

## TD18 : Oxydoréduction – corrigé

### Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

On peut former les couples oxydant/réducteur suivants :

- $\text{Cu}^{2+}(\text{+II})/\text{Cu}(0)$
- $\text{H}^+(\text{+I})/\text{H}_2(0)$
- $\text{I}_2(0)/\text{I}^-(\text{-I})$
- $\text{Fe}^{3+}(\text{+III})/\text{Fe}(0)$
- $\text{Ag}^+(\text{+I})/\text{Ag}(0)$
- $\text{Cl}_2(0)/\text{Cl}^-(\text{-I})$
- $\text{Zn}^{2+}(\text{+II})/\text{Zn}(0)$

### Exercice 2 : NOMBRE D'OXYDATION

$\text{PbO}_4^{3-}$  : no(O)=-II; no(Pb) = V

$\text{H}_2\text{O}_2$  : no(H)=+I; no(O)=-I

$\text{N}_2\text{O}_5$  : no(O)=-II; no(N)=V

$\text{P}_2\text{O}_5$  : no(O)=-II; no(P)=V

$\text{LiH}$  : no(H)=+I; no(Li)=-I

$\text{ClO}_4^-$  : no(O)=-II; no(Cl)=VII

$\text{SO}_4^{2-}$  : no(O)=-II; no(S)=VI

### Exercice 3 : DEMI-ÉQUATIONS D'OXYDORÉDUCTION

On obtient les demi-équations suivantes :

1.  $2\text{ClO}^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{HCOOH}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$

### Exercice 4 : LOI DE NERNST

$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$  :  $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ , donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \simeq E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{c_0[\text{Hg}_2^{2+}]}$

$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$  :  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$ , donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Pb}^{2+}] \simeq E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c_0}$

$\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  :  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ , donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0}{[\text{SO}_4^{2-}]}$ .

$\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$  :  $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$ , donc  $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{[\text{Br}^-]}$

$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})$  :  $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$ , donc  $E = E^0 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[2\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]^{12}}{[\text{Br}_2]c_0^{13}}$

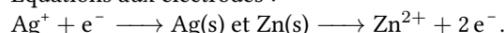
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$  donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 p(\text{O}_2)}{[\text{H}_2\text{O}_2] p_0 c_0}$

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$  :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$  donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0^2}{[\text{Cl}^-]^2}$

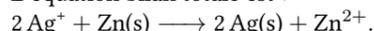
$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$  :  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2 p_0}{p(\text{Cl}_2) c_0^4}$

### Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

1. Équations aux électrodes :



L'équation bilan totale est :



2. La fem de cette pile à  $t = 0$  est donnée par  $e = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

La formule de Nernst donne :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_0}$$

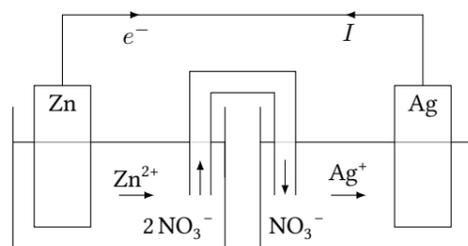
Avec les données de l'énoncé, on trouve  $e = 1,53\text{ V}$

3. La constante d'équilibre de cette réaction est  $K = 10^{\frac{2 \times 1,53}{0,06}} \simeq 10^{51} \gg 10^4$ , on peut donc considérer que la réaction est totale.

On fait un tableau d'avancement :

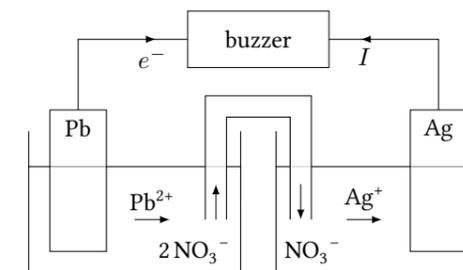
	$2\text{Ag}^+$	+	Zn	=	$\text{Zn}^{2+}$	+	$2\text{Ag}$
état initial	$n_0$		excès		$n_0$		excès
état intermédiaire	$n_0 - 2\xi$		excès		$n_0 + \xi$		excès
état final	0		excès		$\frac{3}{2}n_0$		excès

Chaque atome d'argent a libéré un électron, il y a donc 0,1 mol d'électrons qui ont circulé dans le circuit, de qui correspond à une charge  $Q = 0,1 \times F \simeq 9650\text{ C}$



### Exercice 6 : FONCTIONNEMENT D'UNE PILE

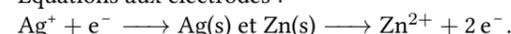
1. Voir schéma
2. Voir schéma
3. Ce sont les électrons qui transportent la charge dans le buzzer.
4. Dans la pile les porteurs de charge sont les ions. (voir schéma pour le sens de déplacement).
5. Équations aux électrodes :  
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) \text{ et } \text{Pb}(\text{s}) \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-.$   
 L'équation bilan totale est :  
 $2\text{Ag}^+ + \text{Pb}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}.$
6. Le quotient de réaction est donné par  $Q = \frac{[\text{Pb}^{2+}]c_0}{[\text{Ag}^+]^2}$ . À l'instant initial il vaut  $Q_0 = \frac{0,1}{0,1^2} = 10$ .
7. La constante d'équilibre de la pile est donnée par  $K = 10^{\frac{2}{0,06}(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})}^0 - E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})}^0)} \simeq 10^{31} > Q$ . La réaction va donc consommer les réactifs et la pile va débiter du courant. On remarque également que la réaction est totale.



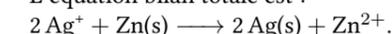
### Exercice 7 : CAPACITÉ D'UNE PILE

1. (Essentiellement la même pile que celle de l'exercice 5)

Équations aux électrodes :



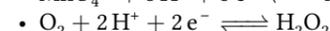
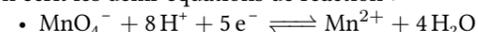
L'équation bilan totale est :



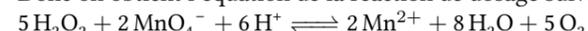
2. La pile débite 15 mA pendant 5 heures, la charge qui a circulé est donc  $Q = it = 15 \times 10^{-3} \times 5 \times 3600 = 270\text{ C}$ .
3. Chaque électron qui circule dans le circuit est produit par le dépôt d'un ion  $\text{Ag}^+$  sur l'électrode d'argent, le nombre de moles d'électrons ayant circulé est  $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{270}{96500} = 2,8 \times 10^{-3}\text{ mol}$  la masse d'argent déposée est  $m_{\text{Ag}} = n_e M(\text{Ag}) \simeq 302\text{ mg}$
4. Pour chaque  $\text{Ag}^+$  qui réagit il y a  $\frac{1}{2}\text{ Zn}^{2+}$  qui apparaît, il y a donc  $n_{\text{Zn}} = \frac{n_e}{2} = 1,4 \times 10^{-3}\text{ mol}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  qui sont apparus. Dans l'état final, la concentration en  $\text{Zn}^{2+}$  sera de  $C_f = C + \Delta C = C + n_{\text{Zn}}/V = 0,114\text{ mol L}^{-1}$
5. La quantité maximale d'électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  initialement présents, soit  $n_e^{\text{max}} = 5 \times 10^{-3}\text{ mol}$  et la quantité d'électricité correspondante est  $Q_{\text{max}} = n_e^{\text{max}} F \simeq 482\text{ C}$

### Exercice 8 : DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE

1. On écrit les demi-équations de réaction :



Donc on obtient l'équation de la réaction de dosage suivante :



2. Protocole : On prélève 10,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec une pipette jaugée, et on le verse dans un bécher, avec agitateur magnétique. On verse ensuite progressivement avec une burette graduée le  $\text{MnO}_4^-$ . On repère l'équivalence avec le changement de couleur de la solution (incolore avant quand tout le  $\text{MnO}_4^-$  réagit instantanément donc disparaît, et violet après quand il reste en solution).
3. La quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence est  $n_{\text{MnO}_4^-} = C'V'_E = 3,52 \times 10^{-3}\text{ mol}$ . La quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ayant réagi est donc telle que  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2}$  (faire un tableau d'avancement !). La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est donc :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V} = \frac{5n_{\text{MnO}_4^-}}{2V} = \frac{5C'V'_E}{2V} = 0,88\text{ mol L}^{-1}$$

et le titre massique est  $t = [\text{H}_2\text{O}_2]M(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\text{ g L}^{-1}$ , ce qui correspond bien à la valeur annoncée.