

## TD18 : Oxydoréduction

### Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

Reconnaître les couples oxydant/réducteur que l’on peut former avec les espèces ci-dessous, préciser l’oxydant et le réducteur de chaque couple et donner leur nombre d’oxydation :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{Ag}(\text{s})$  ;  $\text{H}_2(\text{g})$  ;  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  ;  $\text{I}^{-}(\text{aq})$  ;  $\text{H}^{+}(\text{aq})$  ;  $\text{Zn}(\text{s})$  ;  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{Fe}(\text{s})$  ;  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  ;  $\text{I}_2(\text{aq})$  ;  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  ;  $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$  ;  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{Cu}(\text{s})$ .

### Exercice 2 : NOMBRE D’OXYDATION

Donner les nombres d’oxydation de chacun des éléments dans les molécules suivantes :

$\text{PbO}_4^{3-}$  /  $\text{P}_2\text{O}_5$  /  $\text{ClO}_4^{-}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{LiH}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$  /  $\text{N}_2\text{O}_5$

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

Établir les demi-équations d’oxydoréduction des couples suivants :

- $\text{ClO}^{-}(\text{aq})$  /  $\text{Cl}_2(\text{aq})$
- $\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$  /  $\text{NO}(\text{g})$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  /  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$
- $\text{HCOOH}(\text{aq})$  /  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$
- $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{aq})$  /  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$

### Exercice 4 : LOI DE NERNST

Établir la relation de Nernst pour les couples suivants :

- |   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| 1. $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$    | 3. $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ | 5. $\text{BrO}_3^{-}/\text{Br}_2(\text{aq})$   | 7. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\ell)$ |
| 2. $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$ | 4. $\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$   | 6. $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$ | 8. $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$                |

### Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

- Schématiser la pile :  $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$ . Préciser le sens du courant, des électrons, des ions. Donner les équations aux électrodes puis l’équation-bilan.
- Calculer la fem de cette pile à  $t = 0$  pour les deux solutions  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{AgNO}_3$  à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  sachant que  $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}$  et  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$
- Calculer les concentrations à l’état final lorsque la pile ne débite plus. Quelle quantité d’électrons totale a été débitée ? (On prend 2 demi-piles de 1 L chacune)

### Exercice 6 : FONCTIONNEMENT D’UNE PILE

Soit une pile mettant en jeu les couples  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}(\text{s})$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})$ . Initialement, les concentrations des solutions de nitrate de cations métalliques,  $\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$  et  $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^{-}$ , sont égales à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Lorsque cette pile est utilisée comme générateur dans un circuit comportant un buzzer, elle fait circuler un courant qui la traverse en allant de l’électrode de plomb vers l’électrode d’argent. On donne  $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}(\text{s})}^0 = 0,80 \text{ V}$  et  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})}^0 = -0,13 \text{ V}$

- Faire un schéma légendé du montage.
- Quelle est la polarité de cette pile ?
- Quels sont les porteurs de charge dans le buzzer ?
- Quels sont les porteurs de charge dans la pile ? Préciser leur sens de déplacement.
- Quelles sont les réactions qui se produisent à la surface des électrodes de la pile ? En déduire l’équation de fonctionnement de la pile (l’écrire dans le sens de la transformation qui se produit spontanément).
- Donner l’expression du quotient de réaction relatif au système constituant la pile. Déterminer sa valeur à l’instant initial.
- Calculer la constante d’équilibre de la réaction de la pile. Cette pile va-t-elle débiter du courant ?

### Exercice 7 : CAPACITÉ D’UNE PILE

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans  $V = 100 \text{ mL}$  d’une solution de sulfate de zinc (II),  $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , de concentration  $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ; et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d’argent dans  $V' = 100 \text{ mL}$  d’une solution de nitrate d’argent,  $\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}$ , de concentration  $C' = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Lors du fonctionnement de cette pile, la masse de l’électrode d’argent augmente alors que celle de l’électrode de zinc diminue. Cette pile fonctionne pendant 5 heures en débitant un courant d’intensité considérée comme constante  $I = 15 \text{ mA}$ .

- Ecrire l’équation de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d’évolution de ce système ?
- Quelle est la quantité d’électricité alors mise en jeu ?
- Quelle est la variation de la masse de l’électrode d’argent pendant cette expérience ?
- Quelle est la variation correspondante de la concentration des ions zinc (II) dans l’autre demi-pile ? Déterminer la concentration finale en ions zinc (II).
- Déterminer la capacité de cette pile.

Données : Faraday  $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ .  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g mol}^{-1}$

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

Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Une solution d’eau oxygénée (peroxyde d’hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut être utilisée à cet effet. Une de ces solutions annonce un titre massique en peroxyde d’hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $t = 30 \text{ g L}^{-1}$ . Pour contrôler cette indication, on peut doser, après acidification, le peroxyde d’hydrogène contenu dans  $V = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C' = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$ . Les ions  $\text{MnO}_4^{-}$  sont violets, les autres espèces incolores.

- Etablir l’équation de la réaction de dosage.
- Décrire le protocole à suivre : dispositif expérimental, verrerie utilisée, repérage de l’équivalence.
- Le volume  $V'_E$  versé à l’équivalence vaut  $17,6 \text{ mL}$ . Déterminer la quantité d’ions permanganate introduits à l’équivalence et en déduire la concentration de la solution en peroxyde d’hydrogène. Le résultat est-il en accord avec la valeur annoncée ?

Données : Couples oxydant-réducteur :  $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 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 :

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

### 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  $E = E^0 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{[2\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]^{12}}{[\text{Br}_2]c_0^{13}}$

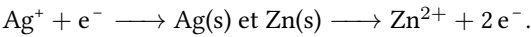
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$  donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 p(\text{O}_2)}{[\text{H}_2\text{O}_2] p_0 c_0}$

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

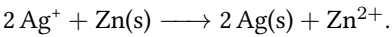
$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$  :  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  donc  $E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2 p_0}{p(\text{Cl}_2)c_0^4}$

### Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

- Équations aux électrodes :



L’équation bilan totale est :

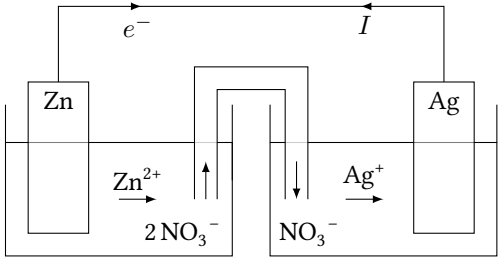


- La fem de cette pile à  $t = 0$  est donnée par  $e = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

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  $e = 1,53\text{ V}$



- 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

- Voir schéma

- Voir schéma

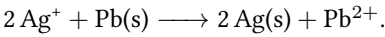
- Ce sont les électrons qui transportent la charge dans le buzzer.

- Dans la pile les porteurs de charge sont les ions. (voir schéma pour le sens de déplacement).

- Équations aux électrodes :

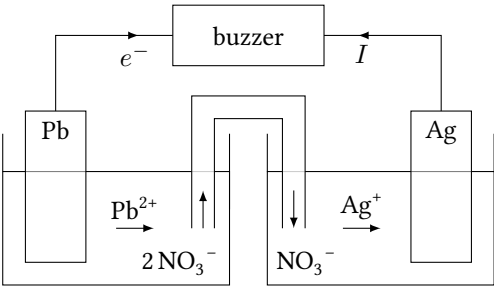


L’équation bilan totale est :



- Le quotient de réaction est donné par  $Q = \frac{[\text{Pb}^{2+}]c_0}{[\text{Ag}^+]^2}$ . À l’instant initial il vaut  $Q_0 = \frac{0.1}{0.1^2} = 10$ .

- 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.



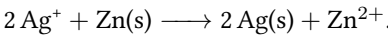
### Exercice 7 : CAPACITÉ D’UNE PILE

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

Équations aux électrodes :



L’équation bilan totale est :



- 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  $\text{Ag}^+$  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  $m_{\text{Ag}} = n_e M(\text{Ag}) \simeq 302\text{ mg}$

- 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, tous les ions  $\text{Ag}^+$  auront réagit et la concentration en  $\text{Zn}^{2+}$  sera de  $C_f = \frac{3}{2}C = 0,15\text{ mol L}^{-1}$  (voir tableau de variation de l’exercice 5)

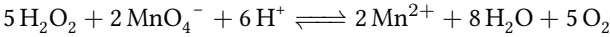
- La quantité maximale d’électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d’ions  $\text{Ag}^+$  initialement présents, soit  $n_e^{max} = 5 \times 10^{-3}\text{ mol}$  et la quantité d’électricité correspondante est  $Q_{max} = n_e^{max} F \simeq 482\text{ C}$

### 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 :



- 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).

- 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.