

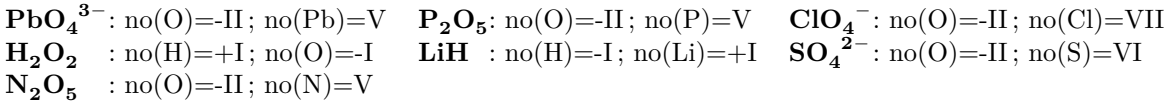
TD19 : Oxydoréduction – corrigé

Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

On peut former les couples oxydant/réducteur suivants :



Exercice 2 : NOMBRE D’OXYDATION

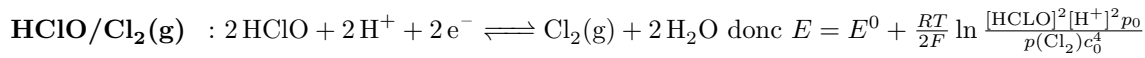
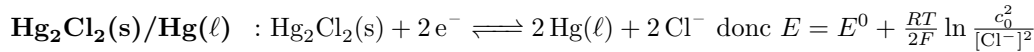
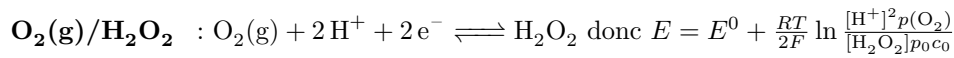
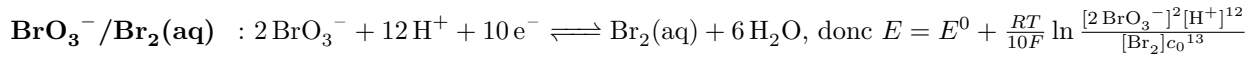
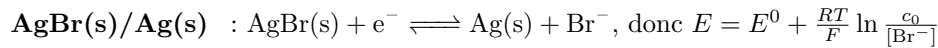
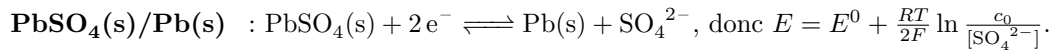
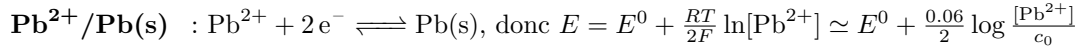


Exercice 3 : DEMI-ÉQUATIONS D’OXYDORÉDUCTION

On obtient les demi-équations suivantes :

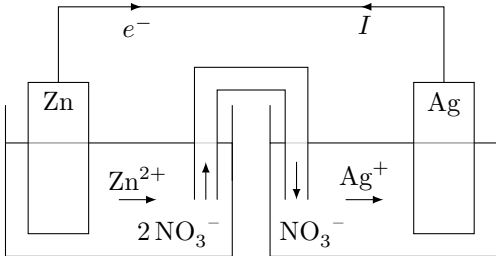


Exercice 4 : LOI DE NERNST



Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

- Équations aux électrodes :
 $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$.
L'équation bilan globale est :
 $2\text{Ag}^{+} + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}$.
- 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 $e = 1,53 \text{ V}$



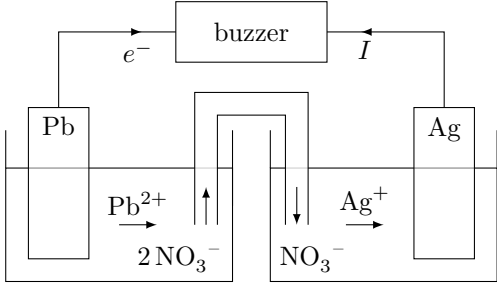
3. La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{\frac{2 \times 1,53}{0,06}} \simeq 10^{51} \gg 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale. On fait un tableau d'avancement :

	2Ag^{+}	+	Zn	=	Zn^{2+}	+	2Ag
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

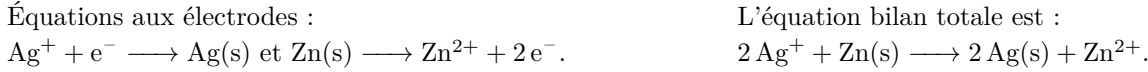
- Voir schéma
- Voir schéma
- Ce sont les électrons qui transportent la charge dans le buzzer.
- Dans la pile les porteurs de charge sont les ions. (voir schéma pour le sens de déplacement).
- Équations aux électrodes :
 $\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Pb}(\text{s}) \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-}$.
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

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



- La pile débite 15 mA pendant 5 heures, la charge qui a circulé est donc $Q = it = 15 \times 10^{-3} \times 5 \times 3600 = 270 \text{ C}$.
- 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 $n_e = \frac{Q}{F} = \frac{270}{96500} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ la masse d'argent déposée est $m_{\text{Ag}} = n_e M(\text{Ag}) \simeq 302 \text{ mg}$
- Pour chaque 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 Zn^{2+} qui sont apparus.
Dans l'état final, la concentration en Zn^{2+} sera de $C_f = C + \Delta C = C + n_{\text{Zn}}/V = 0,114 \text{ mol } \ell^{-1}$
- La quantité maximale d'électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d'ions 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

- On écrit les demi-équations de réaction :
 - $\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$Donc on obtient l'équation de la réaction de dosage suivante :
 $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^{-} + 6\text{H}^{+} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
- Protocole : On prélève 10,0 mL de H_2O_2 avec une pipette jaugée, et on le verse dans un bécher, avec agitateur magnétique. On verse ensuite progressivement avec une burette graduée le MnO_4^{-} . On repère l'équivalence avec le changement de couleur de la solution (incolore avant quand tout le MnO_4^{-} réagit instantanément donc disparaît, et violet après quand il reste en solution).
- 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 H_2O_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 H_2O_2 est donc :
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V} = \frac{5n_{\text{MnO}_4^{-}}}{2V} = \frac{5C'V'_E}{2V} = 0,88 \text{ mol } \ell^{-1}$
et le titre massique est $t = [\text{H}_2\text{O}_2]M(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \text{ g } \ell^{-1}$, ce qui correspond bien à la valeur annoncée.