

1/ Ions du chrome en solution aqueuse:

1/ On se propose d'étudier le pouvoir oxydant du chrome (VI) en fonction du pH.

On considérera uniquement les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

a) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome(III) à partir d'une solution d'ions Cr^{3+} à 1 mol.L^{-1} .

b) Tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ pour $\text{pH} \leq 7,0$ à 25°C pour le système $\text{Cr(VI)} / \text{Cr(III)}$. La concentration de chaque espèce dissoute est prise égale à 1 mol.L^{-1} .

2/ Application à la séparation de deux halogénures par oxydation sélective.

a/ Dans les mêmes conditions que précédemment, tracer $E_1 = f(\text{pH})$ pour le couple $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$ et $E_2 = f(\text{pH})$ pour le couple $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$: on se limitera dans les deux cas à $\text{pH} \leq 7$.

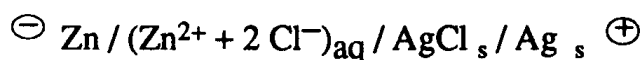
b/ Montrer qu'il est possible d'oxyder les ions iodure sans oxyder les ions bromure en utilisant l'oxydant Cr(VI) .

Produit de solubilité à 25°C : $\text{Cr}(\text{OH})_3$: $\text{pK}_S = 30,2$

Couple	Potentiel standard à 25°C en V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	1,33
$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$	0,62
$\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$	1,10

2/ Étude d'une pile:

On réalise la pile électrochimique suivante :



La f.é.m. de cette pile est $E = 1,053 \text{ V}$ à 298 K sous 1 bar. La concentration de la solution de chlorure de zinc est égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Écrire les réactions intervenant aux électrodes et la réaction globale dans la pile.

2/ Déterminer le potentiel rédox standard du couple $\text{AgCl}_s / \text{Ag}_s$ à 298 K .

$$F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$E^0(\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Zn}_s) = -0,76 \text{ V (à } 298 \text{ K)}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,059 \log x \text{ (à } 298 \text{ K)}$$

$$\text{pK}_S(\text{ZnS}) = 22,8$$

3/ Degrés d'oxydation de l'azote

Couple rédox	$\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	HNO_2/N_2
Noms	ion hydroxyl-ammonium / ion ammonium	ion nitrate / ion hydroxyl-ammonium	ion nitrate / acide nitreux	acide nitreux / azote
Potentiels rédox standard	1,35	0,729	0,94	1,46

1/ Montrer que l'acide nitreux et l'ion hydroxyl-ammonium sont instables. Écrire les réactions de dismutation correspondantes ?

2/ Calculer le potentiel rédox du couple NO_3^-/N_2

4/ Diagramme E = f(pH) de l'aluminium et applications :

1/ On considère une solution aqueuse contenant 10^{-6} mol.L⁻¹ d'ions aluminium Al³⁺ en milieu initialement acide. On élève progressivement son pH sans variation notable de volume : pour pH = pH₁, l'hydroxyde d'aluminium commence à précipiter ; à pH = pH₂, le précipité est entièrement dissous.

Calculer pH₁ et pH₂.

2/ On se propose de tracer le diagramme potentiel pH de l'aluminium en solution aqueuse pour une concentration molaire totale en élément aluminium égale à 10^{-6} mol.L⁻¹.

On plonge donc dans une solution contenant 10^{-6} mol.L⁻¹ d'ion aluminium et on mesure le potentiel E (par rapport à l'ENH).

- Exprimer E_f (E frontière) en fonction du pH dans les domaines suivants :

pH < pH₁ pH₁ < pH < pH₂ pH > pH₂

- Tracer le diagramme E = f(pH). Indiquer les zones de prédominance de l'ion Al³⁺, de l'ion tétrahydroxoaluminate (III) (Al(OH)₄⁻) et d'existence de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ ou de l'aluminium Al.

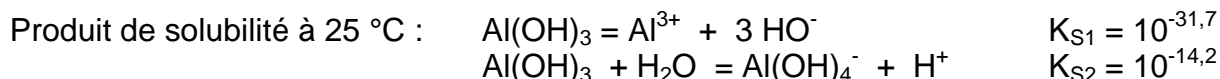
3/ Utilisation du diagramme tracé

a/ Tracer sur celui-ci le potentiel E₁ du couple H⁺_{aq} / H₂ en fonction du pH (graphe C₁) et le potentiel E₂ du couple O₂ / H₂O en fonction du pH (graphe C₂). On prendra la convention : pO₂ = 1 bar, pH₂ = 1 bar.

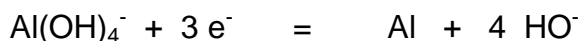
Expliquer la signification des trois domaines limités par les droites C₁ et C₂.

b/ Il est rappelé que l'aluminium peut être recouvert d'une couche d'oxyde qui le protège d'une oxydation ultérieure (il subit le phénomène de passivation).

Montrer que l'aluminium métal peut subir, au contact de l'eau, soit le phénomène de corrosion soit le phénomène de passivation selon les conditions.



Couple	Potentiel rédox standard à 25°C en V
O ₂ / H ₂ O	1,23
H ⁺ / H ₂	0,00
Al ³⁺ / Al	- 1,66
Al(OH) ₄ ⁻ / Al	-2,29



5/ Potentiels rédox de l'uranium:

On donne les potentiels rédox standard suivants:

Couple	Potentiel rédox standard à 25°C en V
U ³⁺ / U	-1,8
U ⁴⁺ / U ³⁺	-0,63
UO ₂ ⁺ / U ⁴⁺	0,60
UO ₂ ²⁺ / UO ₂ ⁺	0,05

1/ Donner le degré d'oxydation de l'uranium dans chacun de ces corps.

2/ Calculer les potentiels rédox standard des couples (U⁴⁺ / U), (UO₂⁺ / U), (UO₂²⁺ / U)

3/ Montrer que UO₂⁺ se dismute en UO₂²⁺ et U⁴⁺.

4/ Écrire la réaction de dismutation de UO₂⁺ en milieu acide. Définir puis calculer la constante de l'équilibre de dismutation.

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

6/ Diagramme E = f(pH) de l'eau de chlore :

Le diagramme potentiel – pH joint permet de prévoir l'évolution en fonction du pH des propriétés oxydo-réductrices des espèces chlorées en solution aqueuse.

Les concentrations molaires des espèces dissoutes y sont supposées égales à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

1/ Pour étudier l'action d'une eau de chlore sur les solutions ferreuses, représenter sur le même graphe le diagramme potentiel pH relatif à l'oxydation des solutions ferreuses, pour des concentrations molaires des espèces dissoutes égales à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

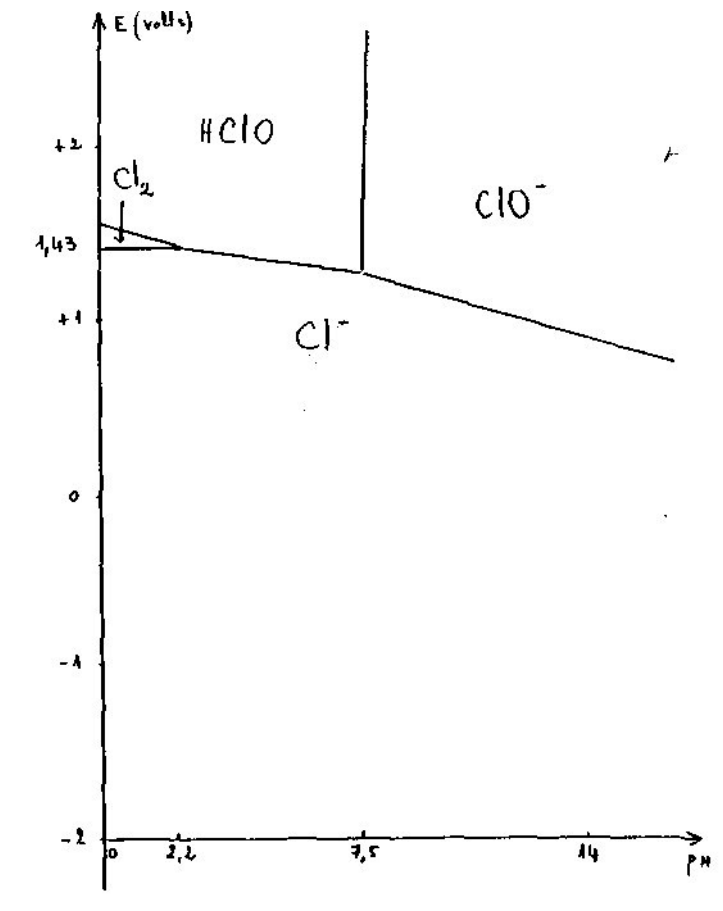
2/ L'eau de chlore oxyde-t-elle les solutions ferreuses à tout pH ?

3/ Écrire les réactions d'oxydo-réduction qui se produiront dans les cas suivants:

pH=0 pH=4 pH=10

données: $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

produits de solubilité des hydroxydes: $K_{\text{sol}} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 10^{-15}$
 $K_{\text{sol}} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-37}$



7/ Pile à combustible :

On considère une pile à combustible alimentée par du dioxygène (le comburant) et par du dihydrogène (le combustible).

L'électrolyte dans lequel sont plongées les deux électrodes est une solution aqueuse de potasse dont la température est maintenue à 298 K, à l'aide d'un thermostat.

1/ Quelle réaction a lieu à chaque électrode lorsque la pile débite ?

2/ A la température $T = 298 \text{ K}$, la réaction globale:



est caractérisée par une variation d'enthalpie standard ΔH° et d'enthalpie libre standard ΔG° valant respectivement:

$$\Delta H^\circ = -285,84 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ = -237,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

a/ Indiquer la quantité de chaleur, pour une mole de combustible consommée que doit évacuer le thermostat pour maintenir la température à 298 K.

b/ Calculer la force électromotrice de la pile quand les gaz sont chacun à la pression partielle de 1 bar.

On donne $F = 96500 \text{ C}$.

8/ Influence de la complexation sur le caractère oxydo-réducteur du système $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$:

1/ Les ions fer (III) et fer (II) forment avec les ions éthylène diamine tétracétate Y^{4-} des complexes très stables notés respectivement FeY^- et FeY^{2-} .

On pose $\text{pY} = -\log [\text{Y}^{4-}]$ avec $[\text{Y}^{4-}]$ étant la concentration de l'éthylène diamine tétracétate libre en solution.

a/ Calculer le pY d'une solution renfermant simultanément des ions Fe^{3+} et FeY^- chacun à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans quel domaine de pY, Fe^{3+} prédomine t-il ?
Même question pour FeY^- .

b/ Calculer le pY d'une solution renfermant simultanément des ions Fe^{2+} et FeY^{2-} chacun à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans quel domaine de pY, Fe^{2+} prédomine t-il ?
Même question pour FeY^{2-} .

2/ On considèrera que les espèces en solution autres que Y^{4-} sont à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a/ Écrire les demi-équations de réaction des couples rédox ci-dessous. Exprimer le potentiel E_1 , E_2 et E_3 de chaque couple rédox en fonction de pY .

On précisera le domaine de pY pour lequel le couple considéré est prépondérant:

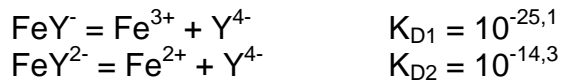
couple (1): Fe^{3+} / Fe^{2+} couple (2): FeY^- / Fe^{2+} couple (3): FeY^- / FeY^{2-}

b/ Tracer le diagramme potentiel – pY en indiquant dessus les domaines de prédominance des différentes espèces.

c/ Comment le caractère oxydo – réducteur du système fer (III) / fer (II) évolue – t-il en fonction de $[Y^{4-}]$?

Était-ce prévisible ? Justifier.

données: $E^\circ (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$



9/ Corrosion du fer:

1/ Donner les structures dans l'état fondamental de l'atome de fer et de l'ion Fe^{2+} ($Z = 26$). Citer trois propriétés de l'élément fer qui en font un élément de transition.

2/ On donne le diagramme potentiel-pH correspondant aux degrés d'oxydation 0, +II et +III du fer. Ce diagramme a été tracé pour des concentrations des espèces en solution autres que H^+ toutes égales à 0,1 mol/L.

Sur ce diagramme (correspondant au fer, à ses ions et à leurs hydroxydes), figurent les courbes des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O .

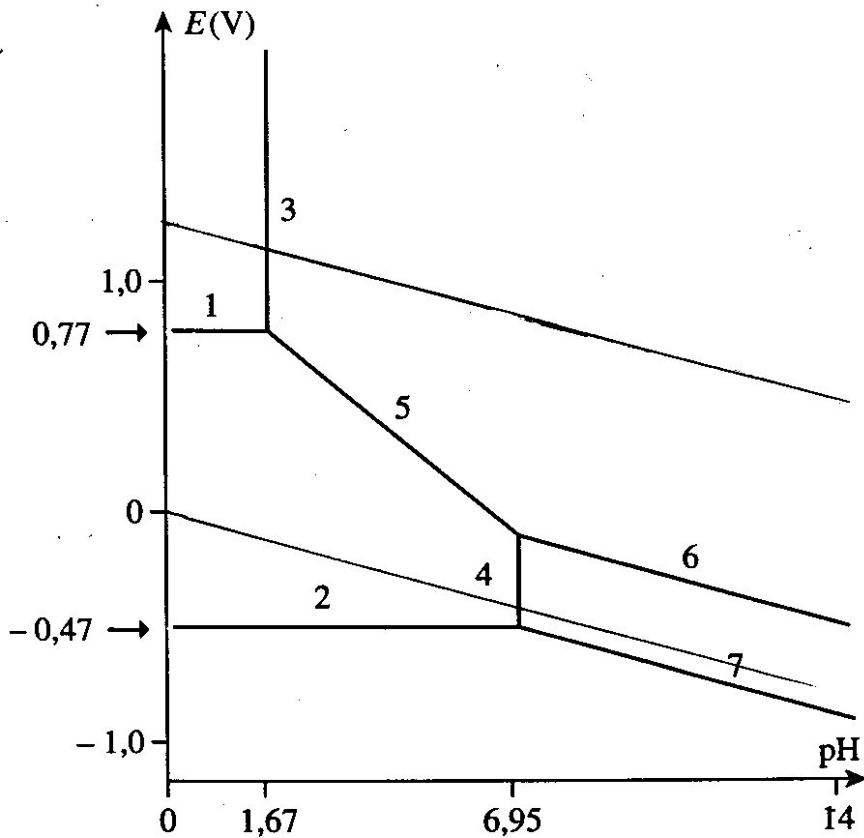
a) Préciser la nature de l'espèce prédominante dans chaque domaine. Donner la réponse sur le diagramme. Préciser quelles sont les droites relatives aux couples de l'eau.

b) En utilisant le diagramme prévoir les réactions thermodynamiquement possibles à $pH = 0$ lorsque l'on met en présence:

- du fer métallique et de l'acide chlorhydrique en maintenant le système à l'abri de l'air.
- du fer métallique et une solution contenant des ions Fe^{3+} .
- une solution contenant des ions Fe^{2+} et de l'air.

c/ En supposant que les hydroxydes peuvent former une couche étanche, indiquer sur le diagramme les domaines de corrosion immunité et passivation

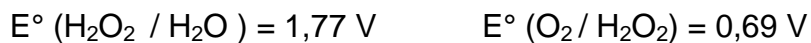
Données Fe^{3+}/Fe^{2+} $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ Fe^{2+}/Fe $E^\circ = - 0,44 \text{ V}$



10/ Action de l'eau oxygénée sur les ions iodure:

On prendra $2,3.R.T/F = 0,059 \text{ V}$

1/ Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée H_2O_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction des renseignements suivants:



On prendra une pression partielle de 1 bar pour le dioxygène.

Indiquer le domaine de prépondérance des différentes espèces. Que peut-on en déduire sur la stabilité de l'eau oxygénée.

2/ La dissolution du diiode conduit essentiellement aux espèces: I_2 (dissous), I^- (iodure) et IO_3^- (iodate). L'acide HI est un acide fort et l'acide HIO_3 sera considéré comme un acide fort.



a/ Déterminer $E^\circ (\text{IO}_3^- / \text{I}_2)$.

2/ Dédure du diagramme les valeurs des potentiels rédox suivants: $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ et $E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$

3/ Tracer les deux droites relatives aux couples de l'eau pour $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1$ bar après avoir démontré leurs équations.

4/ En utilisant le diagramme, indiquer si les composés mis en présence réagissent et si c'est le cas préciser la réaction qui a lieu.

a/ cobalt métal dans une solution acide où la concentration en H^+ est de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

b/ solution aqueuse aérée d'ions Co^{2+} si le pH est égal à 5

c/ cobalt métal en présence d'ions Co^{3+} dans une solution acide à pH 1

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

13/ Pile argent - zinc:

On considère la pile schématisée par : $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$

La concentration d'ions Ag^+ est de $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ et celle des ions Zn^{2+} de $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des deux électrodes.

2/ En déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement. Indiquer sur un schéma très simple le sens de circulation du courant et des électrons à l'extérieur de la pile. Déterminer la fem de cette pile.

3/ Calculer la constante d'équilibre de la réaction

4/ Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

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

14/ Pile argent – argent:

On considère la pile schématisée par :

(pôle -) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{CN}^- || \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- | \text{Ag}$ **(pôle +)**

On introduit dans le compartiment de gauche d'abord 4×10^{-3} moles de nitrate d'argent puis 4×10^{-2} moles de cyanure de potassium. On assiste alors à la complexation des ions Ag^+ par les ions CN^- (complexe formé $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$).

Dans le compartiment de droite on introduit 4×10^{-2} moles de nitrate d'argent.

La fem mesurée est alors de $1,08 \text{ V}$.

a/ Écrire les expressions des potentiels des deux pôles et à partir de la fem en déduire la concentration en ions Ag^+ dans le compartiment gauche.

b/ En déduire la constante de formation du complexe.

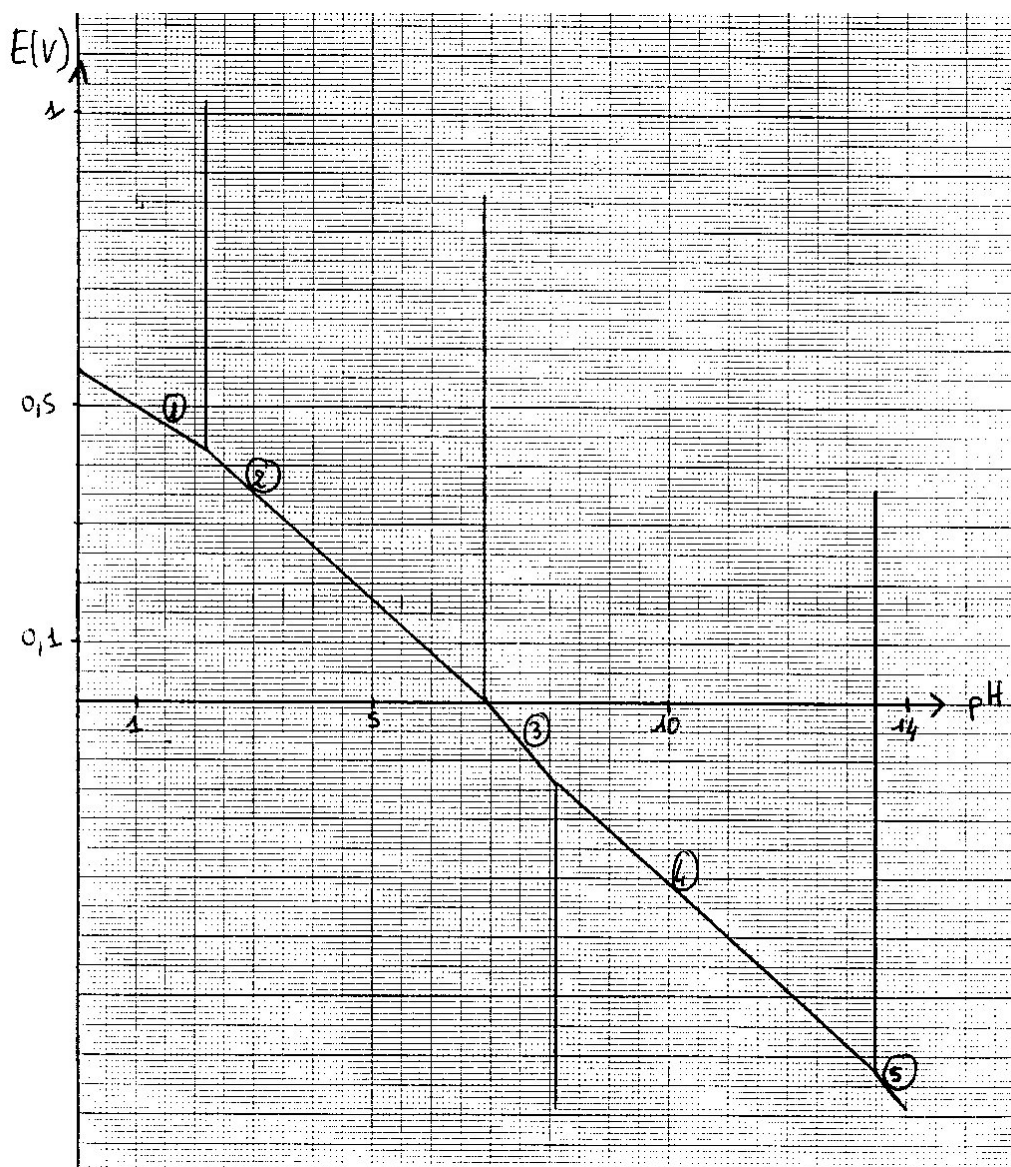
15/ Diagramme potentiel pH de l'arsenic:

Sur le document fourni, on a représenté le diagramme tension-pH des systèmes redox de l'arsenic : $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ (convention : aux frontières la concentration de chaque espèce dissoute vaut 1 mol.L^{-1}).

1/ Compléter le diagramme en indiquant les domaines de prédominance des différentes formes redox de l'arsenic.

Établir les équations (littérales puis numériques) des droites ① et ② .

2/ Représenter sur le même graphe le couple I_2/I^- . (Aux frontières la concentration de chaque espèce dissoute vaut 1 mol.L^{-1})



3/ Il est possible de doser (par exemple par potentiométrie), une solution arsénieuse par une solution d'iode. Pour cela, on rend le milieu basique en utilisant par exemple de l'hydrogencarbonate de potassium.

a/ Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'ion hydrogencarbonate ? Écrire les réactions possibles de cet ion sur l'eau.

b/ Le pH obtenu est de 8,35. Montrer sans démonstration que ce résultat est compatible avec le a).

c/ Quelle est, dans cette zone de pH, la réaction "possible" entre les couples de l'arsenic et I_2/I^- ?

Données:

Coefficient de la relation de Nernst : $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$.

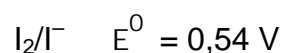
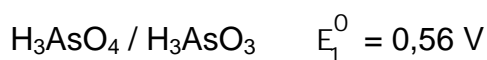
pK_a de couples acide/base

a/ En solution aqueuse, l'acide arsénieux H_3AsO_3 (ou $HAsO_2 + H_2O$) se comporte comme un monoacide de $pK_a = 8,1$.

b/ Pour l'acide arsénique H_3AsO_4 , les trois acidités correspondent à $pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 6,9$; $pK_3 = 13,5$

c/ Pour l'acide carbonique (CO_2, H_2O ou H_2CO_3) $pK_1 = 6,5$ et $pK_2 = 10,2$

Potentieux redox standard



16/ Réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion I^- :

On donne en annexe le diagramme potentiel-pH de l'iode (concentrations en espèces dissoutes iodées prises égales à 1 mol.L^{-1}) sur lequel on a superposé une partie du diagramme potentiel-pH du fer (même convention pour les espèces dissoutes du fer). L'objectif est de compléter le diagramme potentiel-pH du fer afin de discuter de la possibilité de réduction du fer(III) par les ions iodure.

a/ Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer(III).

b/ Compléter le diagramme potentiel-pH du fer (à rendre avec la copie) en construisant les portions de droites représentant les frontières entre les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes :

- Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$
- Fe^{3+} et Fe^{2+}
- $Fe(OH)_3$ et Fe^{2+}

On donnera obligatoirement les équations des droites frontières.

c/ Préciser le domaine de pH dans lequel la réaction de réduction du fer (III) par les

ions iodure est thermodynamiquement possible. Écrire le bilan de la réaction attendue à pH = 1; calculer sa constante d'équilibre.

d/ À pH = 5, indiquer la réaction attendue entre les couples Fe(III) / Fe(II) et I₂ (aq) / I⁻ (aq), les espèces solubles étant toutes initialement à la concentration de 1 mol.L⁻¹.

Données:

Potentiers standard à 25 °C (V):

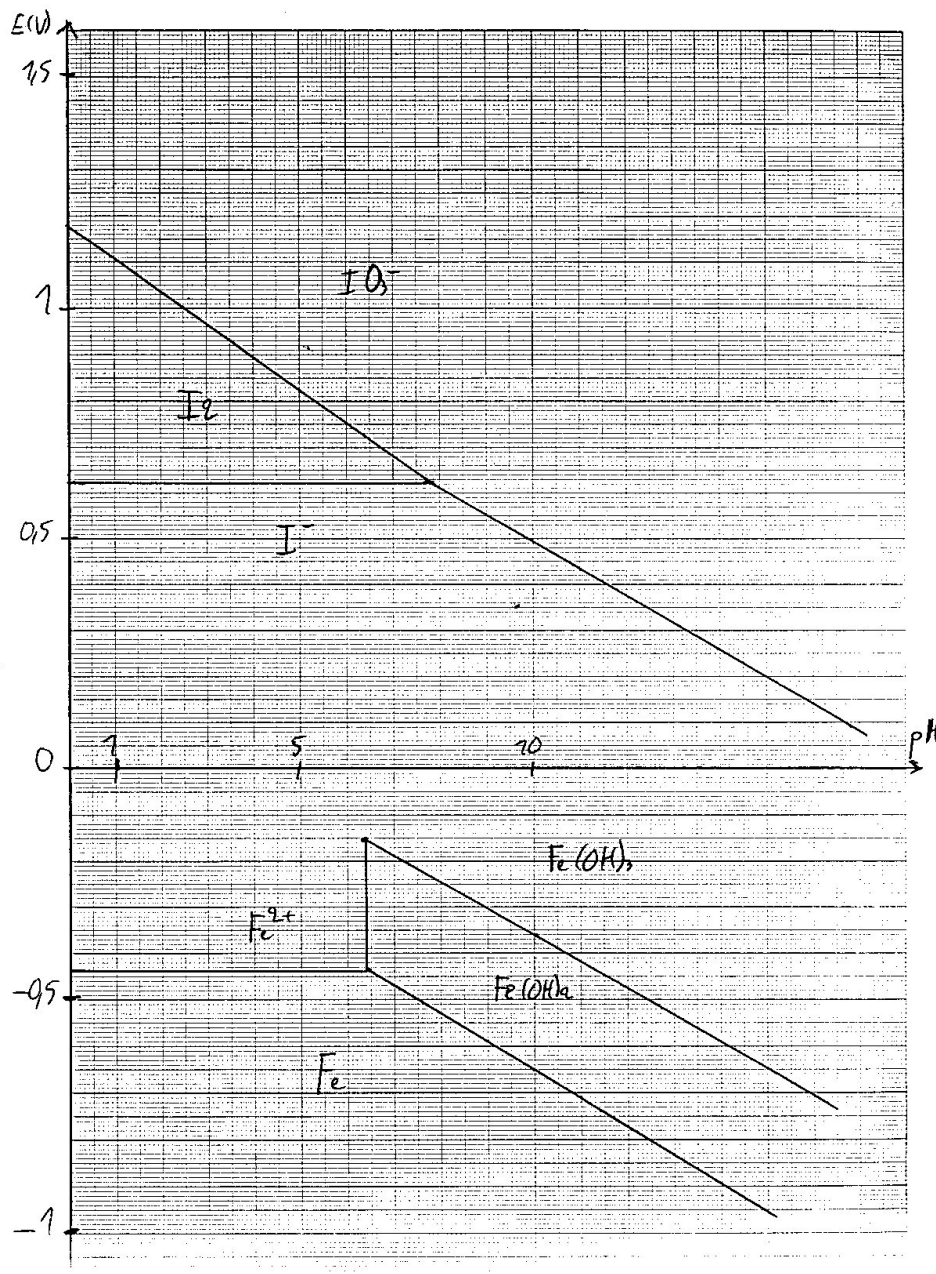
Fe³⁺ (aq) / Fe²⁺ (aq): 0,77 V

I₂ (aq) / I⁻ (aq): 0,62 V

Produits de solubilité à 25 °C (V):

Fe(OH)₃ : pK_S = 38,0

Fe(OH)₂ : pK_S = 15,0



17/ Diagramme potentiel-pH du fer:

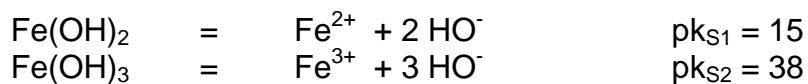
Étudier le diagramme potentiel-pH du fer en solution aqueuse.

On considère une concentration de travail de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les espèces chimiques intervenant sont:

Fe (métal solide), les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , les précipités solides $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$



1/ Déterminer les valeurs des pH de précipitation des hydroxydes.

2/ Tracer le diagramme potentiel pH.

3/ Indiquer les risques de corrosion pour le fer métal au contact de l'eau désaérée puis au contact de l'eau contenant du dioxygène dissous.

4/ Donner s'il y a lieu l'équation de la réaction chimique pour un pH de 1 quand on met en contact des ions ferriques et du fer à l'état de métal.

5/ Indiquer l'évolution du caractère oxydant du fer III en fonction du pH.

18/ Diagramme potentiel-pH du cuivre:

Étudier le diagramme potentiel-pH du cuivre en solution aqueuse.

1/ Indiquer les différentes espèces possibles avec leur nombre d'oxydation.

2/ Déterminer les pH d'apparition des espèces $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O .

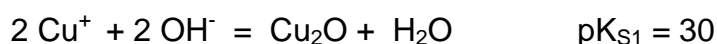
3/ Tracer le diagramme potentiel pH.

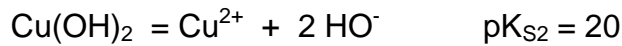
4/ Indiquer si une plaque de cuivre peut exister au contact d'une solution aqueuse neutre ou acide (HCl).

5/ Quelle est la réaction qui se déroule pour une plaque de cuivre placée dans une solution aqueuse acide au contact du dioxygène de l'air ?

données: $E_1^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = + 0,52 \text{ V}$ $E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = + 0,16 \text{ V}$

$\text{Cu}(\text{OH})$ n'existe pas en solution aqueuse : il se transforme spontanément en Cu_2O (oxyde solide) selon la réaction suivante:



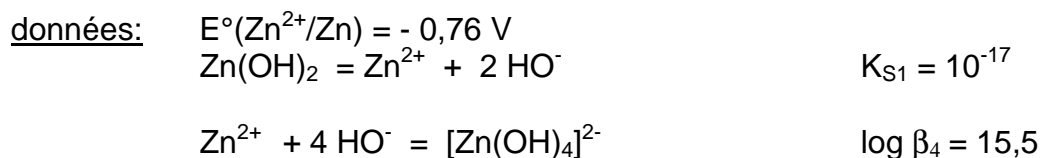


La concentration de travail est de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

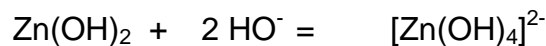
19/ Diagramme potentiel-pH du zinc:

Étudier le diagramme potentiel-pH du zinc en solution aqueuse.

- 1/ Indiquer les différentes espèces possibles avec leur nombre d'oxydation.
- 2/ Déterminer le pH d'apparition de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_2$ puis son pH de dissolution en $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- 3/ Tracer le diagramme potentiel pH.
- 4/ Indiquer si une plaque de zinc peut exister au contact d'une solution aqueuse.
- 5/ Quelles sont les réactions qui se déroulent pour une plaque de zinc placée dans une solution de base concentrée ainsi que dans une solution d'acides à anion non oxydant (HCl par exemple)



L'hydroxyde de zinc se dissout en milieu basique:



La concentration de travail est de $0,01 \text{ mole.L}^{-1}$

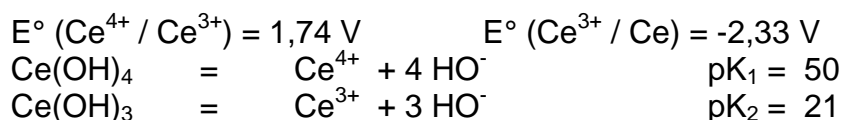
20/ Diagramme potentiel-pH du cérium:

Étudier le diagramme potentiel-pH du cérium en solution aqueuse.

On considère une concentration de travail de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les espèces chimiques intervenant sont:

Ce (métal solide), les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , les précipités solides $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

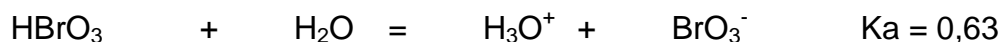


- 1/ Tracer le diagramme potentiel - pH
- 2/ Examiner les conditions de corrosion du cérium métal.

21/ Diagramme potentiel-pH du brome:

Étudier le diagramme potentiel-pH du brome en solution aqueuse pour les degrés d'oxydation -I, 0 et V sachant que:

$$E^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,09 \text{ V} \quad E^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,48 \text{ V}$$



Pour simplifier on prendra la concentration de toutes les espèces en solution égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Enfin vous étudierez les points suivants:

- stabilité du dibrome en solution aqueuse
- stabilité de l'ion bromure en solution aqueuse
- mise en contact en milieu très acide (pH inférieur à 0,2) de l'ion bromure et de l'acide bromhydrique.
- Possibilité d'oxydation de l'eau par le dibrome

22/ Diagramme potentiel - pNH₃ du cuivre:

Tracer le diagramme potentiel - pNH₃ du cuivre en solution aqueuse. On prendra la concentration de toutes les espèces en solution égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$E_1^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = + 0,52 \text{ V} \quad E_2^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = + 0,16 \text{ V}$$

Les espèces à considérer sont Cu, Cu⁺, Cu²⁺ ainsi que les différents complexes suivants dont on donne les pK_D (dissociation):



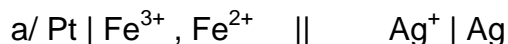
23/ Équilibrage réactions rédox:

Équilibrer les réactions avec les réactifs et les produits suivants:

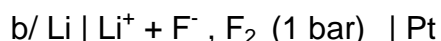
Réactif 1	Réactif 2	Produit 1	Produit 2	Milieu
ClO_4^-	I^-	HIO	Cl^-	acide
NO_3^-	Al	NH_3	Al^{3+}	acide
ClO^-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Cl^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	basique
ClO_4^-	C	CO_3^{2-}	Cl_2	basique

24/ Pile argent – fer:

Pour chacune des piles suivantes indiquer la fem initiale, les pôles et la réaction quand la pile débite.



$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Ag}^+]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{Li}^+]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{F}^-]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Données: $E^\circ (\text{F}_2 / \text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Li}^+ / \text{Li}) = - 3,05 \text{ V}$
 $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

25/ Potentiels d'électrode:

Déterminer le potentiel que prend une électrode :

a/ de platine dans une solution de pH égal à 2 contenant du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ et du sulfate de chrome (III) $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

b/ de platine dans une solution d'acide chlorhydrique $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de $0,5 \text{ bar}$.

Données: $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ $E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

26/ Pile mercure – étain:

On considère la pile schématisé par :



$$[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{4+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^\circ (\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V} \quad E^\circ (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

Les solutions des deux compartiments ont le même volume de 50 mL .

1/ Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement. En déduire la constante d'équilibre.

2/ Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

27/ Potentiel du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

Calculer le potentiel standard apparent du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ pour un pH de 5. Indiquer l'évolution de ce potentiel en milieu plus acide.

$$E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

28/ Composition à l'équilibre:

On mélange 10 mL de solution de chlorure d'étain (II) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL de solution de chlorure de fer (III) également à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre de la réaction puis déterminer la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

$$E^\circ (\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

29/ Pile avec cuivre complexé:

On réalise une pile en associant une électrode standard à hydrogène à une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans 40 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute 10 mL d'ammoniaque à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

On admet qu'il ne se forme que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et que la concentration en NH_4^+ est négligeable devant celle de NH_3 .

a/ Déterminer la fem de la pile à partir de $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

b/ Calculer $E^\circ ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu})$ sachant que $\log \beta_4 ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13,2$. Conclure sur l'influence de la complexation.

30/ Pile avec fer complexé:

Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} forment tous deux des complexes hexacyanés dont les constantes de dissociation sont respectivement 10^{-31} et 10^{-24} . On donne $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,35 \text{ V}$.

a/ Nommer les complexes.

b/ On considère une solution S_1 où coexistent des ions Fe^{3+} à la concentration $C_1 = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ et des ions Fe^{2+} à la concentration $C_2 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

On ajoute progressivement 100 cm^3 d'une solution S_0 d'ions cyanure à la concentration $C_0 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$ à 100 cm^3 de la solution S_1 . On obtient une solution S_2 .

Écrire dans l'ordre où elles interviennent les réactions qui se produisent. Sont-elles quantitatives ? Justifier qualitativement vos réponses. Calculer toutes les concentrations des ions dans la solution S_2 .

c/ On réalise la pile à 298 K schématisée par la chaîne suivante:

Pt / solution S_1 // pont salin // solution S_2 / Pt

Calculer les potentiels d'électrode. En déduire l'équation globale de fonctionnement ainsi que le signe des pôles de la pile. Calculer alors la force électromotrice de la pile.

31/ Diagramme potentiel pH du manganèse:

On demande de tracer le diagramme potentiel pH du manganèse dans les états d'oxydation VII, IV, II et 0 entre les espèces suivantes:

solides: Mn MnO₂ Mn(OH)₂
ions en solution (1 mol.L⁻¹): Mn²⁺ MnO₄⁻

On donne: E° (Mn²⁺/ Mn) = -1,19 V E° (MnO₂/ Mn²⁺) = 1,23 V
E° (MnO₄⁻/ MnO₂) = 1,69 V
Ks (Mn(OH)₂) = 4x10⁻¹⁴

32/ Diagramme potentiel pH du chrome:

On demande de tracer le diagramme potentiel pH du chrome dans les états d'oxydation VI, III, II et 0 entre les espèces suivantes:

solides: Cr Cr(OH)₂ Cr(OH)₃
espèces en solution (0,01 mol.L⁻¹): H₂CrO₄ HCrO₄⁻ CrO₄²⁻
Cr³⁺ Cr²⁺

On donne: E° (H₂CrO₄/ Cr³⁺) = 1,33 V E° (Cr³⁺/ Cr²⁺) = -0,41 V
E° (Cr²⁺/ Cr) = -0,91 V

H₂CrO₄ pK₁ = 0,75 pK₂ = 6,45
pKs₁ (Cr(OH)₃) = 30 pKs₂ (Cr(OH)₂) = 17

33/ Diagramme potentiel pCl du cuivre:

On demande de tracer le diagramme potentiel pCl du cuivre dans les états d'oxydation II, I et 0 entre les espèces suivantes:

solides: Cu CuCl CuCl₂⁻
espèces en solution (0,01 mol.L⁻¹): CuCl₂ CuCl⁺ Cu²⁺ Cu⁺

On donne: E° (Cu²⁺/ Cu⁺) = 0,17 V
E° (Cu⁺/ Cu) = 0,52 V

pKs₁ (CuCl) = 6,7

CuCl₂⁻ = CuCl + Cl⁻ pK = -2
CuCl₂ = CuCl⁺ + Cl⁻ pK_{D1} = -0,7
CuCl⁺ = Cu²⁺ + Cl⁻ pK_{D2} = 0,1