

EXERCICES – SÉRIE J

Réactions rédox – Electrochimie

- J.1.** Equilibrer les équations ioniques suivantes en utilisant la méthode des nombres d'oxydation :
- a) $(K^+)_2(Cr_2O_7^{2-}) + H^+Cl^- \rightleftharpoons K^+Cl^- + Cr^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O + Cl_2$
b) $Zn + Na^+(NO_3^-) + Na^+(OH^-) \rightleftharpoons (Na^+)_2(ZnO_2^{2-}) + NH_3 + H_2O$
- J.2.** L'acide oxalique $H_2C_2O_4$ en milieu acide est oxydé par les ions permanganate MnO_4^- jusqu'à être complètement minéralisé.
- a) Equilibrer l'équation correspondant à cette réaction :
 $H^+ + MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$
- b) Quel volume d'une solution de $KMnO_4$ 0,200 M réagira quantitativement avec 50 ml d'acide oxalique 0,100 M en milieu acide ?
- J.3.** Une pile galvanique est formée d'un premier compartiment contenant une électrode d'étain plongeant dans une solution aqueuse d'ions Sn^{2+} et d'un second compartiment, dans lequel une électrode d'argent est en contact avec une solution de cations Ag^+ .
- Données : $E^0 (Sn^{2+}/Sn) = -0,14 \text{ V / SHE}$; $E^0 (Ag^+/Ag) = +0,80 \text{ V / SHE}$
- a) Ecrire la réaction rédox globale qui se produit spontanément dans cette pile et calculer la valeur de son enthalpie libre standard.
- b) Calculez la force électromotrice standard ΔE^0 de la pile.
- J.4.** a) En utilisant les données de la table au verso, calculer les potentiels standard des couples Tl^{3+}/Tl et Cu^{2+}/Cu^+ .
- b) Une réaction dans laquelle une espèce est simultanément réduite et oxydée est appelée *disproportionation* ou *dismutation*. La réaction inverse est appelée la *conproportionation*. Quelle est la constante d'équilibre K de la réaction de disproportionation du Cu(I) : $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$, en solution aqueuse à 25°C ? Qu'en déduire de la stabilité des ions Cu^+ en solution ?
- J.5.** L'enthalpie molaire standard de formation des ions Ag^+ en solution aqueuse est $\Delta H_f^0 = 105,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. ΔH_f^0 et S^0 sont réputés indépendants de la température sur l'intervalle 25-100°C. Quel est le potentiel standard du couple Ag^+/Ag à $T = 100^\circ\text{C}$?
- J.6.** On prépare 200 mL d'une solution aqueuse à partir de 3,80 g de chlorure de palladium (II) à une température de 25°C. On trempe dans la solution une feuille de palladium métallique, ainsi qu'une électrode de référence au calomel saturée en KCl. On connecte la feuille métallique au pôle positif d'un voltmètre et l'électrode au calomel au pôle négatif. Quelle sera la différence de potentiel ΔE affichée par le voltmètre ?
- Données : coefficient d'activité $\gamma (Pd^{2+}) = 0,93$;
 $E_{\text{réf.}} (Hg_2Cl_2/Hg, KCl \text{ sat.}) = E_{\text{réf.}} (SCE) = 0,248 \text{ V / SHE}$.

- J.7.** Une pile galvanique est formée d'un premier compartiment contenant une électrode de plomb plongeant dans une solution aqueuse d'ions Pb^{2+} et d'un second compartiment dans lequel une électrode d'étain est en contact avec une solution de cations Sn^{2+} . Une telle pile est représentée schématiquement par la notation $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}$. Calculer le rapport des activités $a(\text{Sn}^{2+})/a(\text{Pb}^{2+})$ pour lequel la force électromotrice de la pile est nulle à $T = 25^\circ\text{C}$ (pile déchargée).
- J.8.** Soit la pile de concentration $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a = 1,00)||\text{Zn}^{2+}(a = 0,15)|\text{Zn}$. a) Calculer sa force électromotrice à $T = 25^\circ\text{C}$. b) Les deux compartiments ont un volume identique. Quelle sera l'activité en ions Zn^{2+} dans chacun d'eux lorsque la pile sera déchargée ?
- J.9.** On dispose d'une électrode de référence AgCl / Ag utilisant du KCl en solution aqueuse pour électrolyte. A 25°C , on mesure pour cette électrode un potentiel $E = + 0,300 \text{ V} / \text{SHE}$.
- a) Quelle est la concentration molaire des ions Ag^+ en solution dans l'électrolyte ?
 b) Quelle est la concentration molaire de KCl dans l'électrolyte ?
- Données : A 25°C : $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,799 \text{ V} / \text{SHE}$. Le produit de solubilité de AgCl est $K_s = 1,8 \times 10^{-10}$. Coefficients d'activité : $\gamma (\text{Ag}^+) = \gamma (\text{Cl}^-) \sim 1$.
- J.10.** Une solution de Cu^{2+} de concentration $0,300 \text{ M}$ est électrolysée entre deux électrodes de cuivre de masse $m = 1,00 \text{ kg}$ pendant exactement une heure sous un courant de $10,0 \text{ A}$. Donnée : $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} / \text{SHE}$, $\gamma (\text{Cu}^{2+}) = 0,08$.
- a) Quelle est la masse de l'anode et celle de la cathode à la fin de l'électrolyse ?
 b) Quelle est la concentration finale en cations Cu^{2+} de la solution ?

Question d'examen (Examen 2016)

- J.11.** On verse dans un bécher en verre 250 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ et 250 ml d'une solution de sulfate d'argent Ag_2SO_4 10^{-2} M . On dépose au fond du bécher une pièce de cuivre de $3,05 \text{ g}$ et une pièce d'argent pur de $2,80 \text{ g}$ en prenant garde que ces deux pièces métalliques ne se touchent pas.

Données: $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V} / \text{SHE}$; $E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,520 \text{ V} / \text{SHE}$; $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,159 \text{ V} / \text{SHE}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $\gamma (\text{Ag}^+) \approx \gamma (\text{Cu}^{2+}) \approx 1$

- a) Écrire l'équation chimique équilibrée de la réaction globale. Établir le sens spontané de la réaction en comparant les potentiels standard des couples redox concernés.
- b) Calculer le quotient réactionnel initial et la constante d'équilibre de la réaction.
- c) On laisse évoluer la réaction jusqu'à l'équilibre. Quelles seront les concentrations finales respectives des ions Cu^{2+} et Ag^+ en solution ?
- d) Identifier la cathode et l'anode. Que se produit-il en solution et à la surface des deux pièces de métal respectives ? Justifier votre réponse.

Réponses :

- J.2. b) $V = 10,0 \text{ ml}$
 J.3. a) $2 \text{ Ag}^+ + \text{Sn} \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{Sn}^{2+}$, $\Delta G_r^0 = -181,39 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $\Delta E^0 = 0,94 \text{ V}$.
 J.4. a) $E^0(\text{TP}^{3+}/\text{TI}) = +0,73 \text{ V / SHE}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,16 \text{ V / SHE}$; b) $K = 1,22 \times 10^6$
 J.5. $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})_{100^\circ\text{C}} = +0,726 \text{ V / SHE}_{25^\circ\text{C}}$
 J.6. $\Delta E = +0,642 \text{ V}$
 J.7. $a(\text{Sn}^{2+}) / a(\text{Pb}^{2+}) = 2,97$
 J.8. a) $\Delta E = 0,024 \text{ V}$; b) $a(\text{Zn}^{2+}) = 0,575$
 J.9. a) $[\text{Ag}^+] = 3,67 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $c(\text{KCl}) = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 J.10. a) $m(\text{anode}) = 988,1 \text{ g}$; $m(\text{cathode}) = 1'011,9 \text{ g}$; b) $[\text{Cu}^{2+}] = 0,300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 J.11. a) $2 \text{ Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{Cu}^{2+}$; b) $Q = 200$, $K = 6,7 \times 10^{15}$; c) $[\text{Ag}^+] = 0 \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$; d) Anode: pièce de cuivre, cathode: pièce de cuivre

Potentiels standard E^0 [Volt] par rapport à SHE à $T = 25^\circ\text{C}$

	E^0, V		E^0, V
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.0	$\text{PdI}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{I}^-$	0.18
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.82	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.13
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-} + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.017
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.70	$\text{Ge}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Ge}^{2+}$	0.0
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36	$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0.15
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.151
$\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}^+$	1.26	$\text{CuI} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	-0.17
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.20	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.31
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09	$\text{Ti}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}$	-0.336
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.00	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.34
$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.94	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	0.92	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$2\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0.92	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$	0.85	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.7628
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.799	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.79	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.69	$\text{H}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-2.25
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	0.566	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.535	$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.713
$\text{Co}(\text{dip})_3^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{dip})_3^{2+}$	0.370	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.355	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.90
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34	$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.270	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (satd KCl)	0.244	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.03
$\text{Ge}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ge}$	0.23		