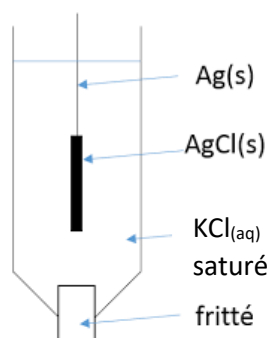


EXERCICE 1 : Potentiels d'électrode

- Pour chaque espèce des couples mis en jeu, vous donnerez le nombre d'oxydation de l'élément concerné.
- Pour chaque exemple vous indiquerez quelles sont les grandeurs thermodynamiques nécessaires à la résolution ; les valeurs numériques correspondantes seront données au fur et à mesure de l'avancée du TD.

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} en même concentration, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, et de $\text{pH} = 1$;
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} ;
- de référence argent/chlorure d'argent :



Pourquoi peut-on dire que l'expression « *électrode de référence* » est impropre ? Montrer qu'il s'agit en fait d'une partie de pile dont on identifiera les différents éléments ; pourquoi ce dispositif est-il utilisé comme référence ? Exprimer son potentiel en fonction des différentes constantes thermodynamiques que vous serez amenés à introduire.

- de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} et d'ions cyanures CN^- de concentration 0.1 mol.L^{-1} . Les deux ions du fer donnent des complexes hexacoordonnés avec les ions cyanures.

EXERCICE 2 : Diagramme E(pH) simplifié de l'azote

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, acide nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$, ions nitrites $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ et monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$. La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de 1 mol.L^{-1} pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

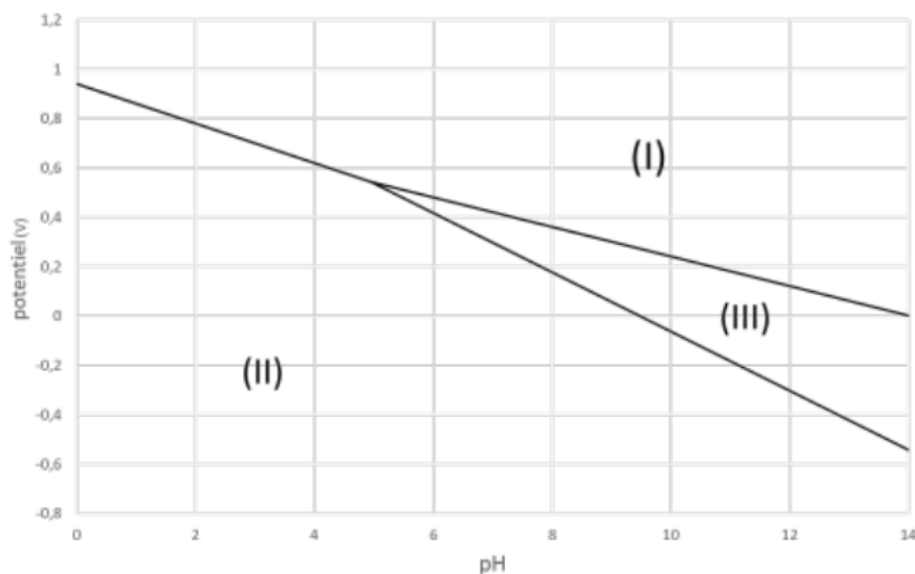
Q.11 En vous aidant de la valeur de pK_a de l'acide nitrique HNO_3 , expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.

Q.12 Ecrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{HNO}_2(\text{aq})$ et $\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$

Q.13 Que peut-on dire de la stabilité de HNO_2 ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.

Q.14 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.

Q.15 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques $\text{NO}_{(g)}$, $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ et $\text{NO}_2^-_{(aq)}$ et les zones I, II et III.



Q.16 Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de I et III? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox-consideré.

Q.17 Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.

Q.18 Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.

Q.19 Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.

Q.20. Calculer la charge transférée lors de la réaction

Données à 25 °C :

Masse molaire du cuivre = $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Masse molaire du titane = $48,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Masse molaire de l'azote = $14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Masse molaire de NO_3^- = $62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{HNO}_{3(aq)}/\text{NO}_3^-_{(aq)}$ pKa = -1,37
 $\text{HNO}_{2(aq)}/\text{NO}_2^-_{(aq)}$ pKa = 3,3
 $\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3(aq)$ pKa = 9,2

$E^\circ(\text{NO}_3^-_{(aq)}/\text{HNO}_{2(aq)}) = 0,94 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{NO}_3^-_{(aq)}/\text{NO}_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{HNO}_{2(aq)}/\text{NO}_{(g)}) = 0,99 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = 0,77 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{MnO}_4^-_{(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)}) = 1,5 \text{ V}$

$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 25°C
 Volume molaire d'un gaz $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Faraday : $1.F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$