

Exercices :

Diagrammes potentiel-pH

2.2 Exercices d'application

2.2.1 Pile alcaline - $\text{Zn}_{(s)}|\text{ZnO}_{(s)}|\text{KOH}_{(aq)}|\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}|\text{Ag}_{(s)}$ +

- 1) Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des électrons, des ions et donner les équations aux électrodes.
- 2) Montrer que la mesure de e se ramène à e° .
- 3) A l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ à 298 K, puis $\Delta_r G^\circ$ dans le modèle d'Ellingham.
- 4) En déduire e° et le coefficient de température de la pile $k = de^\circ/dT$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Données : à 25°C

	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$
$\Delta_r H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	0	-30,6	0	-348,1
$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	42,7	121,7	41,6	43,9

2.2.2 Dismutation de l'acide méthanoïque

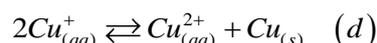
L'acide méthanoïque HCOOH en solution aqueuse peut être réduit en méthanal HCHO ou oxydé en $\text{CO}_{2(aq)}$. On donne : $E^\circ_1(\text{HCOOH}/\text{HCHO}) = 0,056 \text{ V}$ et $E^\circ_2(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCOOH}) = -0,156 \text{ V}$.
Calculer la constante d'équilibre de la dismutation de l'acide méthanoïque.

2.3 Exercices

2.3.1 Dismutation des ions cuivreux

Les ions Cu^+ existent en solution aqueuse en présence d'ion Cu^{2+} et de cuivre métallique. Dans une expérience ayant pour but la détermination du potentiel standard du couple Cu^+/Cu , de la poudre de cuivre en excès est agitée dans des solutions de perchlorate de cuivre (II). A l'équilibre, les concentrations en ions Cu^{2+} et Cu^+ sont mesurées par une technique électrochimique. Lors d'un essai, on a trouvé $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la concentration des ions Cu^{2+} et $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour celle des ions Cu^+ .

1) Calculer la constante d'équilibre K_d de la relation de dismutation des ions Cu^+ :

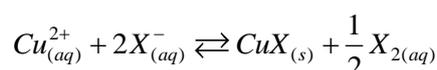


2) Quelle est la concentration initiale du perchlorate de cuivre (II) ?

3) Ecrire les deux relations entre les potentiels standard E_1° du couple Cu^{2+}/Cu , E_2° du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, E_3° du couple Cu^+/Cu et la constante K_d . En déduire les valeurs de E_2° et E_3° . On donne $E_1^\circ = 343 \text{ mV}$.

2.3.2 Précipitation des ions cuivreux - pile générateur

On considère les réactions éventuelles entre les ions Cu^{2+} et les ions halogénures X^- :



Les tables donnent, à 25°C , les enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol^{-1}) :

$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuCl}_{(s)}$	$\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{Cl}_{(aq)}^-$	$\text{I}_{2(s)}$	$\text{I}_{2(aq)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(aq)}$
-69,6	-119,8	-51,7	-131,1	0	16,4	0	7,2

1) Calculer les enthalpies libres standard de la réaction ci-dessus avec $\text{X} = \text{I}$, puis $\text{X} = \text{Cl}$. Que peut-on dire au sujet de l'existence des solutions standard de CuI_2 , de CuCl_2 ?

2) On constitue la cellule galvanique suivante :

$-\text{Pt} | \text{H}_{2(g)} (10^{-5} \text{ Pa}) | \text{H}^+_{(aq)} (1 \text{ mol.L}^{-1}) || \text{I}^-_{(aq)} (1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{CuI}_{(s)} | \text{Cu}^+$ dont la force électromotrice est -189 mV .

a) Ecrire les réactions spontanées aux électrodes et la réaction globale (réaction de cellule). Vérifier la valeur de la fem. En déduire le potentiel standard du couple CuI/Cu .

b) En admettant que l'entropie standard de la réaction globale soit constante entre 25 et 35°C , calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C ainsi que le coefficient de température de la cellule, de°/dT , valable entre 25 et 35°C . Les entropies standard absolues à 25°C ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) sont :

$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuI}_{(s)}$	$\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^+_{(aq)}$
33,2	96,4	111,3	130,7	0

c) Pour quelle concentration de $\text{I}^-_{(aq)}$ la force électromotrice de la cellule s'annule-t-elle ? La concentration des ions $\text{H}^+_{(aq)}$ reste égale à 1 mol.L^{-1} .

d) Calculer le produit de solubilité de $\text{CuI}_{(s)}$.