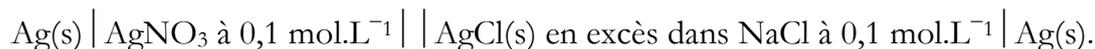


## L9a : Oxydoréduction : Piles redox

1) La pile suivante a une f.é.m. de 0,468 V :



Représenter cette pile ; préciser sa polarité et déterminer le produit de solubilité de AgCl(s).

2) Etude d'un modèle de l'accumulateur au plomb (batterie automobile). On le symbolise ainsi :



L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort ; le plomb à droite n'intervient que comme conducteur électrique, le couple mis en jeu est de type Pb(IV)/Pb(II).

Exprimer et calculer le potentiel de chaque demi pile ; en déduire la polarité de la pile et l'équation de la réaction de décharge. Combien doit-on associer de piles, et de quelle façon, pour obtenir une tension de 12 V. Comment peut-on recharger une telle batterie ? Ecrire l'équation de la réaction de charge.

Données :  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)} : E_1^\circ = -0,13 \text{ V}$  ;  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+} : E_2^\circ = 1,45 \text{ V}$  ;  $\text{PbSO}_4(\text{s}) : pK_s = 7,8$ .

3) Soit la pile suivante : (-) Pt, H<sub>2</sub> (1 bar) | NaOH(aq) | Ag<sub>2</sub>O, Ag (+). Sa f.é.m. à 25 °C vaut 1,172 V. A 25 °C, l'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide est égale à -237,1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

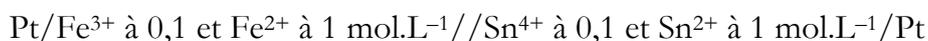
a) Relier la f.é.m.  $E$  et la f.é.m. standard  $E^\circ$  de cette pile ; en déduire la valeur du potentiel standard du couple Ag<sub>2</sub>O(s)/Ag(s).

b) Ecrire la réaction de fonctionnement de cette pile ; déterminer sa constante. Pourquoi n'y a-t-il pas de jonction ?

c) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction.

d) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction :  $4 \text{ Ag(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ Ag}_2\text{O(s)}$  ; le dioxygène de l'air peut-il oxyder l'argent métallique ?

4) f.é.m. et « usure » d'une pile : On donne les potentiels standard à 25 °C :  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} : 0,14 \text{ V}$  ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : 0,77 \text{ V}$ . On étudie la pile suivante :



Le compartiment de gauche (+) contient un litre de solution tandis que celui de droite (-) contient 0,50 litre de solution. On appelle  $n$  le nombre de moles d'électrons débités par la pile. Exprimer sa f.é.m. en fonction de  $n$  :  $e(n)$ . Déterminer la concentration des différentes espèces lorsque la pile est totalement déchargée.

5) Oxydation de l'Or : Montrer qu'un mélange HCl-HNO<sub>3</sub> peut oxyder l'or. Écrire la réaction correspondante et calculer sa constante. On donne les potentiels redox standard en volt :  $\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)} : 1,50$  ;  $\text{NO}_3^-/\text{NO(g)} : 0,96$  et pour  $\text{AuCl}_4^- : \beta_4 = 10^{25}$ . On utilise une solution de concentration  $2C_0$  en HCl et  $C_0$  en HNO<sub>3</sub> ; quelle doit être la valeur de  $C_0$  pour obtenir une concentration de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en Au(III) sous une pression de 1 bar ?

6) Dosage des ions iodure par les ions iodate en présence d'acide chlorhydrique concentré : On dose un volume  $V_0$  de solution d'iodure de potassium de concentration  $C_0$  en présence d'acide chlorhydrique à 6 mol.L<sup>-1</sup>. Le réactif titrant est une solution d'iodate de potassium à  $C \text{ mol.L}^{-1}$ .

La courbe  $E = f(V)$ , où  $V$  est le volume versé de solution titrante, présente un saut pour  $V = V_1$  et un deuxième saut, peu marqué, pour  $V = V_2 = 2,5 V_1$ .

Données :  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- : E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$  ;  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{aq}) : E_2^\circ = 1,19 \text{ V}$  ;  $\text{ICl}_2^-/\text{I}_2(\text{aq}) : E_3^\circ = 0,97 \text{ V}$ .

a) Quel montage expérimental peut-on utiliser pour tracer cette courbe ?

b) Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément iode dans les différents composés et déterminer les domaines de prédominance de ces composés sur l'axe des potentiels.

c) En déduire les équations des réactions de dosage ; vérifier qu'elles sont compatibles avec les valeurs relatives des volumes équivalents.

d) On suppose  $\text{pH} = \text{pCl} = 0$  avec  $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$  ; peut-on déterminer des valeurs de potentiel standard des couples mis en jeu par simple lecture d'une valeur de potentiel ?

e) Pour quelle valeur de  $V$  a-t-on :  $E = E_4^\circ = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-)$  ?