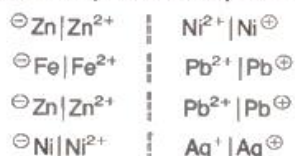




Classification quantitative des couples rédox Mⁿ⁺/M

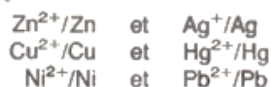
1. ■ a) A1. Déterminer les forces électromotrices des piles suivantes et justifier les polarités indiquées :



Rechercher les valeurs des potentiels normaux nécessaires dans le tableau de la figure 19, page 158.

b) A1. Écrire les équations des réactions aux électrodes lorsque les piles débitent dans un circuit, ainsi que les équations-bilan correspondantes.

2. ■ En associant les couples suivants deux à deux :



a) A1. Schématiser les piles obtenues en plaçant le pôle négatif à gauche.

b) A1. Écrire les équations-bilan des réactions aux électrodes lorsque les piles débitent dans un circuit, ainsi que les équations-bilan correspondantes.

c) A1. Calculer la f.é.m. de chaque pile.

Rechercher les valeurs des potentiels normaux dans le tableau de la figure 19, page 158.

3. ■ Considérons la pile :



a) A1. Les polarités indiquées sont-elles en accord avec la classification du tableau de la figure 19, page 158 ?

b) A1. Écrire les équations électroniques des réactions aux électrodes lorsque la pile est en fonctionnement, ainsi que l'équation-bilan de la pile.

c) C1. Imaginez une expérience illustrant la réaction qui est décrite par la même équation-bilan que celle de la pile.

4. ■ a) A1. Le potentiel normal du couple Fe²⁺/Fe vaut :

$$E_1^0 = -0,44 \text{ V.}$$

Faire le schéma du montage utilisant l'électrode normale à hydrogène qui permet de le mesurer (préciser les concentrations).

b) B2. Le potentiel normal du couple Ag⁺/Ag est égal à :

$$E_2^0 = +0,80 \text{ V.}$$

Dire si on observe une réaction chimique quand on met en présence :

- de l'argent métal et des ions Fe²⁺ ;
- du fer métal et des ions Ag⁺ ?

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue. La réaction est-elle totale ?

c) B2. Dans 100 ml d'une solution de nitrate d'argent AgNO₃ de concentration 0,2 mol·ℓ⁻¹, on ajoute du fer en poudre et en excès.

Calculer, lorsque la réaction est terminée :

- la concentration des ions Fe²⁺ dans la solution ;
- la masse d'argent déposée.

• Masse atomique molaire de l'argent : M (Ag) = 108 g·mol⁻¹.

Réponse partielle : c) [Fe²⁺] = 0,1 mol·ℓ⁻¹ ; m (Ag) = 2,16 g.

5. ■ On donne les potentiels normaux :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}; \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V.}$$

a) A1. On réalise la pile théorique :



— Quel est son rôle positif ?

— Faire son schéma et indiquer le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile.

— En déduire les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue dans la pile lorsqu'elle débite.

— Calculer la f.é.m. de la pile.

Vous devez déduire tous ces résultats de la valeur des deux potentiels normaux.

b) B2. Y a-t-il réaction chimique quand on met en présence :

- du cuivre métal et des ions Fe²⁺ ;
- du fer métal et des ions Cu²⁺ ?

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue et conclure.

6. ■ On donne les potentiels normaux :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}; \quad E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V};$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ V.}$$

a) B2. On réalise la pile suivante A :

- demi-pile n° 1 : lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre CuSO₄ à 1 mol·ℓ⁻¹ ;
- demi-pile n° 2 : l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.).

Faire le schéma de cette pile. Quel est son pôle positif ? Quelle est sa f.é.m. ? Quelle est l'équation de la réaction qui s'effectue lorsque la pile débite ?

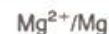
b) B2. Mêmes questions pour la pile B :

- demi-pile n° 1 : lame de nickel dans une solution de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂ à 1 mol·ℓ⁻¹ ;
- demi-pile n° 2 : l'électrode normale à hydrogène.

c) B2. Mêmes questions pour la pile C :

- demi-pile n° 1 : lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre à 1 mol·ℓ⁻¹ ;
- demi-pile n° 2 : lame de nickel dans une solution de nitrate de nickel à 1 mol·ℓ⁻¹.

7. ■ a) B2. Calculer le potentiel normal E⁰ du couple :



sachant que la force électromotrice de la pile théorique :



est égale à 2,68 V (le cuivre étant le pôle positif) et que le potentiel normal du couple Cu²⁺/Cu a pour valeur :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V.}$$



a) B2. Calculer la f.é.m. de la pile :



connaissant le potentiel normal :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V.}$$

Faire le schéma de cette pile, indiquer sa polarité et écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'y effectue lorsqu'elle débite.

8. ■■■ On donne les potentiels normaux :

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ V}; \quad E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ V.}$$

a) B2. Que se passe-t-il quand on met :

— du fer en poudre dans une solution de sulfate de cadmium CdSO_4 ;

— du cadmium métal en présence d'une solution de sulfate de fer II FeSO_4 .

Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue. Est-elle totale? Décrivez qualitativement la solution obtenue lorsque la réaction est terminée.

b) B2. Soit la pile théorique :



Faire son schéma et indiquer :

- sa polarité;
- sa f.é.m.;
- les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue dans la pile lorsqu'elle débite.

9. ■■■ B2. Calculer le potentiel normal du couple Al^{3+}/Al sachant que :

— la f.é.m. de la pile :



est voisine de 2,00 V (le cuivre étant le pôle positif);
 — le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu par rapport à l'électrode au calomel saturée (E.C.S.; potentiel par rapport à l'E.N.H. : 0,24 V) est égal à 0,10 V.

Réponse: - 1,66 V.

10. ■■■ Le thallium Tl est un métal; l'ion métallique qui lui correspond est l'ion thallium Tl^+ .

a) B2. Calculer le potentiel normal du couple Tl^+/Tl sachant que :

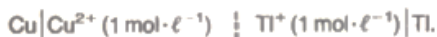
— la f.é.m. de la pile :



vaut $E = 1,14 \text{ V}$;

— le potentiel du couple Ag^+/Ag par rapport à une électrode de référence à sulfate de mercure I (potentiel de cette électrode par rapport à l'E.N.H. : 0,61 V) est égal à 0,19 V.

b) B2. On réalise la pile :



Connaissant $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ V}$, déterminer :

- sa polarité;
- sa f.é.m.;
- les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue dans la pile lorsqu'elle débite.

11. ■■■ a) A1. Le chrome Cr peut être oxydé par les acides comme l'acide chlorhydrique en ions Cr^{3+} . Placer le couple Cr^{3+}/Cr par rapport au couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

b) B2. Quelles seraient les polarités d'une pile associant les couples Cr^{3+}/Cr et Cu^{2+}/Cu ?

Écrire les équations des réactions aux électrodes et l'équation-bilan.

c) A1. La f.é.m. de cette pile est de 1,08 V.

Quel est le potentiel normal du couple Cr^{3+}/Cr ?

d) B2. Peut-on « chromer » un objet en fer en le plongeant dans une solution contenant des ions Cr^{3+} ?

e) B2. Même question pour un objet en zinc. La réaction est-elle totale (reportez-vous à la figure 19, page 158)?

12. ■■■ On plonge, dans une solution de sulfate de cadmium ($\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) une lame de cadmium métal (Cd) et une électrode à calomel saturée.

a) B2. On mesure, à l'aide d'un voltmètre électronique, la tension :

$$E = V_{\text{calomel}} - V_{\text{Cd}}$$

On trouve: $E = 160 \text{ mV}$.

En déduire la valeur du potentiel normal du couple Cd^{2+}/Cd .

• Potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'E.N.H. : 0,24 V.

b) B2. On réalise une pile en associant les couples Sn^{2+}/Sn et Cd^{2+}/Cd .

— Quelle est sa f.é.m., sachant que :

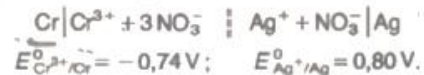
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ V}?$$

— Quel en est le pôle \oplus ?

— Écrire l'équation-bilan de la réaction qui accompagne le fonctionnement de la pile.

c) A1. Le cadmium est-il susceptible d'être attaqué par l'acide chlorhydrique? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction.

13. ■■■ On réalise la pile :



a) B2. Préciser le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les équations de réaction aux électrodes lorsque la pile débite.

b) A1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue alors dans la pile.

c) C1. Les deux solutions de nitrate de chrome III et de nitrate d'argent ont une concentration de $0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$; leur volume est le même.

Calculer la concentration des ions Cr^{3+} dans le compartiment de gauche lorsque la réaction écrite ci-dessus, supposée totale, s'arrête.

14. ■■■ On considère la pile représentée figure 24.

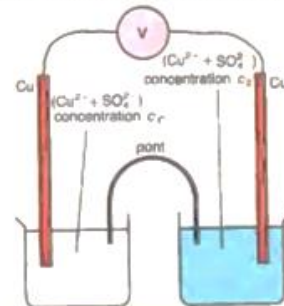


Fig. 24.



b) C1. Si $c_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et $c_2 = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, la f.é.m. de la pile est de $0,06 \text{ V}$; le pôle positif est l'électrode de droite qui plonge dans la solution la plus concentrée.

Lorsque la pile débite, quelles sont les équations des réactions aux électrodes et comment évoluent les concentrations en ions Cu^{2+} des deux solutions ?

15. ■■■ On donne les potentiels normaux :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}; \quad E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,50 \text{ V}.$$

a) A1. Faire le schéma du montage qui permettrait de mesurer ces deux potentiels. Préciser la polarité des piles réalisées.

b) B2. On réalise la pile théorique :



Faire son schéma et indiquer :

- sa polarité ;
- sa f.é.m. ;
- les réactions aux électrodes et l'équation-bilan de la réaction qui s'effectue dans la pile lorsqu'elle débite.

c) C1. On laisse la pile fonctionner pendant 3 heures et on constate que la masse de l'électrode d'or a augmenté de $98,5 \text{ mg}$. Connaissant les masses atomiques molaires :

$$M(\text{Ag}) = 108; \quad M(\text{Au}) = 197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

calculer :

- la diminution de masse de l'électrode d'argent ;
- l'intensité du courant, supposée constante, qui a circulé.

On donne :

- Charge d'une mole d'électrons : $-1 \mathcal{F} = -96\,500 \text{ C}$.

16. ■■■ On réalise une pile Daniell à l'aide de deux béchers et d'un pont électrolytique en U renversé contenant une solution gélifiée de chlorure de potassium.

Le bécher n° 1 contient 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre II à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$, dans laquelle plonge une lame de cuivre. Le bécher n° 2 contient 100 mL d'une solution de sulfate de zinc à $0,2 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$ et une lame de zinc.

On relie les électrodes de la pile par un circuit conducteur comprenant un milliampèremètre.

a) A1. À quels pôles faut-il relier, respectivement, les bornes d'entrée + et - du milliampèremètre ?

b) C1. La pile débite, pendant 50 heures, un courant d'intensité constante $I = 5 \text{ mA}$.

Calculer :

— la variation dm_1 de la masse de l'électrode de zinc, ainsi que la variation dm_2 de celle de cuivre ;

— la variation dc_1 de la concentration (en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$) des ions Zn^{2+} , ainsi que la variation dc_2 de la concentration (en $\text{mol} \cdot \ell^{-1}$) des ions Cu^{2+} dans les solutions.

- Masses atomiques molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$M(\text{Cu}) = 63,5; \quad M(\text{Zn}) = 65,4.$$

- Charge d'une mole d'électrons = $-1 \mathcal{F} = -96\,500 \text{ C}$.

Indications : on rappelle que la variation d'une grandeur g est la quantité $dg = g_2 - g_1$ (g_1 : valeur initiale ; g_2 : valeur finale).