

# TD - CHIMIE

## OXYDOREDUCTION

### Exo 1 — Pile Zinc et Argent

Soit la pile :  $\ominus Zn_{(s)}/ZnCl_{2(aq)} // AgCl_{(s)}/Ag_{(s)} \oplus$  avec  $[ZnCl_{2(aq)}] = 0.05 molL^{-1}$

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

a - Quelle est la réaction chimique qui se produit lorsque la pile débite ?

b - Déterminer à  $298K$   $\Delta_rG$ ,  $\Delta_rS$ ,  $\Delta_rH$  et  $\Delta_rG^\circ$  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  $P^\circ$ .

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

Données :

	$Br_{(aq)}^-$	$Br_{2(aq)}$	$HBrO_{3(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
$\Delta rG^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-103,97	4,18	1,7	-237,18

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

## Exo 5 — Pile Argent calomel

 La fém de la pile :  $\text{Ag} / \text{AgCl}_{(s)} / \text{HCl} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$  à 25°C vaut 45,5 mV. Le coefficient de température de la pile vaut  $0,338 \text{ mV.K}^{-1}$ . Calculer à 25°C, pour la réaction globale de fonctionnement de la pile, qu'on écrira,  $\Delta rG^\circ$ ,  $\Delta rS^\circ$ ,  $\Delta rH^\circ$  et  $S^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ .

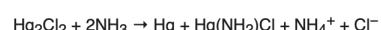
Données :

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

Le **calomel** est un **minéral** plutôt rare, la forme naturelle du **chlorure de mercure(I)**, de formule  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . 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**.



Son nom vient du **grec** καλός (*kalos*) signifiant « beau », et μέλας (*melas*) signifiant « noir »<sup>3</sup>. 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  $E^\circ(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)})$  à l'aide des données suivantes :

à 298K	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Zn <sub>(s)</sub>		41,6
Zn <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-152,84	-107,53
H <sub>2(g)</sub>		130,68

### Exo 7 — Equilibre de complexation

Calculer la constante d'équilibre à 298K de la réaction :  $2Cu(NH_3)_{2(aq)}^+ \rightleftharpoons Cu(NH_3)_{4(aq)}^{2+} + Cu_{(s)}$

Sachant que à 298K :

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

et les constantes globales de formation des complexes :

$$Cu(NH_3)_2^+ : \beta_1 = 7 \cdot 10^{10}$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} : \beta_2 = 4 \cdot 10^{12}$$