

TD - CHIMIE

OXYDOREDUCTION

Exo 1 — Pile Zinc et Argent

Soit la pile : $\ominus \text{Zn}_{(s)} / \text{ZnCl}_{2(aq)} // \text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)} \oplus$ avec $[\text{ZnCl}_{2(aq)}] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$

Sa fem vaut $e = 1.015 \text{ V}$ à 298 K et $\frac{de}{dT} = -0.492 \text{ mV/K}$ [Voir la fin du chapitre]

- a - Quelle est la réaction chimique qui se produit lorsque la pile débite ?
- b - Déterminer à 298 K $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r G^\circ$ cette réaction

Exo 2 — Pile au mercure

On considère la pile : $\ominus Pt/H_{2(g)}(1bar)/NaOH // HgO_{(s)}/Hg_{(l)} \oplus$

Rq : La 1/2 réaction de la borne moins a lieu sur une électrode de platine inerte (le platine est un métal noble qui n'intervient pas dans la réaction). La pression en dihydrogène est égale à la pression standard P° .

- a - Préciser les réactions électrochimiques aux électrodes de cette pile et l'équation globale de fonctionnement
- b - Montrer que la fem de cette pile ne dépend pas de la concentration C de la soude.
- c - Sachant que l'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide à 298K vaut -236964 J/mol et celle de l'oxyde mercurique -58478 J/mol , calculer la fem de cette pile à 298K.

Exo 3 — Constante de solubilité

Exprimer, puis calculer à 298 K, le potentiel redox standard à pH = 0, soit E_2° du couple $Fe(OH)_{3(s)}/Fe_{(aq)}^{2+}$ connaissant celui du couple $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ $E_1^\circ = 0,77V$ et le produit de solubilité de $Fe(OH)_{3(s)}$ $K_s = 10^{-38}$

Exo 4 — Potentiels et constante d'équilibre

- a - Calculer le potentiel rédox standard (à pH = 0) E_1° du couple $\text{HBrO}_{3(aq)} / \text{Br}_{2(aq)}$
 b - Pour le couple $\text{Br}_{2(aq)} / \text{Br}_{(aq)}^-$ on donne $E_2^\circ = 1,087 \text{ V}$. Exprimer E_3° du couple $\text{HBrO}_{3(aq)} / \text{Br}_{(aq)}^-$ en fonction de E_1° et E_2° puis le calculer.
 c - Calculer à 298 K la constante d'équilibre de la réaction : $\text{Br}_{2(l)} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(aq)}$

Données :

	$\text{Br}_{(aq)}^-$	$\text{Br}_{2(aq)}$	$\text{HBrO}_{3(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-103,97	4,18	1,7	-237,18

$\text{Br}_{2(l)} / \text{Br}^- : E^\circ_3 = 1,078 \text{ V}$

Exo 5 — Pile Argent calomel

ex 3] La fem de la pile : $\ominus \text{Ag} / \text{AgCl}_{(s)} / \text{HCl} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)} \oplus$ à 25°C vaut 45,5 mV. Le coefficient de température de la pile vaut $0,338 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer à 25°C , pour la réaction globale de fonctionnement de la pile, qu'on écrira, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $S^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$.

Données:

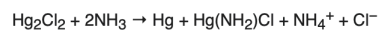
à 298K	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Hg}_{(l)}$
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	96,3	42,6	76,0

Le **calomel** est un [minéral](#) plutôt rare, la forme naturelle du [chlorure de mercure\(I\)](#), de formule Hg_2Cl_2 . Incolore à brun, en passant par le blanc, le gris, jaune et l'ambré, il a été décrit pour la première fois en 1612 par [Turquet de Mayerne](#) en [Allemagne](#), mais est connu au moins depuis l'[Antiquité](#). On le trouve généralement en association avec le [cinabre](#).



Cristaux de calomel (ambre) et de [ferrihydrite](#) (jaune clair) sur une matrice de [chapeau de fer](#), de 3 mm de large

Son nom vient du grec [καλός](#) (*kalos*) signifiant « beau », et [μέλας](#) (*melas*) signifiant « noir »³. Cette [étymologie](#) s'explique probablement par une référence à sa réaction caractéristique de [dismutation](#) avec l'[ammoniac](#), qui, du fait de la formation de mercure sous forme métallique, donne une coloration noire :



Le terme « calomel » est encore couramment utilisé en chimie pour désigner le [chlorure de mercure\(I\)](#).

Exo 6 — Potentiel standard du zinc

Calculer à 298K $E^\circ(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})$ à l'aide des données suivantes :

à 298K	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{Zn}_{(s)}$		41,6
$\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$	-152,84	-107,53
$\text{H}_{2(g)}$		130,68

Exo 7 — Equilibre de complexation

Calculer la constante d'équilibre à 298K de la réaction : $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_{2(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_{4(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$

Sachant que à 298K :

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)} \quad E_1^\circ = 0.51 \text{ V} \qquad \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{(s)} \quad E_2^\circ = 0.34 \text{ V}$$

et les constantes globales de formation des complexes :

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ : \beta_1 = 7.10^{10}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} : \beta_2 = 4.10^{12}$$