

## Travaux dirigés de Chimie n° 6

On travaillera pour tous les exercices à 25°C avec  $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$ .

$$F = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$$

Application directe des formules de cours

### Exercice 1 : Équations de réaction et constantes d'équilibre

On considère les couples  $I_{2(aq)} / I^- : E^\circ = 0,54 \text{ V}$  et  $Zn^{2+} / Zn_{(s)} : E^\circ = -0,76 \text{ V}$ .

1. Écrire les demi-équations électroniques des couples  $I_{2(aq)} / I^-$  et  $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$
2. En déduire l'équation de la réaction entre  $Zn$  et  $I_2$ . Quel est le nombre d'électrons échangés ?
3. Cette transformation est-elle thermodynamiquement favorable ? Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$ .

On considère les couples  $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3CH_2OH_{(aq)} : E^\circ = 0,037 \text{ V}$  et  $O_{2(g)} / H_2O : E^\circ = 1,23 \text{ V}$ .

1. Écrire les demi-équations électroniques des couples  $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3CH_2OH_{(aq)}$  et  $O_{2(g)} / H_2O$
2. En déduire l'équation de la réaction entre  $CH_3CH_2OH_{(aq)}$  et  $O_{2(g)}$ .
3. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  associée.

### Exercice 2 : Nombres d'oxydation

1. En utilisant la classification périodique, déterminer les nombres d'oxydation extrêmes des éléments chrome  $Cr$  et phosphore  $P$ .
2. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chrome dans les espèces :  $Cr_{(s)}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}$
3. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément phosphore dans les espèces :  $H_3PO_4, P_4, P_2O_5$ .

### Exercice 3 : Potentiel d'électrode

**Données :**  $E^\circ(Fe^{2+} / Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$   
 $E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

$E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$   
 $E^\circ(Cl_{2(g)} / Cl^-) = 1,36 \text{ V}$

En appliquant la formule de Nernst, déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode :

1. De fer  $Fe_{(s)}$  dans une solution de sulfate de fer (II) ( $SO_4^{2-} + Fe^{2+}$ ) à  $0,010 \text{ mol. L}^{-1}$ .
2. De platine dans une solution contenant des ions  $Fe^{2+}$  à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$  et des ions  $Fe^{3+}$  à  $0,50 \text{ mol. L}^{-1}$ .
3. De platine dans une solution contenant du dichromate de potassium ( $2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$ ) à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  et des ions  $Cr^{3+}$  à  $0,20 \text{ mol. L}^{-1}$ , la solution ayant un pH égal à 2,0.
4. De platine dans une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) à  $0,020 \text{ mol. L}^{-1}$  dans laquelle barbote du dichlore  $Cl_{2(g)}$  sous une pression de 0,5 bar.

Réactions d'oxydoréduction

### Exercice 4 : Domaines de prédominance

**Données :**  $E^\circ(Co^{3+} / Co^{2+}) = 1,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1,74 \text{ V}$ .

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces des couples  $Co^{3+} / Co^{2+}$  et  $Ce^{4+} / Ce^{3+}$ .  
En déduire l'équation de la réaction entre ces deux couples dont la constante thermodynamique est supérieure à 1. Calculer la valeur de cette constante.
2. On mélange un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cérium (III) à  $C_1 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 25,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cobalt (III) à  $C_2 = 0,200 \text{ mol. L}^{-1}$ .
  - a. Déterminer la composition finale de la solution.
  - b. En déduire le potentiel final de chacun des couples.

**Exercice 5 : L'eau oxygénée.**

- Déterminer les nombres d'oxydation de l'oxygène dans les  $O_2$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$ .
- En déduire l'existence des couples oxydant/réducteur :  $O_{2(g)} / H_2O_2$  et  $H_2O_2 / H_2O_{(l)}$

Les potentiels standard associés à ces couples sont, à 25 °C :

$$E^\circ(O_{2(g)} / H_2O_2) = 0,68 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(H_2O_2 / H_2O) = 1,77 \text{ V}.$$

- Le peroxyde d'hydrogène est-il stable en solution ? Si non, écrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.

**Exercice 6 : Réactions d'oxydoréduction**

On mélange 10 mL de solution de chlorure d'étain (II) à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$  et 10 mL de solution de chlorure de fer (III) également à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ .

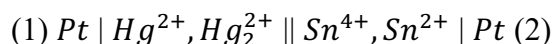
- Quelle est la composition finale du système ?
- En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

**Données :**  $E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

*Piles électrochimiques*

**Exercice 7 : Pile étain-mercure.**

On considère la pile schématisée par :



Avec :  $[Hg^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $[Hg_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  ;  
 $[Sn^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  ;  $[Sn^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ .

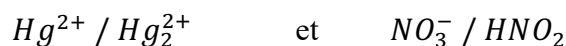
Les deux solutions ont le même volume  $V = 50,0 \text{ mL}$ .

- Faire un schéma de la pile.
- Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile, sa fem et l'équation de sa réaction de fonctionnement.
- Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

**Données :**  $E^\circ(Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Sn^{4+} / Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

**Exercice 8 : Pile Acide-nitieux-mercure.**

On considère une pile constituée de l'association des deux demi-piles :



La f.e.m standard (pour des concentrations égales à 1 mol) est égale à 0,02 V.

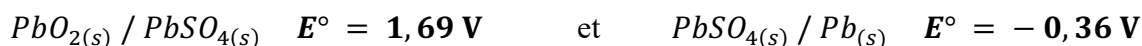
- Faire un schéma de la pile. Écrire les équations des réactions se produisant dans chaque demi-pile.
- En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions  $Hg_2^{2+}$  sont oxydés en ions  $Hg^{2+}$
- Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
- Quelle est la valeur de  $E^\circ(Hg^{2+} / Hg_2^{2+})$  sachant que  $E^\circ(NO_3^- / HNO_2) = 0,94 \text{ V}$
- Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $Hg^{2+}$ , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

## Exercice 9 : Accumulateur au plomb \*

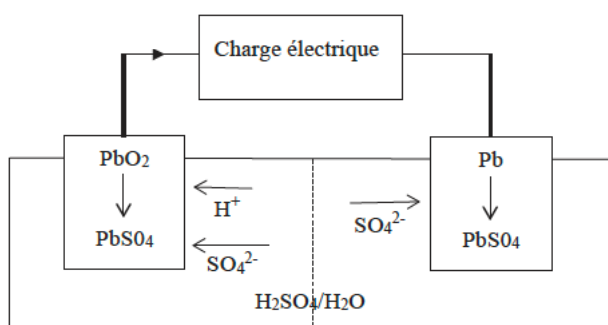
Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.



Les couples d'oxydo-réduction qui interviennent dans l'accumulateur au plomb sont :



Le sens des réactions mises en jeu lorsque l'accumulateur est en fonctionnement générateur est indiqué sur la figure ci-dessous au niveau des électrodes.



1. Écrire les deux demi-réactions chimiques, en fonctionnement générateur, sachant que des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  interviennent. Préciser celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.
2. Indiquer sur le schéma la polarité de la pile ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans le circuit extérieur.
3. La force électromotrice de l'accumulateur au plomb dépend-elle du pH ? Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré ou non ?

On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide  $U_0$  est supérieure à 12 V et dont la capacité  $Q$  est supérieure à 50 A. h.

4. Combien faut-il associer d'éléments, en série, pour satisfaire le cahier des charges ?
5. Déterminer la masse en plomb pur solide  $\text{Pb}(s)$ , que doit contenir la batterie en fonction de la capacité  $Q$  de la batterie, de la constante de Faraday  $F$  et de la masse molaire  $M(\text{Pb})$  du plomb.
6. Effectuer l'application numérique ( $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g. mol}^{-1}$ )

**Capacités exigibles :**

- **Nombre d'oxydation.**
  - Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant.
  - Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique
  - Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple
- **Exemples** d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels :  
nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.
- **Piles :**
  - Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode
  - Déterminer la capacité électrique d'une pile
- Déterminer le potentiel d'électrode d'un couple avec la **formule de Nernst**. Électrodes de référence.
- **Prévision des réactions :**
  - Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
  - Calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction
  - Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction.
- Dismutation et médimutation.

**QCM d'entraînement :**