

# TD n°3 Chimie: Oxydants et réducteurs - Réaction d'oxydoréduction

## — Couples rédox - Réaction rédox - Potentiels de Nernst —

### EXERCICE N°1: Calculs de nombres d'oxydation

Déterminer les nombres d'oxydation des éléments indiqués dans les édifices chimiques suivants:

1. Élément Plomb dans:  $Pb_{(s)}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $PbO$ ,  $PbO_{2(s)}$ ,  $Pb_3O_{4(s)}$
2. Élément soufre dans:  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_2$ ,  $S_2O_3^{2-}$  (ion thiosulfate),  $S_4O_6^{2-}$  (ion tetrathionate),  $S_2O_8^{2-}$  (dans cette structure, deux atomes d'oxygène sont liés entre eux entre les deux atomes de soufre)
3. Élément manganèse dans:  $Mn$ ,  $MnO_4^-$ ,  $MnO_2$ ,  $MnOOH$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $MnO_4^-$

### EXERCICE N°2: Potentiels d'électrode

1. Rappeler l'électrode définissant la référence des potentiels. Quels couple rédox implique-t-elle?
2. Déterminer les potentiels, par rapport à l'électrode de référence, des électrodes suivantes:
  - a. Electrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - b. Electrode de fer dans une solution de sulfate de fer (II) (sel de Mohr) de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
  - c. Electrode de platine plongée dans une solution contenant du dichromate (ion  $Cr_2O_7^{2-}$ ) de potassium (ion  $K^+$ ) de concentration  $C_{Cr_2O_7^{2-}} =$

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et du chlorure de chrome (III) de concentration  $C_{Cr^{3+}} = 2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- d. Electrode de platine dans une solution d'acide chlorhydrique ( $H^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_{H^+} = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle barbote du dichlore  $Cl_2$  sous une pression  $P_{Cl_2} = 0,5 \text{ bar}$ .

**Données:** potentiels standard des différents couples utiles

	$Ag^+/Ag$	$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$Cl_2/Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
$E^0 \text{ (V)}$	0,8	-0,44	0,77	1,36	1,33

### EXERCICE N°3: Composition à l'équilibre d'un système rédox

On plonge un mélange de calomel (chlorure mercurieux ( $Hg_2Cl_2$ )) et de mercure ( $Hg$ ) dans une solution de chlorure ferrique  $FeCl_3$  de concentration  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

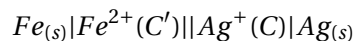
1. Ecrire les demi-équations rédox des couples impliqués. En déduire l'équation de la réaction rédox.
2. Déterminer l'état final du système.

**Données:**  $FeCl_3$  est entièrement dissocié dans la solution.  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  et  $E^0(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = 0,268 \text{ V}$

\_\_\_\_\_ Piles - \_\_\_\_\_

### EXERCICE N°4: Composition d'une pile usée

On considère la pile suivante réalisée dans deux béchers de 1L chacun entièrement remplis:



avec  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C' = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$

- ❶ Donner la polarité et la fem de la pile. Préciser les équations aux électrodes et l'équation bilan de la réaction de fonctionnement.
- ❷ Donner la composition de la pile une fois cette dernière usée ainsi que la quantité d'électricité fournie. En déduire sa capacité initiale en Ah.

**Données:**  $E^0(Ag^+/Ag) = 0,8 \text{ V}$  et  $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$

### EXERCICE N°5: Pile de concentration

On considère une pile constituée de deux demi-cellules électrolytiques (demi-piles) chacune formée en plongeant un fil de cuivre dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre, l'une à  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (demi-pile n°1) et l'autre à  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (demi-pile n°2). Le pont salin entre les deux demi-cellules est constitué d'une solution de nitrate d'ammonium gélifiée ( $NH_4^+$  et  $NO_3^-$ ). Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

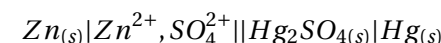
1. Faire un schéma de la pile. Déterminer ses pôles, les équations bilans des réactions se produisant dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile. Déterminer la f.e.m. de cette pile.
2. Déterminer les concentrations finales dans chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.
3. Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont salin.

**Données:**  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$

### EXERCICE N°6: Une pile "étalon": la pile de Clark

La pile de Clark, inventée en 1872, fut employée comme **pile étalon pour définir la norme de tension** (unité S.I.) jusqu'en 1905. On propose d'en étudier les propriétés thermodynamiques.

L'écriture conventionnelle de cette pile est:



1. Ecrire les demi-équations électroniques de chaque couple. Etablir l'équation bilan de la réaction rédox de la pile et calculer sa force électromotrice à  $T = 298 \text{ K}$  en conditions standard.

**Données à  $T = 298 \text{ K}$ :**  $E^0(Hg_2SO_4/Hg) = 0,6 \text{ V}$  et  $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$

2. **Etude du comportement en température**

On collecte les mesures expérimentales suivantes:

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	27	30	33	35	39
f.e.m. e(V)	1,420	1,418	1,414	1,411	1,409	1,405

- a. Représenter l'évolution de la force électromotrice en fonction de la température.
- b. On montre que la force électromotrice standard  $e^0$  de la pile est liée à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ , c'est à dire la chaleur échangée à pression constante par la pile avec l'extérieur pour 1 mole de réactions, par une relation de forme:

$$e^0 = -\frac{\Delta_r H^0}{n\mathcal{F}} + B \cdot T \quad \text{avec } B = \text{cste}, n \text{ le nombre d'électron(s) échangé(s) dans la réaction rédox, et } \mathcal{F} \simeq 96500 \text{ C.mol}^{-1} \text{ la constante de Faraday}$$

**NB:** on suppose ici  $\Delta_r H^0$  indépendant de la température.

Déterminer la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de réaction. On donnera le résultat accompagné de son incertitude associée.

**Données:**

- Incertitude-type sur les mesures de tension:  $u(e) = 5.10^{-4} \text{ V}$
- Code Python pour le calcul de l'incertitude sur  $\Delta_r H^0$ :

Listing 1: Régression linéaire et calcul d'incertitude par méthode Monte Carlo

```

1 import numpy as np
2 from numpy import random as rd
3 T=np.array([.....]) #à compléter (tableau de valeurs des
   températures en K)
4 e=np.array([.....]) #à compléter (tableau des valeurs de e
   en V)
5 ue=np.array([.....]) #à compléter (tableau des valeurs
   des incertitudes sur e en V)
6 N=len(e)
7
8 nbsim=int(1e5)
9 tab_a=np.zeros((nbsim),dtype=float)
10 tab_b=np.zeros((nbsim),dtype=float)
11
12 ##### Lancement des nbsim simulations #####
13 for i in range(nbsim):
14     me=rd.normal(e,ue)
15     a,b=np.polyfit(T,me,1)
16     tab_a[i],tab_b[i]=a,b
17
18 a_sim,b_sim=np.mean(tab_a),np.mean(tab_b)
19 u_a,u_b=np.std(tab_a,ddof=1),np.std(tab_b,ddof=1)
20 print("Valeur_de_la_pente_simulée:_a_sim={0}_V/K".format(a_sim))
21 print(r"L'incertitude_type_sur_la_pente_vaut:_u(a)={0}_V/K".
   format(u_a))
22 print("Valeur_de_l'ordonnée_à_l'origine_simulée:_b_sim={0}_V".
   format(b_sim))
23 print(r"L'incertitude_type_sur_l'ordonnée_à_l'origine_vaut:_u(b)
   ={0}_V".format(u_b))

```