

TD18 : Oxydoréduction

Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

Reconnaitre 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 :

PbO_4^{3-} / P_2O_5 / ClO_4^{-} / H_2O_2 / LiH / SO_4^{2-} / N_2O_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 : $\text{Zn} / (\text{Zn}^{2+} + \text{NO}_3^{-}) \parallel (\text{Ag}^{+} + \text{NO}_3^{-}) / \text{Ag}$. 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 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 H_2O_2) peut être utilisée à cet effet. Une de ces solutions annonce un titre massique en peroxyde d’hydrogène H_2O_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 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 : $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$.