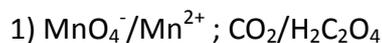


TD : Equilibres d'oxydoréduction

La température sera supposée égale à 25°C. On prendra $\frac{RT}{F} \cdot \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

Exercice 1 : Réaction redox

Pour les couples redox suivants, écrire les demi-équations électroniques à partir des nombres d'oxydation et équilibrer les équations $\text{ox}_1 + \text{red}_2 = \text{ox}_2 + \text{red}_1$, en milieu acide pour le 1), en milieu basique pour le 2).



Exercice 2 : Couples oxydant réducteur de l'eau

1) Donner les deux couples redox de l'eau.

2) Etablir les demi-équations d'oxydoréduction en milieu acide et en milieu basique des couples de l'eau.

3) Ecrire les relations de Nernst associées à chaque couple.

Exercice 3 : Potentiel d'électrode

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

1) de fer dans une solution de sulfate de fer(II) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

2) de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et du sulfate de chrome(III) à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, le pH de la solution étant égal à 2,0.

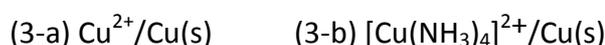
3) de platine dans une solution contenant du sulfate de fer(II) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de fer(III) à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

4) de platine dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous la pression de 0,50 bar.

Données : $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

Exercice 4 : Influence des autres échanges de particules sur les potentiels

1) Ecrire les demi-équations électroniques pour les couples redox suivant en solution aqueuse et établir les relations de Nernst correspondantes :



2) Influence de la précipitation

Exprimer le potentiel standard du couple (2-b) en fonction du potentiel standard du couple (2-a) et du produit de solubilité K_s de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$.

3) Influence de la complexation

Exprimer le potentiel standard du couple (3-b) en fonction du potentiel standard du couple (3-a) et de la constante de formation β_4 du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Exercice 5 : Domaines de prédominance

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

Données : $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,80 \text{ V}$ $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$

Exercice 6 : Pile zinc - argent

On considère la pile schématisée par : (1) $\text{Ag} | \text{Ag}^+(c) || \text{Zn}^{2+}(c') | \text{Zn}$ (2) avec $c = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, les deux compartiments ont même volume : $V = 100 \text{ mL}$.

Données : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

- 1) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes.
- 2) En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de son fonctionnement.
- 3) On relie les deux électrodes par un conducteur et un pont salin de nitrate de potassium assure la jonction électrolytique.
 - a) Analyser les déplacements de charges (électrons et ions) à l'intérieur de la pile lorsque celle-ci débite du courant.
 - b) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus. Quelle quantité d'électricité a traversé le conducteur?

Exercice 7: Dismutation de l'eau oxygénée

- 1) Donner les expressions des potentiels d'électrode associés aux deux couples donnés. On considère le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Déterminer la valeur du potentiel standard de ce couple.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la dismutation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et calculer la constante d'équilibre. Conclusion ?

Données : $E^0(\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

Exercice 8 : Pile électrochimique

On considère la pile $\text{Pt} | \text{Hg(l)} | \begin{array}{l} [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \ 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{CN}^- \ 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} || \begin{array}{l} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \ 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{NH}_3 \ 0,50 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} | \text{Ag}$

- 1) Déterminer le potentiel de chaque électrode, en déduire la f.e.m. de la pile.
- 2) Ecrire l'équation bilan du fonctionnement de la pile.

Données : $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg(l)}$ $E^0 = 0,854 \text{ V}$; $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ $E^0 = 0,799 \text{ V}$ $\beta_4([\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}) = 10^{41,5}$ $\beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 10^{7,23}$