

**TD N°6 : équilibre oxydoréduction & électrochimie**

**Exercice 1 :**

Ecrire les équilibres d'oxydoréduction et donner les concentrations, exprimées en gramme par litre correspondant aux solutions suivantes :

a-Hypochlorite de sodium 0.0150 N (couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ )

b-Nitrate cérique 0.0500 N (couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ )

c-Iode 0.100 N (couple  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ )

d-Bromate de potassium 0.250N (couple  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ )

**Donnée:**

$\text{NaClO}$ : M =74.5 g/mol;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ : M=332.0 g/mol; I: M= 127.0 g/mol;  $\text{KBrO}_3$ : M=167.0 g/mol.

**Exercice 2 :**

A 10 ml de solution d'ions stanneux 0.100 M (solution A) on ajoute progressivement une solution d'ions argent également 0.100M

-Ecrire l'équation chimique de la réaction

-Calculer la constante d'équilibre K

-Calculer les concentrations des différentes espèces dans la solution obtenue après l'ajout de 5 ml de la solution argent à la solution A (solution B)

**Exercice 3 :**

On considère la pile symbolisée par:  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (0,1\text{M}) // \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{M}) / \text{Fe}$

1- Calculer le potentiel de chaque électrode.

2- Indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes. Calculer la fem de la pile en question.

3- Ecrire l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

4- Faire un schéma de la pile sur lequel on précisera le sens du courant électrique et celui de circulation des électrons. Indiquer les sens de migration des ions dans le pont salin.

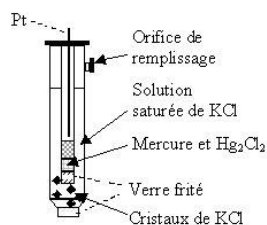
5- Calculer, à l'équilibre, le potentiel de chacune des électrodes et la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Données:**  $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34\text{V}$  ;  $E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44\text{V}$

**Exercice 4 :**

On considère l'électrode de référence au calomel (ECS) suivante à 25°C

ECS



1- Calculer son potentiel à l'équilibre

2- On réalise la pile suivante, l'électrode au calomel précédente a une lame de platine plongeant dans une solution de fer (II) et fer (III) de concentration molaire identique égale à 0,1 mol/l.

Les deux électrodes sont reliées par un pont ionique.

On néglige la ddp de la jonction  $\text{Hg}(\text{l}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl} (1\text{mol/l}) // \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} (0,1\text{mol/l}) / \text{Pt}$

a- Faire le schéma de la pile

b- On place entre les deux pôles un voltmètre de très grande résistance.

Calculer la valeur lue sur le voltmètre. Données : Potentiels standard à pH = 0  
 $E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,790 \text{ V}$ ;  $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V}$ ;  $K_s (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 6,4 \cdot 10^{-18}$

**Exercice 5 :**

- Calculer le potentiel de la demi-cellule suivante :  $\text{Ag}^+(0,0152 \text{ M}) \mid \text{Ag}$
- Une cellule est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel saturé développe une tension de -41.2 mv en présence d'un tampon à pH 6. En présence d'une solution inconnue, la tension vaut -200.4 mv. Calculer le pH et la concentration en  $\text{H}^+$  de la solution inconnue.

**Donnée :**  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ v}$

**Exercice 6:**

On désire suivre par potentiométrie l'évolution d'une solution de chlorure d'étain (II) dans laquelle on ajoute progressivement du chlorure de fer (III) en milieu très acide.

1 - Faire un schéma du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.

2-À un volume  $V_0 = 20,0 \text{ ml}$  de chlorure d'étain (II) à  $C_0 = 0,100 \text{ mol/l}$ , on ajoute progressivement une solution de chlorure de fer (III) à  $c = 0,400 \text{ mol/l}$ .

Soit  $V$  le volume versé. Donner la valeur numérique de la f.é.m.  $E$  de la pile ainsi constituée pour les valeurs de  $V$  suivantes: 5,0 ml, 10,0 ml, 15,0 ml et 20,0 ml, en justifiant l'emploi des relations utilisées. Tracer l'allure de  $E = f(V)$ .

3 -Quelles doivent être les propriétés d'un indicateur rédox pour réaliser un dosage colorimétrique ? Parmi les indicateurs rédox proposés ci-dessous, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

Indicateur	Couleurs (Ox, Red)	$E^\circ$ (V)
rouge neutre	rouge, incolore	0,24
bleu de méthylène	bleu pâle, incolore	0,52
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89

**Donnée :**

$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^\circ = 0.77\text{V}$

$E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E_2^\circ = 0.13\text{V}$

Pour l'électrode au calomel saturé,  $E_{\text{réf}} = 0.24\text{V}$