# TD16: Oxydoréduction - corrigé

## Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

On peut former les couples oxydant/réducteur suivants :

### Exercice 2: Nombre d'oxydation

#### Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

On obtient les demi-équations suivantes :

- $1. \ 2\operatorname{ClO^-(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 2\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{Cl}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{CH(aq)} + \operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} \\ 4. \ \operatorname{HCOOH(aq)} + 4\operatorname{H}_2\operatorname{OH(aq)} + 4\operatorname{H}_$
- 2.  $NO_3^-(aq) + 4H^+ + 3e^- \Longrightarrow NO(g) + 2H_2O$ 3.  $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+ + 6e^- \Longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$
- 5.  $CH_3CHO(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(aq)$

## Exercice 4: Loi de Nernst

$$\begin{aligned} \mathbf{Hg^{2+}/Hg_{2}^{2+}} &: 2\,\mathrm{Hg^{2+}} + 2\,\mathrm{e^{-}} \Longrightarrow \mathrm{Hg_{2}^{2+}}, \, \mathrm{donc} \,\, E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\mathrm{Hg^{2+}}]^{2}}{[\mathrm{Hg_{2}^{2+}}]} \simeq E^{0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\mathrm{Hg^{2+}}]^{2}}{c_{0}[\mathrm{Hg_{2}^{2+}}]} \\ \mathbf{Pb^{2+}/Pb(s)} &: \mathrm{Pb^{2+}} + 2\,\mathrm{e^{-}} \Longrightarrow \mathrm{Pb(s)}, \, \mathrm{donc} \,\, E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln [\mathrm{Pb^{2+}}] \simeq E^{0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\mathrm{Pb^{2+}}]^{2}}{c_{0}} \\ \mathbf{PbSO_{4}(s)/Pb(s)} &: \mathrm{PbSO_{4}(s)} + 2\,\mathrm{e^{-}} \Longrightarrow \mathrm{Pb(s)} + \mathrm{SO_{4}^{2-}}, \, \mathrm{donc} \,\, E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{0}}{[\mathrm{SO_{4}^{2-}}]}. \\ \mathbf{AgBr(s)/Ag(s)} &: \mathrm{AgBr(s)} + \mathrm{e^{-}} \Longrightarrow \mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Br^{-}}, \, \mathrm{donc} \,\, E = E^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{0}}{[\mathrm{Rp^{-1}}]}. \end{aligned}$$

$$\mathbf{BrO_3}^-/\mathbf{Br_2(aq)} : 2 \operatorname{BrO_3}^- + 12 \operatorname{H}^+ + 10 \operatorname{e}^- \Longleftrightarrow \operatorname{Br_2(aq)} + 6 \operatorname{H_2O}, \operatorname{donc} E = E^0 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[2 \operatorname{BrO_3}^-]^2 [\operatorname{H}^+]^{12}}{[\operatorname{Br_2}] c_0^{13}}$$

$$\mathbf{O_2(g)/H_2O_2} \ : \mathrm{O_2(g)} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} \\ \Longleftrightarrow \mathrm{H_2O_2} \ \mathrm{donc} \ E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[\mathrm{H^+}]^2p(\mathrm{O_2})}{[\mathrm{H_2O_2}]p_0c_0}$$

$$\mathbf{Hg_2Cl_2(s)/Hg(\ell)} : \mathrm{Hg_2Cl_2(s)} + 2\,\mathrm{e^-} \Longleftrightarrow 2\,\mathrm{Hg(\ell)} + 2\,\mathrm{Cl^-} \ \mathrm{donc} \ E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_0^2}{[\mathrm{Cl}]^{-2}}$$

$$HClO/Cl_2(g) : 2 HClO + 2 H^+ + 2 e^- \iff Cl_2(g) + 2 H_2O \text{ donc } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HCLO]^2[H^+]^2 p_0}{p(Cl_2)c_0^4}$$

#### Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

1. Équations aux électrodes :

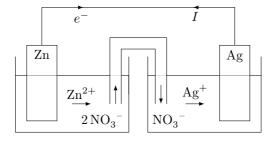
$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s) \ et \ Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2 \, e^-.$$

L'équation bilan globale est :

$$2 \operatorname{Ag}^+ + \operatorname{Zn}(s) \longrightarrow 2 \operatorname{Ag}(s) + \operatorname{Zn}^{2+}.$$

- 2. La fem de cette pile à t=0 est donnée par  $e=E(\mathrm{Ag^+/Ag})-E(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})$ 
  - La formule de Nernst donne :
  - $-E(Ag^{+}/Ag) = E^{0}(Ag^{+}/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^{+}]}{c_{0}}$   $E(Z_{0}^{2+}/Z_{0}) = E^{0}(Z_{0}^{2+}/Z_{0}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Z_{0}^{2+}]}{c_{0}}$
  - $E(\operatorname{Zn}^{2+}/\operatorname{Zn}) = E^{0}(\operatorname{Zn}^{2+}/\operatorname{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\operatorname{Zn}^{2+}]}{[c_{0}]}$

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



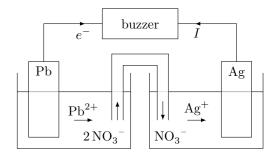
3. La constante d'équilibre de cette réaction est  $K=10^{\frac{2\times 1.53}{0.06}}\simeq 10^{51}\gg 10^4$ , on peut donc considérer que la réaction est totale. On fait un tableau d'avancement :

	$2Ag^+$	+	Zn	=	$\mathrm{Zn}^{2+}$	+	$2\mathrm{Ag}$
état initial état intermédiaire état final	$n_0 \\ n_0 - 2\xi \\ 0$		excès excès		$n_0 \\ n_0 + \xi \\ \frac{3}{2}n_0$		excès excès 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  $Q=0.1\times F\simeq 9650\,\mathrm{C}$ 

# 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 :  $Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag(s) \text{ et } Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+} + 2 e^{-}.$  L'équation bilan totale est :  $2 Ag^{+} + Pb(s) \longrightarrow 2 Ag(s) + Pb^{2+}.$



- 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  $K = 10^{\frac{2}{0.06}(E_{Ag^+/Ag(s)}^0 E_{Pb^{2+}/Pb(s)}^0)} \simeq 10^{31} > Q$ . 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 : 
$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s) \text{ et } Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-.$$
 
$$2Ag^+ + Zn(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Zn^{2+}.$$

- 2. La pile débite 15 mA pendant 5 heures, la charge qui a circulé est donc  $\overline{Q=it=15\times 10^{-3}\times 5\times 3600=270\,\mathrm{C}}$ .
- 3. Chaque électron qui circule dans le circuit est produit par le dépôt d'un ion  $Ag^+$  sur l'électrode d'argent, le nombre de moles d'électrons ayant circulé est  $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{270}{96500} = 2.8 \times 10^{-3} \,\mathrm{mol}$  la masse d'argent déposée est  $\overline{m_{Ag} = n_e M(Ag) \simeq 302 \,\mathrm{mg}}$
- 4. Pour chaque  $Ag^+$  qui réagit il y a  $\frac{1}{2}$   $Zn^{2+}$  qui apparaît, il y a donc  $n_{Zn} = \frac{n_e}{2} = 1,4 \times 10^{-3} \, \text{mol}$  d'ions  $Zn^{2+}$  qui sont apparus.

Dans l'état final, la concentration en Zn<sup>2+</sup> sera de  $C_f = C + \Delta C = C + n_{\rm Zn}/V = 0,114\,{\rm mol}\,\ell^{-1}$ 

5. La quantité maximale d'électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d'ions Ag<sup>+</sup> initialement présents, soit  $n_e^{max} = 5 \times 10^{-3}$  mol et la quantité d'électricité correspondante est  $\overline{Q_{max} = n_e^{max} F \simeq 482 \, \text{C}}$ 

#### Exercice 8 : Dosage de l'eau oxygénée

- 1. On écrit les demi-équations de réaction :
  - $-- \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \Longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2 \text{O}$
  - $O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2 O_2$

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

$$5\,\mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{MnO_4}^- + 6\,\mathrm{H}^+ \Longleftrightarrow 2\,\mathrm{Mn^2}^+ + 8\,\mathrm{H_2O} + 5\,\mathrm{O_2}$$

2. Protocole : On prélève 10,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec une pipette jaugée, et on le verse dans un bécher, avec agitateur magnétique. On verse ensuite progressivement avec une burette graduée le MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. On repère l'équivalence avec le changement de couleur de la solution (incolore avant quand tout le MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 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 :

$$[\mathrm{H_2O_2}] = \frac{n_{\mathrm{H_2O_2}}}{V} = \frac{5n_{\mathrm{MnO_4}}^-}{2V} = \frac{5C'V'_E}{2V} = 0.88 \,\mathrm{mol}\,\ell^{-1}$$

tonc .  $[\mathrm{H_2O_2}] = \frac{n_{\mathrm{H_2O_2}}}{V} = \frac{5n_{\mathrm{MnO_4}^-}}{2V} = \frac{5C'V_E'}{2V} = 0,88\,\mathrm{mol}\,\ell^{-1}$  et le titre massique est  $\underline{t = [\mathrm{H_2O_2}]M(\mathrm{H_2O_2}) = 30\,\mathrm{g}\,\ell^{-1}}, \text{ ce qui correspond bien à la valeur annoncée}.$ 

2023 - 2024page 2/2