

### Série de TD n° 01

#### Exercice 1 :

Pour chacun des couples redox mentionnés ci-dessous, indiquer la demi-equation redox et calculer le potentiel d'équilibre du couple considéré. On assimilera activité et concentration pour les espèces dissoutes.

| Couple redox                       | Concentration de l'espèce dissoute (mol.L <sup>-1</sup> ) | Potentiel standard du couple (V) |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Al <sup>3+</sup> /Al               | 0,1                                                       | -1,66                            |
| Co <sup>2+</sup> /Co               | 0,01                                                      | -0,29                            |
| Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup> | [Sn <sup>4+</sup> ]=2[Sn <sup>2+</sup> ]=0,1              | 0,15                             |
| Cr <sup>3+</sup> /Cr               | 0,1                                                       | -0,74                            |

#### Exercice 2 :

En place un barreau de zinc dans une solution de nitrate de plomb (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) à 25 °C.

Après quelques instants, un dépôt sombre se forme à la surface du zinc. On souhaite expliquer ce phénomène à l'aide d'une transformation redox.

- 1) Quels sont les deux couples redox qui entre en jeu dans cette transformation
- 2) Donner l'expression du potentiel d'équilibre associé à chaque couple
- 3) Connaissant la valeur du potentiel standard de chaque couple, prévoir qualitativement le sens d'évolution de la transformation.
- 4) Donner l'équation-bilan globale de la transformation envisagée et en calculer la constante d'équilibre. Conclure

#### Exercice 3 (guidé) : Diagramme de Pourbaix du nickel (comment construire un diagramme de Pourbaix)

On limite le diagramme aux espèces suivantes : solides : Ni ; Ni(OH)<sub>2</sub> ; NiO<sub>2</sub> ; ions: Ni<sup>2+</sup>.

La concentration de tracé est égale à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

$E^0(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})) = -0,26 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{NiO}_2(\text{s})/\text{Ni}^{2+}(\text{aq})) = 1,59 \text{ V}$ ;

$K_s=10^{-6}$

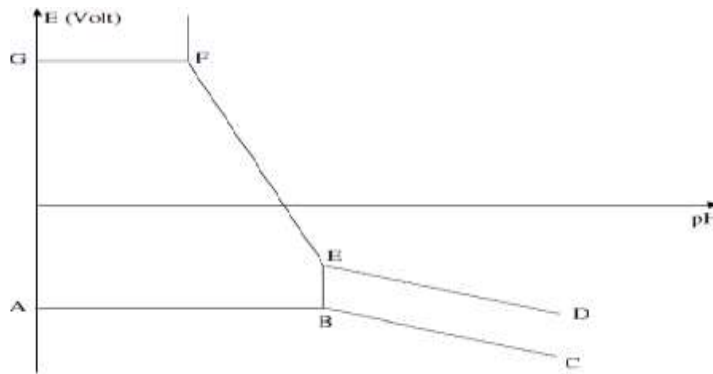
1. Calculer le nombre d'oxydation du nickel dans chaque composé.
2. Calculer le pH de précipitation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .
3. Placer les quatre composés considérés sur un diagramme de Pourbaix préliminaire.
4. En déduire le nombre de frontières dont il faudra déterminer l'équation.
5. Déterminer l'équation relative à chaque frontière.
6. Construire le diagramme de Pourbaix de l'élément de nickel.

**Exercice04 : Diagramme E-pH du fer (d'après Agrégation 2000)**

On fournit ci-dessous l'allure du diagramme E-pH simplifié du fer ainsi que les coordonnées de trois points.

Espèces considérées pour le tracé : Espèces dissoutes :  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  ;

Espèces solides:  $\text{Fe}(\text{s})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ .



La concentration totale de toutes les espèces dissoutes dans le milieu (en l'absence de phase solide) est égale à  $C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Indiquer les espèces prédominantes (ou stables) dans chacun des domaines du diagramme.

2. Calculer, à  $T = 293 \text{ K}$  le coefficient de Nernst  $RT/F \times \ln 10$

3. Calculer les potentiels standards d'oxydoréduction :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 \text{ et } E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{solide}}) = E^\circ_2$$

4. Définir à l'aide de ce diagramme potentiel-pH du fer les termes : domaine de corrosion, domaine d'immunité, domaine de passivité, domaine d'existence.

Point B : pH = 9,5 et E = -0,61 V ; Point E : pH = 9,5 et E = -0,35 V ;

Point G : pH = 0 et E = +0,77 V

**Données :** Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ; Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ; Charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

**Exercice 5 :**

1-On plonge une électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ , à  $\text{pH} = 1$

Donner l'expression du potentiel pris par l'électrode de platine. De quel type d'électrode s'agit-il ? Calculer le potentiel.

2- On plonge une autre électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1} \text{ M}$ . Déterminer le potentiel de cette électrode.

3- On relie ces deux demi-piles par un pont électrolytique.

- a- Faire un schéma de la pile sur lequel on indiquera la polarité de chaque électrode ainsi que le sens de circulation des électrons lorsque la pile débite dans un conducteur ohmique.
- b- Déterminer la force électromotrice,  $E$ , de cette pile.
- c- Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile.

**Données :**  $E^0_{\text{CrO}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$ ,  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$

**Exercice 6 : (exercice TP)**

On constitue la pile :  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+ (\text{sat}) \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

Son potentiel vaut 0,50 V.

- 1) Donner l'expression du potentiel de l'électrode de calomel en fonction de  $K_s$  et de la concentration en chlorure.
- 2) Calculer le pH de la solution.

**On donne :**  $K_s \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 = 1,2 \cdot 10^{-18}$ ,  $E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,80 \text{ V}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 2,14 \text{ M}$ .