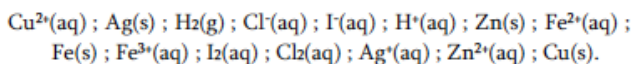


# Exercices supplémentaires d'oxydoréduction (correction sur mon site)

## Réactions simples d'oxydoréduction

### Exercice 1 : Couples oxydant-réducteur

Reconnaître les couples oxydants / réducteurs que l'on peut former avec les espèces ci-dessous (préciser les oxydants et les réducteurs dans chacun des cas) :



### Exercice 2 : Nombre d'oxydation

Préciser les nombres d'oxydation de chacun des éléments dans :  
 $\text{PbO}_4^{2-} / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{ClO}_4^- / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{LiH} / \text{SO}_4^{2-} / \text{N}_2\text{O}_5$

### Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

Etablir les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants, et préciser leur potentiel en fonction des concentrations des différentes espèces :

- $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{aq})$
- $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$
- $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$

### Exercice 4 : Equations d'oxydoréduction

Ecrire l'équation de la réaction qui se produit en milieu acide entre :

- L'aluminium et le proton hydraté  $\text{H}^+(\text{aq})$
- L'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et le diiode  $\text{I}_2$
- L'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  et l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Le permanganate  $\text{MnO}_4^-$  et le propan-2-ol  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Données : Couples oxydant-réducteur :  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$  ;  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$  ;  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  ;  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{aq})$ .

## Piles électrochimiques

### Exercice 5 : Piles avec électrodes de 1<sup>ère</sup> espèce

- Schématiser la pile :  $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2//\text{AgNO}_3/\text{Ag}$ . Préciser le sens du courant, des électrons, des ions. Donner les équations aux électrodes puis l'équation-bilan.
- Calculer la fém de cette pile à  $t = 0$  pour deux solutions  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{AgNO}_3$  à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  sachant que  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{V}$  et  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$ .
- Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus. Quelle quantité d'électrons totale a été débitée ? (On prend 2 demi-piles de 1L chacune)

### Exercice 6 : Pile Fer-Nickel

On construit la pile suivante (en milieu acide) :

- Demi-pile 1 : couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  avec  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

- Demi-pile 2 : couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  avec  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure la fém :  $e = 0,21\text{V}$  et on constate que l'électrode de Nickel est le pôle +. On donne  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44\text{V}$ .

- Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des e<sup>-</sup>, des ions.
- Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan
- Déterminer le potentiel standard  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(\text{s})})$
- Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
- Quelle quantité d'électricité totale a été débitée ? Pendant combien de temps si  $I = 1\text{A}$  ?

### Exercice 7 : Fonctionnement d'une pile

Soit une pile mettant en jeu les couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ . Initialement, les concentrations des solutions de nitrate de cations métalliques,  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$  et  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ , sont égales à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Lorsque cette pile est utilisée comme générateur dans un circuit comportant un buzzer, elle fait circuler un courant qui la traverse en allant de l'électrode de plomb vers l'électrode d'argent.

- Faire un schéma légendé du montage.
- Quelle est la polarité de cette pile ?
- Quels sont les porteurs de charge dans le buzzer ?
- Quels sont les porteurs de charge dans la pile ? Préciser le sens de leur déplacement.
- Quelles sont les réactions qui se produisent à la surface des électrodes de la pile ? En déduire l'équation de fonctionnement de la pile (l'écrire dans le sens de la transformation qui se produit spontanément).
- Donner l'expression du quotient de réaction relatif au système constituant la pile. Déterminer sa valeur à l'instant initial. Que peut-on dire de la constante d'équilibre correspondant à l'équation de la réaction de fonctionnement écrite en 4.

### Exercice 8 : Fém d'une pile

Soit une pile constituée en reliant par une bande de papier imbibée de solution concentrée de nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ , deux demi-piles constituées en introduisant dans deux béchers, pour l'une 100mL de solution de sulfate de Zinc (II),  $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et une lame de Zinc fraîchement découpée, et pour l'autre 100mL de solution de sulfate de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et une lame de cuivre. On branche un voltmètre électronique aux bornes de cette pile en reliant l'électrode de zinc à la borne COM du voltmètre et on lit  $U = 1,1\text{V}$ .

- Faire un schéma légendé de la pile ainsi constituée.
- Quel est le rôle de la bande de papier-filtre ? Comment la nomme-t-on ?

## Electrolyses

- 3.a) Pourquoi utilise-t-on un voltmètre électronique ?
- Quelle est la fém de cette pile ?
  - Quelle est la polarité des électrodes ?
  - Donner le schéma conventionnel de cette pile.
4. En déduire la nature des réactions qui se produisent à la surface des électrodes lorsque la pile débite un courant. Donner leur équation.
5. Quelle est l'équation de fonctionnement de cette pile ? Ecrire cette équation dans le sens de la transformation qui se produit spontanément.

### Exercice 9 : Capacité d'une pile

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans  $V = 100\text{ mL}$  d'une solution de sulfate de zinc (II),  $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , de concentration  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d'argent dans  $V' = 100 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent,  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ , de concentration  $C' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Lors du fonctionnement de cette pile, la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de zinc diminue. Cette pile fonctionne pendant 5,0 heures en débitant un courant d'intensité considérée comme constante  $I = 15\text{ mA}$ .

- Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d'évolution de ce système ?
- Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
- Quelle est la variation de la masse de l'électrode d'argent pendant cette expérience ?
- Quelle est la variation correspondante de la concentration des ions zinc (II) dans l'autre demi-pile ? Déterminer la concentration finale en ions zinc (II).
- Déterminer la capacité de cette pile.

Donnée : Faraday  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice 10 : Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb, plus couramment appelé « batterie », est utilisé dans les automobiles comme source d'énergie électrique. Lorsque celle-ci a besoin d'électricité, l'accumulateur fonctionne comme une pile ordinaire. Puis, il se recharge grâce à l'énergie cinétique de l'automobile. C'est le fonctionnement en pile que nous allons étudier. On peut symboliser l'accumulateur au plomb par le schéma suivant :



La solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$  est très concentrée :  $C_0 = 1,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sera donc élevée. On cherche à déterminer les polarités de la pile.

- Etude de l'électrode de gauche : en appliquant la formule de Nernst au couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ , exprimer le potentiel  $E_1$  de l'électrode. Le calculer.
- Etude de l'électrode de droite : le plomb n'est pour cette électrode qu'un conducteur électrique. Le couple à considérer est  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ . Exprimer alors le potentiel  $E_2$  de cette électrode et le calculer.
- Déduire des questions précédentes la polarité de la pile et calculer alors la différence de potentiel à ses bornes.
- En déduire le nombre de piles identiques à monter en série pour obtenir une tension de 12V ( $C'$  est ce qui est utilisé).

Données :  $K_s(\text{PbSO}_4(s)) = 1,58 \cdot 10^{-8}$ ,  $E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E_1^\circ = -0,13\text{ V}$  et  $E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E_2^\circ = 1,69\text{ V}$ .

### Exercice 11 : Obtention du dioxyde de manganèse par électrolyse

Le dioxyde de manganèse est fabriqué industriellement par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse (II),  $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ , et d'acide sulfurique,  $2\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}$ , entre des électrodes de graphite (Carbone)

- Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Ecrire leur équation.
- Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Ecrire leur équation.
- En pratique, les ions sulfate n'interviennent pas, on obtient un dégagement gazeux à l'une des électrodes et un dépôt de dioxyde de manganèse à l'autre. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

Données : couples oxydant-réducteur :  $\text{MnO}_2(s)/\text{Mn}^{2+}(aq)$ ;  $\text{Mn}^{2+}(aq)/\text{Mn}(s)$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq)/\text{SO}_4^{2-}(aq)$ ;  $\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)$ ;  $\text{CO}_2(g)/\text{C}(s)$ ;  $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}$ .

### Exo 12 : Electrolyse d'une solution de chlorure de fer

On réalise l'électrolyse de 250 mL d'une solution de chlorure de fer (III),  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ , de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans un tube en U avec des électrodes de graphite. On obtient un dégagement de dichlore à une électrode et des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  à l'autre. L'électrolyse dure 15 minutes, l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à 420 mA. La température est égale à 20°C et la pression vaut  $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

- Ecrire l'équation de la réaction d'électrolyse en précisant le sens d'évolution du système considéré.
- Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
- Quelle est la concentration finale des ions fer (III) ?
- Quel est le volume de dichlore qui s'est dégagé ?
- Quelle est la concentration finale des ions chlorure ?

Données :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 13 : Boîte de conserve en "fer blanc"

Le fer blanc désigne une tôle d'acier recouverte des deux cotés d'une épaisseur très fine d'étain. On l'utilise pour réaliser les boîtes de conserve, les canettes et certains emballages métalliques... On parle d'étamage du fer.

Le procédé moderne d'étamage (recouvrir de fer) se fait par électrolyse : La boîte de fer, de surface  $S = 300 \text{ cm}^2$  constitue la cathode (où a lieu la réduction) et est placée dans un électrolyte (solution acidifiée de sulfate d'étain  $\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , à  $t = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). L'anode est en étain, de manière à alimenter l'électrolyte en ions  $\text{Sn}^{2+}$ .

Lors de l'électrolyse, l'intensité du courant est maintenue constante et égale à  $I = 2,40\text{ A}$  sous l'action d'un générateur externe, qui impose le fonctionnement de la cellule électrochimique en récepteur (à l'inverse du fonctionnement en pile).

1. Faire un schéma légendé de cette électrolyse en précisant le sens de branchement du générateur, et le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
2. Ecrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.
3. En fait, les ions sulfate ne donnent aucune réaction aux électrodes et on peut considérer qu'il n'y a pas de formation de gaz aux électrodes. Ecrire la réaction globale de cette électrolyse.
4. Déterminer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser un dépôt d'épaisseur  $e = 1,0 \mu\text{m}$  sur toute la surface  $S$  de la boîte (on suppose le dépôt uniforme).
5. En réalité, on constate que la durée nécessaire pour réaliser ce dépôt est supérieure. Proposer une explication.

Données : Masse volumique de l'étain  $\rho = 7,3 \text{ g.cm}^{-3}$ .  
 $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Couples oxydant/réducteur :  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$

## Dosage et réactions spontanées

### Exercice 14 : Dosage de l'eau oxygénée

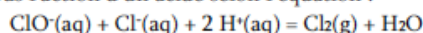
Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Une solution d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut être utilisée à cet effet. Une de ces solutions annonce un titre massique en peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $t = 30 \text{ g.L}^{-1}$ . Pour contrôler cette indication, on peut doser, après acidification, le peroxyde d'hydrogène contenu dans  $V = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C' = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les ions  $\text{MnO}_4^-$  sont violets, les autres espèces incolores.

1. Etablir l'équation de la réaction de dosage
2. Décrire le protocole à suivre : dispositif expérimental, verrerie utilisée, électrodes nécessaires, repérage de l'équivalence.
3. Le volume  $V_E$  versé à l'équivalence vaut  $17,6 \text{ mL}$ . Déterminer la quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence et en déduire la concentration de la solution en peroxyde d'hydrogène. Le résultat est-il en accord avec la valeur annoncée ?

Données : Couples oxydant/réducteur :  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  
 $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice 15 : Dosage de l'eau de Javel

L'eau de Javel est un désinfectant énergétique constitué d'un mélange équimolaire d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et hypochlorite  $\text{ClO}^-$ . On désire vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel :  $12^\circ\text{chl}$  (12 degrés chlorométriques). Le degré chlorométrique est égal au volume (exprimé en litre et mesuré à  $0^\circ\text{C}$  sous  $1,013 \text{ bar}$ ) de dichlore  $\text{Cl}_2$  que peut libérer un litre d'eau de Javel sous l'action d'un acide selon l'équation :



Une mesure directe du volume de dichlore ainsi libérée est délicate. On utilise donc un dosage en deux étapes.

On fait agir un excès d'iodure de potassium,  $\text{K}^+ + \text{I}^-$ , sur une prise d'essai d'eau de Javel : le diiode ainsi formé est dosé par une solution de thiosulfate de potassium de concentration connue. L'eau de Javel étant concentrée, on doit la diluer 10 fois.

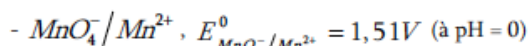
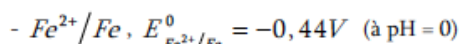
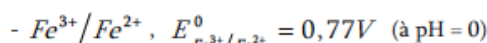
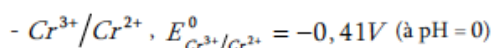
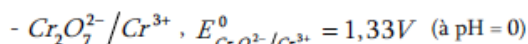
1. On introduit, dans un erlenmeyer, dans l'ordre donné ci-après,  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de solution d'eau de Javel diluée,  $20 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium à  $100 \text{ g.L}^{-1}$  et 15 gouttes d'acide acétique pur. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure, sachant que les ions hypochlorite sont réduits en ions chlorure. Le taux d'avancement final de la réaction est égal à 1.
2. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium,  $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , à la concentration  $C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence vaut  $V_E' = 10,6 \text{ mL}$ .
  - 2.a) Ecrire l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate sachant qu'il se forme des ions iodure et tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .
  - 2.b) Comment évolue la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer au cours du dosage ? Comment a-t-on repéré l'équivalence ? Comment peut-on améliorer la précision de ce repérage ?
  - 2.c) A-t-on réalisé un dosage direct ou indirect des ions hypochlorite ?
  - 2.d) Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans la solution diluée, puis dans la solution commerciale d'eau de Javel.
  - 2.e) Ce résultat est-il en accord avec l'indication portée par l'étiquette de ce produit ?

Donnée :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 16 : Titrage du Fer par du dichromate

On rappelle qu'un titrage a pour objectif de déterminer la quantité d'un ion présent dans la solution. Le pH sera maintenu constamment à 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions non étudiées dans cet exercice.

Données : Couples oxydant-réducteur



- Potentiel de l'électrode au calomel saturé :  $0,25\text{V}$

-  $M(\text{K}) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

- On prendra  $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06\text{V}$  pour  $T = 298\text{K} (25^\circ\text{C})$

### Etude la réaction de titrage :

1. Quels sont les couples redox qui interviennent lors de cette réaction d'oxydoréduction, les réactifs étant le dichromate de potassium et le sulfate ferreux ? (Faire une échelle)
2. Va-t-on obtenir du fer solide à la fin de cette réaction ?
3. Ecrire les demi équations de chaque couple redox
4. En déduire la réaction de la réaction de titrage
5. Considérant qu'il s'agit d'un équilibre, définir et calculer la constante d'équilibre. Interpréter ce résultat.

### Titration potentiométrique :

On prend 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de fer (II) de concentration 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, en milieu acide sulfurique, et on ajoute 90cm<sup>3</sup> d'eau. On verse en suite un volume V d'une solution de dichromate de potassium, de concentration C, contenue dans une burette.

Le titrage redox est suivi expérimentalement de la manière suivante : on mesure la fém e entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode au calomel saturé. On en déduit le potentiel E de l'électrode de platine.

6. Faire un schéma du montage précédent, sur lequel on précisera la polarité des électrodes.
7. Soit V<sub>eq</sub> = 10 cm<sup>3</sup> le volume de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour obtenir le point d'équivalence.

Calculer la concentration de la solution de dichromate de potassium

8. Donner l'allure de la courbe E = f(v) (sans calculs).

### Exercice 17 : Transformations d'un système

1. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui peut se produire en solution entre les ions bromure Br<sup>-</sup> et les ions cuivre (II) Cu<sup>2+</sup> avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour les ions cuivre (II). La constante d'équilibre associée K est égale à 8,2.10<sup>-26</sup>.
2. Comment évolue spontanément un système obtenu en ajoutant de la tournure de cuivre à 20,0 mL de la solution S, obtenue en mélangeant des volumes V<sub>1</sub> = 20,0 mL de solution de bromure de cuivre (II), Cu<sup>2+</sup> + 2Br<sup>-</sup>, à C<sub>1</sub> = 0,04 mol.L<sup>-1</sup> et V<sub>2</sub> = 30,0mL de solution de dibrome Br<sub>2</sub> à C<sub>2</sub> = 2,0 mol.L<sup>-1</sup> ?
3. On introduit dans un tube en U contenant une électrode de graphite dans l'une de ses branches et une électrode de cuivre dans l'autre branche, un peu de la solution S utilisée au 2. On branche un ampèremètre entre les deux électrodes de façon à ce que sa borne COM soit reliée à l'électrode de graphite et on lit I = -4 mA.
  - 3.a) Le système évolue-t-il spontanément ?
  - 3.b) Quel est le sens de déplacement des électrons dans l'ampèremètre ?
  - 3.c) Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Ecrire leur équation.
  - 3.d) Le sens du courant observé est-il en accord avec le sens d'évolution spontanée prévue en 2 ?

4. On intercale dans le circuit précédent un générateur de tension continue délivrant environ 1,5V ; on le branche de façon à ce que sa borne négative soit reliée à l'électrode de cuivre. On lit alors I = 51mA. On observe un jaunissement marqué de la solution au voisinage de l'électrode de graphite.

- 4.a) Faire un schéma de ce montage en y précisant le sens du courant.
- 4.b) Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Ni le solvant, ni le graphite n'interviennent.
- 4.c) Le système considéré évolue-t-il spontanément ? Pourquoi le système évolue-t-il ?

Données : couples oxydant-réducteur : Cu<sup>2+</sup>(aq)/Cu(s) ; Br<sub>2</sub>(aq)/Br<sup>-</sup>(aq).

### Exercice 18 : Détermination du pK<sub>e</sub> de l'eau par

#### potentiométrie

#### 1. Mesure conductimétrique

Données : λ<sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></sub> = 20 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> et λ<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 35mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

- 1.a) Quelle est, à 25°C, la conductivité théorique de l'eau pure ? Commenter.
- 1.b) A 25°C, une série de mesure de conductivité d'eau distillée a conduit à la valeur moyenne suivante : σ = 150μS.m<sup>-1</sup>. Peut-on en déduire la valeur du pK<sub>e</sub> de l'eau ? Commenter.

#### 2. Mesure potentiométrique

Afin de mesurer différemment la valeur du pK<sub>e</sub> de l'eau, on construit deux piles :

→ Pile 1 : Pt | H<sub>2(g)</sub> | H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> || AgCl<sub>(s)</sub> | Ag<sub>(s)</sub>, dans laquelle la pression du H<sub>2</sub> est 1 bar, et la concentration d'acide chlorhydrique vaut C<sub>0</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

→ Pile 2 : Pt | H<sub>2(g)</sub> | (K<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>)<sub>(aq)</sub> + (K<sup>+</sup> + HO<sup>-</sup>)<sub>(aq)</sub> || AgCl<sub>(s)</sub> | Ag<sub>(s)</sub>, dans laquelle la pression du H<sub>2</sub> est 1 bar, et la concentration des espèces ioniques vaut C<sub>0</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Données : E<sup>0</sup><sub>AgCl(s)/Ag(s)</sub> = 0,22V, E<sup>0</sup><sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> = 0,00V,  $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,059V$

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

- 2.a) Quand la pile 1 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de Platine (Pt) et d'argent ?
- 2.b) Quelle est la force électromotrice E<sub>1</sub> de la pile 1 ? Quel est son pôle positif ?
- 2.c) Quand la pile 2 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de platine et d'argent ?
- 2.d) Déterminer le potentiel de l'électrode E<sub>2</sub> de platine de la pile 2 en fonction de la concentration en ions hydroxyde et de la constante K<sub>e</sub>. Déterminer le potentiel de l'électrode d'argent. Quel est le pôle positif de cette pile ? Quelle est sa fém ?
- 2.e) Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la fém de la pile double conduit à 0,48V à 25°C. Quelle est la valeur du pK<sub>e</sub> de l'eau ? Conclusion ?