

08

Oxydoréduction

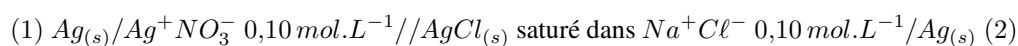
8.1 Énoncés

► Exercice 8.1 : Questions de cours

1. Donner la relation de Nernst.
2. Effectuer le schéma de la pile Daniell $Cu_{(s)}/Cu^{2+}, SO_4^{2-} // Zn^{2+}, SO_4^{2-}/Zn_{(s)}$.
3. Représenter l'allure du diagramme $E - pH$ de l'une des espèces métalliques suivantes : Zn , Cu ou Fe .

► Exercice 8.2 : Pile de concentration

On considère la pile :



1. Faire le schéma de la pile en précisant la polarité (signe des électrodes (1) et (2)).
2. Calculer la force électromotrice de la pile.
3. On rajoute $1,00 \text{ mol}$ par litre d'acide acétique dans la demi-pile (1). Calculer la nouvelle force électromotrice.

Données :

$$AgCl_{(s)} pK_s = 9,8$$

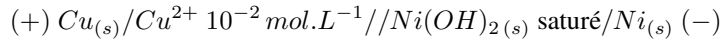
$$AgCH_3COO_{(s)} pK'_s = 2,8$$

$$CH_3COOH/CH_3COO^- pK_a = 4,8$$

► Exercice 8.3 : Pile cuivre - nickel

1. On sature de l'eau pure en hydroxyde de nickel $Ni(OH)_{2(s)}$. Le pH vaut alors 8,4. Calculer le produit de solubilité K_s de $Ni(OH)_{2(s)}$.

2. On construit maintenant la pile suivante :



Sa force électromotrice vaut $e = 0,68 \text{ V}$.

On connaît les potentiels standard :

$$E_1^\circ = 0,34 \text{ V} \quad \text{pour le couple } \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$$

$$E_2^\circ = -0,23 \text{ V} \quad \text{pour le couple } \text{Ni}^{2+} / \text{Ni}_{(s)}$$

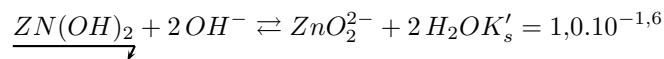
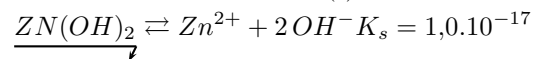
Calculer le produit de solubilité K_s de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

► Exercice 8.4 : Diagramme potentiel-pH du zinc

1. Tracer le diagramme $E - \text{pH}$ des systèmes du zinc pour $[\text{Zn}]_{\text{dissous}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne :

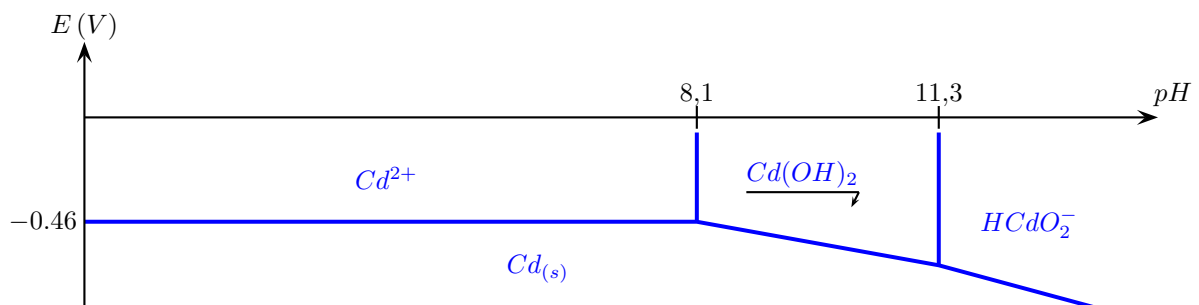
$$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)} E^\circ = -0,76 \text{ V}$$



2. Interpréter et commenter (stabilité dans l'eau pure, dans l'eau aérée, en milieu acide, en milieu basique ?).

► Exercice 8.5 : Diagramme potentiel-pH du cadmium

On donne le diagramme potentiel-pH suivant (l'échelle n'est pas respectée), tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:



1. Calculer $E^\circ (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}_{(s)})$.

2. Calculer les produits de solubilité relatifs à $\text{Cd}(\text{OH})_2$: $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ et $\text{H}_2\text{O} +$

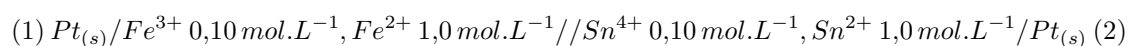


3. Donner les équations des droites du diagramme.

4. Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ?

► Exercice 8.6 : Pile fer-étain

On construit la pile suivante :



On donne $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$.

1. Préciser sur un schéma, la polarité des électrodes (1) et (2), le sens du courant. Écrire la réaction globale de fonctionnement de la pile.
2. On appelle x la quantité de matière (en mol) d'électrons débités par la pile pour un litre de solution. Exprimer la force électromotrice ΔE de la pile en fonction de x et tracer $\Delta E = f(x)$.
3. Quelle est la constante d'équilibre K° de la réaction de fonctionnement de la pile ?

► **Exercice 8.7 : Potentiel du fer**

Le potentiel normal du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est $E^\circ = 0,77 V$.

En présence d'ions F^- , on a la réaction $Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+}$ de constante $K^\circ = 1,0 \cdot 10^3$.

Quel est le potentiel standard apparent du couple $Fe(III)/Fe(II)$ en présence de F^- ?

Commenter.

► **Exercice 8.8 : Diagramme potentiel-pH du mercure**

On donne :

$E^\circ (Hg_2^{2+}/Hg_{(l)}) = 0,76 V$ et $E^\circ (Hg_2^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91 V$ ainsi que $pK_s (Hg(OH)_2(s)) = 25,3$.

Tracer le diagramme potentiel-pH des systèmes du mercure pour des concentrations en espèces dissoutes égales à $0,10 mol.L^{-1}$.

► **Exercice 8.9 : Diode et complexation**

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants à $pH = 0$:

$$IO_3^- / I_2(aq) E_1^\circ = 1,12 V$$

$$I_2(aq) / I^- E_2^\circ = 0,58 V$$

1. Écrire la réaction se produisant quand on met en présence en solution aqueuse, du NaI (soluble), du $NaIO_3$ (soluble) et de l'acide chlorhydrique. Calculer sa constante d'équilibre K° .
2. On met dans un litre d'eau, $0,10 mol$ de NaI , $0,10 mol$ de $NaIO_3$ et $1,0 \cdot 10^{-3} mol$ de HCl . Calculer le pH et les concentrations des espèces en solution.

► **Exercice 8.10 : Oxydation du mercure**

On met, dans une solution de chlorure ferrique $FeCl_3$ à $1,0 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$, un excès de mercure $Hg_{(l)}$ et de chlorure mercurieux $Hg_2Cl_2(s)$ (calomel).

1. À partir de données, calculer le potentiel normal du couple $Hg_2Cl_2(s)/Hg_{(l)}$.
2. Que se passe-t-il lors de l'expérience décrite ?
3. Calculer l'état final (concentrations et potentiel).

Données :

$$Hg_2Cl_2(s) K_s = 1,0 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{Couple } Fe^{3+}/Fe^{2+} E_1^\circ = 0,77 V$$

$$\text{Couple } Hg_2^{2+}/Hg_{(l)} E_2^\circ = 0,77 V$$



— Le coup de pouce —

Exercice 1 :

3. On trouve $pH = 1,0$ et $e = 0,468 V$.

Exercice 2 :

1. On trouve $pK_s = 17,1$.

2. On trouve $pK_s = 16,4$.

3. Faire un tableau d'avancement (on trouve $pK_d = 9,6$ ou $9,7$).

Exercice 4 :

On trouve $K_{s1} = 1,58 \cdot 10^{-14}$ pour $\underline{Cd(OH)_2} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$ et $K_{s2} = 5,01 \cdot 10^{-14}$ pour $H_2O + \underline{Cd(OH)_2} \rightleftharpoons H_2CdO_2 + H_3O^+$.

Exercice 5 :

2. Effectuer un tableau d'avancement.

3. On trouve $K^\circ = 10^{21}$.

Exercice 6 :

Il faut utiliser l'unicité du potentiel.

Exercice 7 :

1. Il faut utiliser l'unicité du potentiel. On peut aussi faire un cycle de Born-Haber.

