text{H}^+]^2 \times P^o} \right) \\ &= 1,23 - 0 + \frac{0,03}{2} \log(0,2 \times 1) = 1,21 \text{ V} \end{aligned}$$

## Pour réfléchir un peu plus

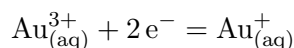
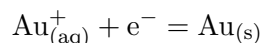
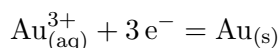
### Exercice 9: Détermination de potentiels standards



Déterminer les potentiels standards des couples suivants :

1)  $\text{Au}^+/\text{Au}$

On identifie les couples dont on connaît le potentiel standard :  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  et  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ . On écrit ensuite toutes des demi-équations associées :



On considère une électrode formée des trois espèces  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}$ . Le potentiel est unique et peut donc être calculé selon les trois formules de Nernst suivantes :

$$E = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln([\text{Au}^{3+}]) \quad (1)$$

$$E = E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([\text{Au}^+]) \quad (2)$$

$$E = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}\right) \quad (3)$$

On trouve une combinaison linéaire astucieuse pour simplifier les log :  $2 \times (3) - 3 \times (1) + (2)$ . On obtient :

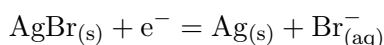
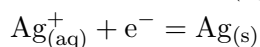
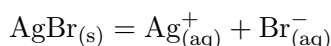
$$2E - 3E + E = 2E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - 3E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) + E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au})$$

Finalement :

$$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 3E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) - 2E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,23 \text{ V}$$

2)  $\text{AgBr}/\text{Ag}$

On commence par écrire les réactions/ demi-équations que l'on connaît :



On écrit ensuite les relations que l'on connaît :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (1)$$

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([\text{Ag}^+]) \quad (2)$$

$$E = E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1}{[\text{Br}^-]}\right) \quad (3)$$

Il ne reste plus qu'à trouver une combinaison linéaire adéquate pour éliminer les concentrations.

Par exemple, si l'on fait (2) – (3) et que l'on réinjecte (1) :

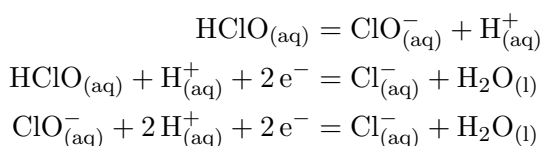
$$\begin{aligned} E - E &= E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{AgBr}/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([\text{Ag}^+][\text{Br}^-]) \\ &= E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{AgBr}/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(K_s) \end{aligned}$$

On en déduit :

$$E^{\circ}(\text{AgBr}/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} pK_s = 0,062 \text{ V}$$

### 3) $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$

On commence par écrire les réactions/ demi-équations que l'on connaît :



On écrit ensuite les relations que l'on connaît :

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} \quad (1)$$

$$E = E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (2)$$

$$E = E^{\circ}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (3)$$

Il ne reste plus qu'à trouver une combinaison linéaire adéquate pour éliminer les concentrations. Par exemple, si l'on fait (3) – (2) :

$$E - E = E^{\circ}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} \right)$$

Puis on réinjecte (1) :

$$0 = E^{\circ}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(K_a)$$

On en déduit :

$$E^{\circ}(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = E^{\circ}(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} pK_a = 1,72 \text{ V}$$

Données :  $pK_s(\text{AgBr}) = 12,3$        $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$

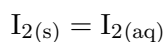
### Exercice 10: Détermination de solubilité



A l'aide des potentiels standards des couples  $\text{I}_{2(\text{s})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{I}^{3-}_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$  :

1) Calculer la solubilité de  $\text{I}_2$  dans l'eau pure.

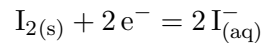
La réaction étudiée est :



On a donc :

$$K_s = \frac{[\text{I}_2]}{C^{\circ}}$$

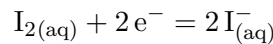
On considère un système contenant à la fois du diiode solide, dissout et des iodures. On peut donc écrire le potentiel avec le couple  $I_{2(s)}/I^-_{(aq)}$  :



Et donc :

$$E = E^o_{I_{2(s)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{C^{o2}}{[I^-]^2} \right)$$

Et en considérant le couple  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$  :



Et donc :

$$E = E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[I_2]C^o}{[I^-]^2} \right)$$

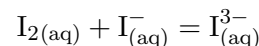
On peut donc en déduire en soustrayant les deux équations obtenues :

$$0 = E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}} - E^o_{I_{2(s)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[I_2]}{C^o} \right)$$

Finalement :

$$K_s = 10^{\frac{2(E^o_{I_{2(s)}/I^-_{(aq)}} - E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}})}{e_o}} = 1,36 \times 10^{-3}$$

2) Calculer la constante d'équilibre pour la réaction :



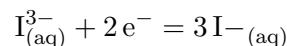
On considère un système contenant les espèces  $I_{2(aq)}$ ,  $I_{(aq)}$  et  $I^{3-}_{(aq)}$ . La réaction étudiée est donc à l'équilibre et on peut écrire :

$$K^o = \frac{[I_3^-]C^o}{[I_2][I^-]}$$

Par ailleurs, on peut écrire l'expression du potentiel avec le couple  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$  :

$$E = E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[I_2]C^o}{[I^-]^2} \right)$$

Et avec le couple  $I^{3-}_{(aq)}/I^-_{(aq)}$  :



Donc :

$$E = E^o_{I^{3-}_{(aq)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[I_3^-]C^o}{[I^-]^3} \right)$$

On peut ensuite soustraire les deux expressions du potentiel obtenues :

$$0 = E^o_{I^{3-}_{(aq)}/I^-_{(aq)}} - E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}} + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[I_3^-]C^o}{[I^-][I_2]} \right)$$

On en déduit alors :

$$K^o = 10^{\frac{2(E^o_{I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}} - E^o_{I^{3-}_{(aq)}/I^-_{(aq)}})}{e_o}} = 3,4 \times 10^2$$

3) Calculer la solubilité de  $I_2$  dans une solution de KI à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Au vu des réactions précédentes, on sait que lors de la dissolution, le diiode aboutit sous la forme  $I_{2(aq)}$  ou la forme  $I_3^-(aq)$ . On a donc :

$$s = [I_2] + [I_3^-]$$

Donc :

$$s = [I_2] \left( 1 + \frac{[I_3^-]}{[I_2]} \right)$$

On a de plus :

$$K_s = \frac{[I_2]}{C^o}$$

$$K^o = \frac{[I_3^-]C^o}{[I_2][I^-]}$$

On en déduit donc :

$$s = K_s (C^o + K^o[I^-])$$

Or on sait que :

$$[I^-] = [I^-]_o - [I_3^-]$$

Or on a :

$$K_o K_s = \frac{[I_3^-]}{[I^-]}$$

Donc :

$$[I^-] = [I^-]_o - [I^-] K_o K_s$$

Donc :

$$[I^-] = \frac{[I^-]_o}{1 + K_o K_s}$$

Donc :

$$s = K_s C^o \left( 1 + \frac{K_o [I^-]_o}{1 + K_o K_s} \right) = 3,31 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

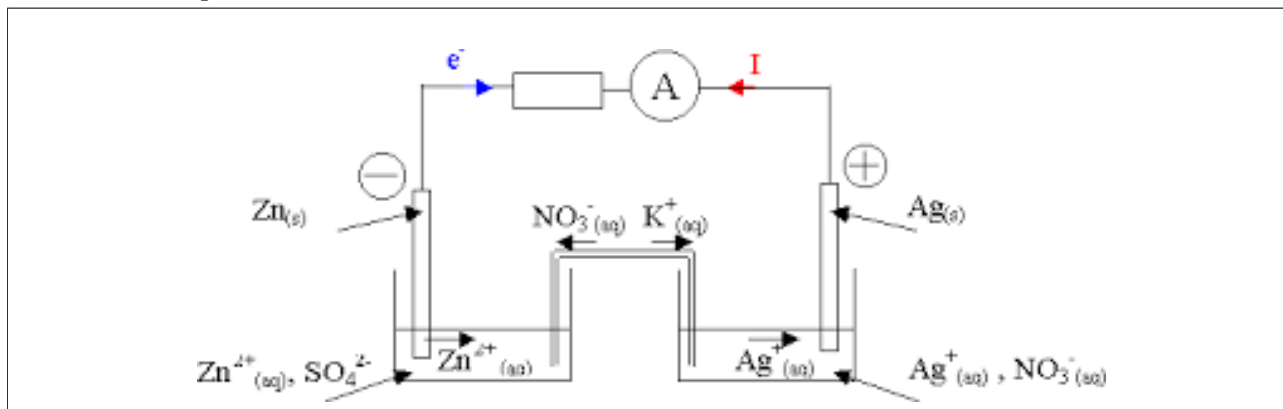
### Exercice 11: Etude de la pile Zinc/Argent



On considère la pile schématisée par  $Ag|Ag^+||Zn^{2+}|Zn$ . Les deux compartiments ont le même volume de 100 mL. La solution d'argent I est initialement à  $0,180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la solution de zinc II est initialement à  $0,300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La plaque d'argent pèse 33,0 g et la plaque de zinc pèse 47,0 g au début. **Données :**

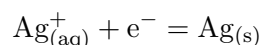
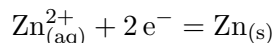
$$M_{Ag} = 107,8682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{Zn} = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1) Schématiser la pile.

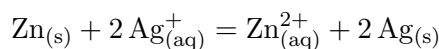


2) Déterminer le fonctionnement de la pile : fem, équation bilan, constante de réaction, sens de déplacement des charges.

Les deux demi-équations sont :



Le meilleur oxydant est l'argent. La pile réagit donc selon :



La constante de la réaction est :

$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{e_0} \Delta E^{\circ}} = 7,6 \times 10^{52}$$

L'électrode d'argent est alors la cathode et on peut calculer son potentiel :

$$E_{\text{Cat}} = E^{\circ} \text{Ag}^{+}/\text{Ag} + \frac{e_0}{1} \log \left( \frac{[\text{Ag}^{+}]}{C^{\circ}} \right) = 0,76 \text{ V}$$

Et pour l'électrode de zinc, qui est l'anode :

$$E_{\text{Anode}} = E^{\circ} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^{\circ}} \right) = -0,78 \text{ V}$$

On a donc :

$$e = E_{\text{Cat}} - E_{\text{Anode}} = 1,54 \text{ V}$$

- 3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et calculer les masses des deux plaques de métal.

La réaction associée à la pile est quantitative. On cherche donc le réactif limitant. On détermine les quantités de matières initiales des espèces :

$$n_{o,\text{Ag}^{+}} = [\text{Ag}^{+}]_o \times V = 0,0180 \text{ mol}$$

$$n_{o,2\text{n}^{2+}} = [2\text{n}^{2+}]_o \times V = 0,0300 \text{ mol}$$

$$n_{o,\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = 0,719 \text{ mol}$$

$$n_{o,\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = 0,306 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est donc  $\text{Ag}^{+}$  et on a :

$$\xi_{\text{max}} = \frac{n_{o,\text{Ag}^{+}}}{2} = 9,00 \text{ mmol}$$

L'état final est donc :

Espèces	Ag	Zn	$\text{Ag}^{+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Quantité de matière (mol)	0,324	0,710	0	0,039

Les masses des plaques sont donc :

$$m_{f,\text{Ag}} = n_{f,\text{Ag}} \times M_{f,\text{Ag}} = 34,9 \text{ g}$$

$$m_{f,\text{Zn}} = n_{f,\text{Zn}} \times M_{f,\text{Zn}} = 46,4 \text{ g}$$

- 4) En déduire la capacité de la pile et la durée de fonctionnement maximale si elle débite une intensité continue de 5A.

On a :

$$C = 2 \times \mathcal{F} \times \xi_{max} = 1,74 \times 10^3 \text{ C}$$

Et on a :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

Donc :

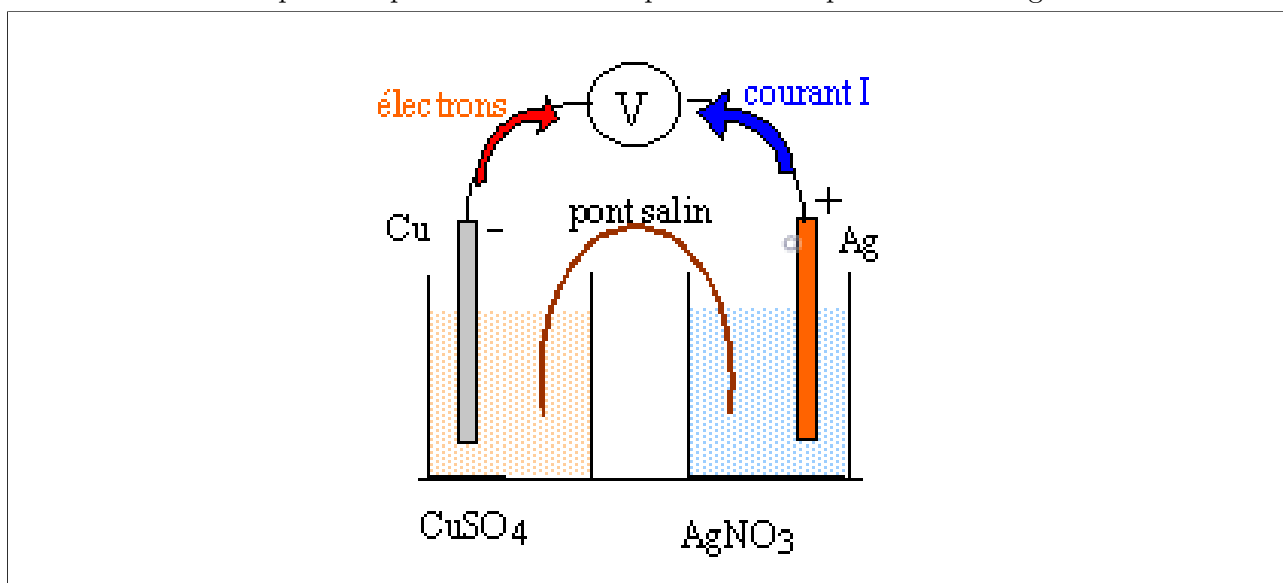
$$\Delta t = \frac{Q}{I} = 348 \text{ s}$$

## Exercice 12: Etude de la pile Cuivre/Argent



On considère une pile formée d'une part d'une électrode formée par un fil de cuivre (2,0 g) et une solution de 100 mL de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'autre part une électrode formée par un fil d'argent (1,5 g) et une solution de 100 mL de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Un pont salin relie les deux électrodes. La masse molaire du cuivre est  $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et celle de l'argent est  $107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1) Faire un schéma de la pile sans préciser le sens de déplacement des porteurs de charges.

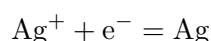
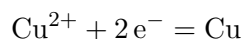


- 2) Préciser l'utilité du pont salin.

Le pont salin sert à équilibrer les potentiels des solutions ainsi que les charges. Il contient un gel aqueux avec une forte concentration d'ions, souvent  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ . Ces ions se déplacent alors dans le pont salin afin d'assurer l'électroneutralité des deux solutions des électrodes.

- 3) Identifier l'anode et la cathode et déterminer la fem de la pile.

On doit déterminer à quelle électrode se déroule l'oxydation et la réduction. On écrit d'abord des demi-équations associées aux deux électrodes :



Pour cela, on calcule les potentiels de chaque électrode avec la formule de Nernst :

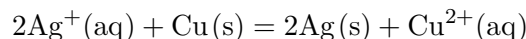
$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{e_0}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^{\circ}} \right) = 0,34 + 0,03 \log(0,01) = 0,28 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{e_0}{1} \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^{\circ}} \right) = 0,8 + 0,06 \log(0,05) = 0,72 \text{ V}$$

Comme on pouvait déjà s'y attendre avec un diagramme des  $E^o$ , c'est l'argent I qui est l'oxydant et le cuivre II qui est le réducteur. Ainsi l'anode est l'électrode de cuivre car il y a oxydation et l'anode est l'électrode d'argent car il y a réduction.

- 4) Écrire l'équation bilan de la pile.

On additionne alors les deux demi-équations électroniques et on obtient :



- 5) Donner le sens de déplacement des porteurs de charge.

Les électrons sont produits sur le cuivre. Ils se déplacent alors vers l'électrode d'argent pour réagir. En solution, il y a production d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Ainsi, il faut, pour équilibrer les charges en solution, que des anions se déplacent vers l'électrode de cuivre depuis le pont salin. Inversement, à l'électrode d'argent, il y a consommation d'ions  $\text{Ag}^+$ . Donc il faut un apport en cations.

- 6) Déterminer la capacité de la pile.

Il s'agit de la quantité totale de charge qui peut circuler. On a :

$$Q = n\mathcal{F}\xi_{max}$$

Si les ions argent sont limitants, on a :

$$\xi_{max} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{2} = 2,5 \text{ mmol}$$

Si le cuivre est limitant, on a :

$$\xi_{max} = n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = 31,5 \text{ mmol}$$

C'est donc les ions argent qui sont limitants et on a donc :

$$Q = 2 \times 96500 \times 2,5 \times 10^{-3} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ C}$$

- 7) Déterminer la masse de métal en plus ou en moins à chaque électrode lorsque la pile est complètement déchargée.

**Côté Cu :** Il y a eu réaction de :

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Cela représente donc une masse en moins :

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+}} \times M_{\text{Cu}^{2+}} = 159 \times 10^{-3} \text{ g}$$

**Côté Ag :** Il y a formation de :

$$n_{\text{Ag}^+} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Cela représente donc une masse en plus :

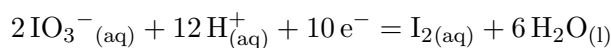
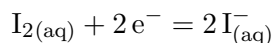
$$m_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Ag}^+} \times M_{\text{Ag}^+} = 270 \times 10^{-3} \text{ g}$$

### Exercice 13: Dismutation du diiode en présence d'ions $\text{Ag}^+$

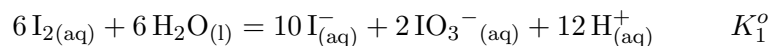


Le diiode se dismute en présence d'ions  $\text{Ag}^+$  par précipitation simultanée d'iodure d'argent et d'iodate d'argent. Écrire l'équation de la réaction en milieu acide et calculer sa constante d'équilibre. On indique que  $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$  et  $pK_s(\text{AgIO}_3) = 7,5$ .

Les couples considérés sont :



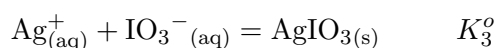
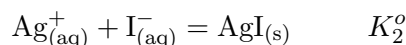
On peut donc a priori écrire l'équation de la dismutation du diiode en l'absence d'argent :



On peut calculer :

$$K_1^o = 10^{\frac{10}{e_0}\Delta E^o} = 3,6 \cdot 10^{-97}$$

On peut également écrire les deux réactions de précipitation proposées :



Avec :

$$K_2^o = \frac{1}{K_s(\text{AgI})} = 10^{16,1}$$

$$K_3^o = \frac{1}{K_s(\text{AgIO}_3)} = 10^{7,5}$$

Et on peut finalement écrire la dismutation en présence d'argent :



On remarque que :

$$(4) = (1) + 10(2) + 2(3)$$

On a donc :

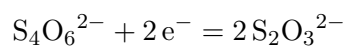
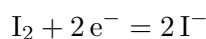
$$K_4^o = K_1^o \times K_2^{o10} \times K_3^{o2} = 3,6 \times 10^9$$

#### Exercice 14: Réaction du diiode avec du thiosulfate ■■□□

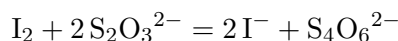
On titre du diiode avec du thiosulfate de sodium. Les couples mis en jeu sont  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Les potentiels standards respectifs sont 0,62 V et 0,09 V.

1) Donner la réaction de titrage.

On écrit les demi-équations électroniques des deux couples :



On peut donc écrire la réaction de titrage :



2) Calculer la constante de réaction du titrage.

D'après la formule du cours, la constante vaut :

$$K^o = 10^{\frac{n}{e_0} \times |\Delta E^o|} = 10^{\frac{2}{0,06} \times 0,53} = 4,6 \cdot 10^{17}$$

3) Comment peut-on déterminer l'équivalence ?

On peut détecter la présence de diiode avec de l'empois d'amidon. Ce dernier est bleu foncé en présence de diiode. Ainsi, lorsque le diiode est entièrement consommé, la couleur disparaît.

4) Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ?

La réaction est unique car il n'y a qu'un seul oxydant possible. De plus, elle est quantitative au vu de la valeur de la constante de réaction. En revanche, rien ne permet de justifier qu'elle est rapide.

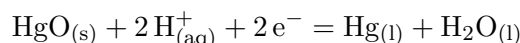
### Exercice 15: Etude de la pile à oxyde mercurique



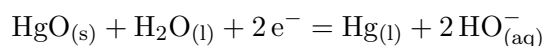
1) On étudie l'électrode  $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}$  en milieu basique :

a) Donner la demi équation redox de ce couple. Indiquer les degrés d'oxydation du mercure.

En milieu acide :



Donc en milieu basique :



Le mercure dans  $\text{HgO}$  est au degré d'oxydation +II et dans  $\text{Hg}$  il est au degré d'oxydation 0.

b) Établir l'expression du potentiel  $E_1$  de cette électrode en fonction de  $[\text{HO}^-]$ .

On applique la loi de Nernst (uniquement en milieu acide) :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^o + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{C^o} \right) \\ &= E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^o + e_o pK_e + e_o \log \left( \frac{C^o}{[\text{HO}^-]} \right) \end{aligned}$$

c) Calculer  $E_1$  à  $\text{pH} = 8$  puis à  $\text{pH} = 12$ .

On applique les relations suivantes et on trouve : Il ne reste alors qu'à faire les applications numériques et on trouve :

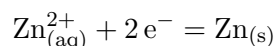
$$E_{1,\text{pH}=8} = 0,458 \text{ V}$$

$$E_{1,\text{pH}=12} = 0,218 \text{ V}$$

2) On étudie maintenant la pile de Ruben-Mallory :  $\text{Hg}_{(l)}|\text{HgO}_{(s)}, \text{HO}^-||\text{HO}^-, \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}|\text{Zn}_{(s)}$ . On précise que les deux solutions électrolytiques sont reliées par une membrane permettant le passage des ions  $\text{HO}^-$ .

a) Etablir l'expression du potentiel  $E_2$  de l'électrode de zinc en fonction de  $E^o(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ , du produit de solubilité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et de  $[\text{HO}^-]$ .

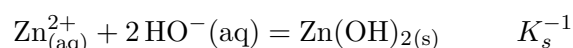
On peut écrire la demi-équation électronique :



On a donc :

$$E_2 = E^o(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^o} \right)$$

Or on a la réaction de précipitation :



On peut donc écrire :

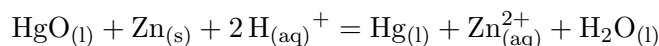
$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}]^2}{C^{\circ 3}} =$$

Finalement :

$$E_2 = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{K_s C^{\circ 2}}{[\text{HO}^-]^2} \right) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \frac{e_o}{2} pK_s - e_o \log \left( \frac{[\text{HO}^-]}{C^\circ} \right)$$

b) Déterminer l'équation de la pile en milieu basique et sa constante de réaction.

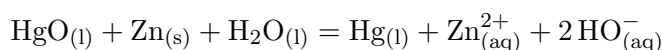
La réaction de la pile en milieu acide est :



Et sa constante vaut :

$$K_{Acide}^\circ = 10^{\frac{2}{e_o} \Delta E^\circ} = 1,9 \times 10^{57}$$

Donc en milieu basique :



Avec :

$$K_{Basique}^\circ = K_{Acide}^\circ K_e^2 = 1,9 \times 10^{29}$$

c) Préciser la polarité de la pile, identifier l'anode et la cathode. Préciser le sens de déplacement des porteurs de charge sur un schéma.

L'anode est donc l'électrode de zinc, c'est la borne -. La cathode est l'électrode d'oxyde mercurique, c'est la borne +. Les électrons circulent donc depuis le zinc vers le mercure en passant par le circuit électrique alors que les ions  $\text{HO}^-$  circulent depuis l'électrode de mercure vers l'électrode de zinc en passant à travers la membrane.

d) Déterminer la fem de la pile et préciser si celle-ci dépend du pH.

On peut calculer :

$$\begin{aligned} e &= E_1 - E_2 \\ &= E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^\circ + e_o \log \left( \frac{C^\circ}{[\text{HO}^-]} \right) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{e_o}{2} pK_s + e_o \log \left( \frac{[\text{HO}^-]}{C^\circ} \right) \\ &= \Delta E^\circ + \frac{e_o}{2} pK_s \\ &= 1,35 \text{ V} \end{aligned}$$

La fem ne dépend donc pas du pH.

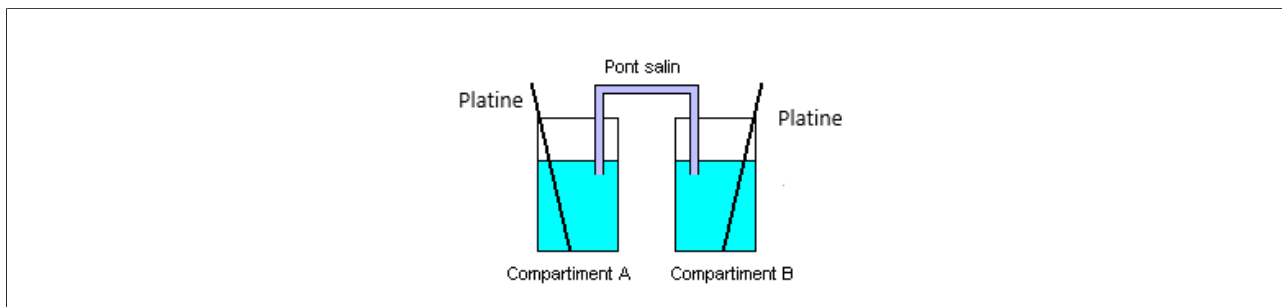
Données :  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  :  $pK_s = 16,3$ .

### Exercice 16: Etude d'une pile de concentration



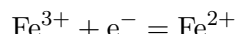
On considère une pile formée de deux béchers A et B reliés par un pont salin de chlorure de potassium. La solution dans le bécher A est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de chlorure de fer III à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution dans le bécher B est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de chlorure de fer III à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On place un fil de platine dans chaque bécher.

1) Faire un schéma de la pile.

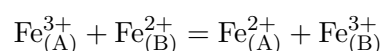


- 2) Indiquer les demi-équations en jeu ainsi que l'équation globale de la pile.

Les deux demi-piles contiennent le même couple oxydant/réducteur. Il y a donc la même demi-équation de chaque côté :



Ainsi l'équation globale de la pile est :



On ne sait simplement pas encore de quel côté se déroule l'oxydation et la réduction.

- 3) Nommer la cathode et l'anode et indiquer le sens de déplacement des porteurs de charge.

Pour différencier l'anode de la cathode, il faut calculer leur potentiel. On a pour les deux côtés :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

On a donc :

$$E_A - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = \frac{0.06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} \right) = 0.06 \log \left( \frac{0.2}{0.1} \right) = 1.8 \times 10^{-2}$$

Et :

$$E_B - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = \frac{0.06}{1} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B} \right) = 0.06 \log \left( \frac{0.1}{0.2} \right) = -1.8 \times 10^{-2}$$

On constate donc que le potentiel du compartiment A est plus élevé que celui du compartiment B. Il va donc se dérouler une réduction. A est donc la cathode. B est donc l'anode. Ainsi dans le compartiment A est réduit  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Il se crée donc un déficit de charges +. Le pont salin va donc faire migrer des ions  $\text{K}^{+}$  vers A. A l'inverse, en B, il y a augmentation des charges +. Il y a donc migration des ions  $\text{Cl}^{-}$  vers B depuis le pont salin.

- 4) Déterminer la fem de la pile.

On a par définition :

$$\begin{aligned} e &= E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} \\ &= E_A - E_B \\ &= 3,6 \times 10^{-2} \text{ V} \end{aligned}$$

- 5) Indiquer la fem de la pile à l'équilibre.

L'état d'équilibre est atteint lorsque la pile ne peut plus débiter. Sa fem est alors nulle.

- 6) Déterminer les concentrations à l'état final.

Puisque la fem à l'équilibre est nulle, il y a égalité des potentiels d'électrodes. En particulier, on a à l'équilibre :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_A}{[\text{Fe}^{2+}]_A} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B}{[\text{Fe}^{2+}]_B}$$

Or on peut écrire à l'aide de l'avancement volumique  $x$  :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_A^o - x_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_A^o + x_{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_B + x_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_B - x_{eq}}$$

On trouve  $x_{eq} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Notons ce ceci est vrai car les volumes des solutions des deux électrodes sont les mêmes. On a donc à la fin :

$$[\text{Fe}^{3+}]_A = [\text{Fe}^{3+}]_B = [\text{Fe}^{2+}]_A = [\text{Fe}^{2+}]_B = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement égalité des concentrations.

7) Déterminer la capacité de la pile.

On détermine l'avancement molaire à partir de l'avancement volumique :

$$\xi = x \times V = 0,1 \times 0,05 = 0,005 \text{ mol}$$

Il y a 1 moles d'électrons qui circule par mole de réactif. On a donc fait réagir  $\xi$  électrons. La charge d'une mole d'électrons est  $\mathcal{F}$  donc il a circulé une charge totale :

$$Q = \mathcal{F}\xi = 241 \text{ C}$$

### Exercice 17: Détermination d'une constante de solubilité



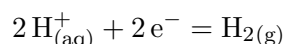
On construit une pile formée par les deux électrodes suivantes :

—  $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Pb}$ , soude à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

— Pt dans la soude à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec du  $\text{H}_2$  sous la pression de 1 bar

La fem mesurée vaut  $0,18 \text{ V}$ . Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de plomb.

Etudions l'électrode de platine. La demi équation électronique est :



La concentration en ions  $\text{H}^+$  vaut :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 10^{-12}$$

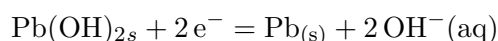
On a donc :

$$E_{Pt} = E^o(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{H}^+]^2 P^o}{P_{\text{H}_2} C^o} \right) \simeq E^o(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{e_o}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 P^o}{P_{\text{H}_2} C^o} \right) = -0.72 \text{ V}$$

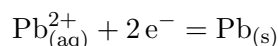
On peut donc en déduire le potentiel de l'électrode de plomb :

$$E_{Pb} = fem + E_{Pt} = -0.54 \text{ V}$$

Or à cette électrode on a la demi-équation :



On sait que du côté de l'électrode de plomb, il existe des ions  $\text{Pb}^{2+}$  même en quantité infinitésimale. On peut donc aussi considérer le couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  dont la demi-équation est :



On a donc :

$$E_{\text{Pb}} = E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln([\text{Pb}^{2+}]) \simeq E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{e_0}{2} \log([\text{Pb}^{2+}])$$

On en déduit :

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{\frac{2(E_{\text{Pb}} - E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}))}{e_0}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On observe alors que la quantité en ions  $\text{HO}^-$  n'a a priori pas changé. L'électrode étant à l'équilibre, on peut écrire :

$$K_s = [\text{HO}^-]^2 [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-16}$$

### Exercice 18: Etude du cuivre



Considérons les espèces du cuivre :  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

- 1) Déterminer le potentiel standard  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ}$ .

On considère une électrode contenant les trois espèces de cuivre. On peut alors écrire le potentiel de trois manières différentes :

$$E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{e_0}{1} \log([\text{Cu}^+]) \quad (1)$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + \frac{e_0}{1} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right) \quad (2)$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{e_0}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) \quad (3)$$

On cherche ensuite une combinaison linéaire pour faire disparaître le terme log. On fait  $2 \times (3) - (1) - (2)$  :

$$2E - E - E = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ}$$

Finalement :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = 0,16 \text{ V}$$

- 2) Tracer le domaine de prédominance des espèces du cuivre :  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  pour des concentrations en espèces dissoutes de  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

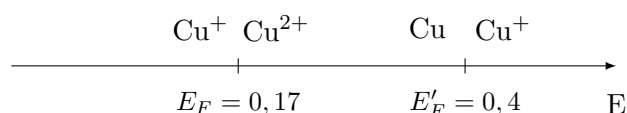
On détermine les deux frontières. Entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^+$ , comme ce sont deux espèces dissoutes, on a :

$$E_F = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,17 \text{ V}$$

Pour la frontière entre  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}$ , Il faut écrire le potentiel de Nernst :

$$E'_F = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{e_0}{n} \log([\text{Cu}^+]) = 0,4 \text{ V}$$

On peut donc tracer le diagramme de prédominance :



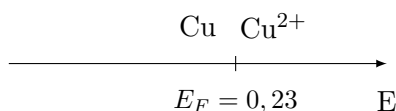
On constate que ce diagramme montre que la forme  $\text{Cu}^+$  n'est pas stable dans l'eau. Il se passe la réaction de dismutation :



On doit alors simplement prendre en compte les espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}$  pour tracer le diagramme. Le potentiel  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o$  a été calculé précédemment et vaut 0,35 V. On a donc à la frontière :

$$E_F = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{e_o}{n} \log([\text{Cu}^+]) = 0,23 \text{ V}$$

On a finalement le diagramme d'existence :



### Exercice 19: Etude d'une pile à complexation



Soit la pile  $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}^+ \text{CN}^- | \text{Ag}$ . Les ions  $\text{Ag}^+$  sont à la concentration initiale  $C_o = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ils peuvent former avec les ions  $\text{CN}^-$  un complexe très stable selon la réaction :



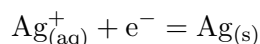
On mesure la fem de la pile pour deux concentrations  $C$  en  $\text{CN}^-$  différentes :

**Expérience 1 :**  $C_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$        $e_1 = 1,18 \text{ V}$

**Expérience 2 :**  $C_2 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$        $e_2 = 1,215 \text{ V}$

En déduire les valeurs de la constante de dissociation  $K^o$  et de  $n$ .

La demi pile sans ion cyanure est la même pour les deux expériences. Donc son potentiel est le même. Le couple est  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . On a donc la demi-équation :



La loi de Nernst s'écrit alors :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + e_o \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]_i}{C^o} \right) = 0,68 \text{ V}$$

On procède de même pour l'électrode avec le cyanure. Le couple est le même mais l'équilibre de complexation est établi, on a donc, avec des notations simplifiées :

$$K^o = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_n]}{[\text{CN}^-]^n [\text{Ag}^+]}$$

Donc :

$$\begin{aligned} E_{\text{CN},i} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + e_o \log \left( \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_n]_i}{[\text{CN}^-]_i^n K^o} \right) \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^o + e_o \log \left( \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_n]_i}{K^o} \right) - n e_o \log([\text{CN}^-]_i) \end{aligned}$$

On observe que les ions cyanures sont en large excès. On a donc :

$$[\text{CN}^-]_i \simeq C_i$$

Le complexe est décrit comme très stable. On suppose donc la réaction de complexation quantitative et donc :

$$[Ag(CN)_n]_i \simeq C_o$$

On a donc :

$$E_{CN,i} = E_{Ag^+/Ag}^o + e_o \log \left( \frac{C_o}{K^o} \right) - ne_o \log(C_i)$$

On a alors :

$$e_2 - e_1 = ne_o \log \left( \frac{C_1}{C_2} \right)$$

Donc :

$$n = \frac{e_2 - e_1}{e_o} \times \frac{1}{\log \left( \frac{C_2}{C_1} \right)} = 1,97 \simeq 2$$

Et on en déduit alors :

$$E_{CN,i} = E_{Ag^+/Ag}^o + e_o \log \left( \frac{C_o}{C_i^2 K^o} \right)$$

Donc :

$$K^o = \frac{C_o}{C_i^2} 10^{\frac{E_{Ag^+/Ag}^o - E_{CN,i}}{e_o}}$$

Calculons  $E_{CN,i}$  pour les deux expériences. Pour cela, il faut identifier cathode et anode. On a vu que dans les deux cas :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^o + e_o \log \left( \frac{[Ag^+]_i}{C^o} \right)$$

Or vu la formation du complexe, c'est dans le compartiment avec les cyanures que la concentration en  $Ag^+$  sera la plus faible, et donc le potentiel le plus faible. Ce sera donc l'anode. On a donc :

$$e_i = E_{Ag} - E_{CN,i}$$

On en déduit :

$$E_{CN,1} = E_{Ag} - e_1 = -0,50 \text{ V}$$

$$E_{CN,2} = E_{Ag} - e_2 = -0,53 \text{ V}$$

Finalement, avec l'expérience 1 :

$$K^o = \frac{C_o}{C_1^2} 10^{\frac{E_{Ag^+/Ag}^o - E_{CN,1}}{e_o}} = 1,1 \times 10^{20}$$

Finalement, avec l'expérience 2 :

$$K^o = \frac{C_o}{C_2^2} 10^{\frac{E_{Ag^+/Ag}^o - E_{CN,2}}{e_o}} = 8,7 \times 10^{19}$$

On devrait trouver la même valeur, les deux sont proches, on reste satisfait.