Ag

 Ag^{+}

NO₃

 Zn^{2+}

 $2 \, \mathrm{NO}_3$

TD18: Oxydoréduction – corrigé

Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

On peut former les couples oxydant/réducteur suivants :

Exercice 2: Nombre d'oxydation

$$\begin{array}{lll} \mathbf{PbO_4}^{\mathbf{3}^{-}} \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{Pb}) \!\!=\!\! \mathrm{V} & \mathbf{P_2O_5} \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{P}) \!\!=\!\! \mathrm{V} & \mathbf{ClO_4}^{-} \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{Cl}) \!\!=\!\! \mathrm{VII} \\ \mathbf{H_2O_2} & \colon \mathrm{no}(\mathrm{H}) \!\!=\!\!\! +\!\! \mathrm{I} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{H}) \!\!=\!\!\! +\!\! \mathrm{I} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{H}) \!\!=\!\!\! +\!\! \mathrm{I} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{Cl}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{S}) \!\!=\!\! \mathrm{VI} \\ \mathbf{N_2O_5} & \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{N}) \!\!=\!\! \mathrm{V} \end{array} \quad \mathbf{ClO_4}^{-2} \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{S}) \!\!=\!\! \mathrm{VII} \\ \mathbf{N_2O_5} & \colon \mathrm{no}(\mathrm{O}) \!\!=\!\! -\!\! \mathrm{II} \, ; \, \mathrm{no}(\mathrm{N}) \!\!=\!\! \mathrm{VII} \end{array}$$

Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

On obtient les demi-équations suivantes :

1.
$$2 \, \text{ClO}^-(\text{aq}) + 4 \, \text{H}^+ + 3 \, \text{e}^- \Longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \, \text{H}_2\text{O}$$

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

Exercice 4 : Loi de Nernst

$$\begin{aligned} & \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_{2}^{2+} \ : 2\,\text{Hg}^{2+} + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{Hg}_{2}^{2+}, \, \text{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}(\mathbf{s}) \ : \text{Pb}^{2+} + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{Pb}(\mathbf{s}), \, \text{donc} \ E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Pb}^{2+}] \simeq E^{0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]^{2}}{c_{0}} \\ & \text{PbSO}_{4}(\mathbf{s})/\text{Pb}(\mathbf{s}) \ : \text{PbSO}_{4}(\mathbf{s}) + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{Pb}(\mathbf{s}) + \text{SO}_{4}^{2-}, \, \text{donc} \ E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{0}}{[\text{SO}_{4}^{2-}]}. \\ & \text{AgBr}(\mathbf{s})/\text{Ag}(\mathbf{s}) \ : \text{AgBr}(\mathbf{s}) + \mathbf{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{Ag}(\mathbf{s}) + \text{Br}^{-}, \, \text{donc} \ E = E^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{0}}{[\text{Br}^{-}]} \\ & \text{BrO}_{3}^{-}/\text{Br}_{2}(\mathbf{aq}) \ : 2\,\text{BrO}_{3}^{-} + 12\,\text{H}^{+} + 10\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{Br}_{2}(\mathbf{aq}) + 6\,\text{H}_{2}\text{O}, \, \text{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}(\mathbf{g})/\text{H}_{2}\text{O}_{2} \ : O_{2}(\mathbf{g}) + 2\,\text{H}^{+} + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow \text{H}_{2}\text{O}_{2} \, \text{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}(\mathbf{s})/\text{Hg}(\ell) \ : \text{Hg}_{2}\text{Cl}_{2}(\mathbf{s}) + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow 2\,\text{Hg}(\ell) + 2\,\text{Cl}^{-} \, \text{donc} \ E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{0}^{2}}{[\text{Cl}^{-}]^{2}} \\ & \text{HClO}/\text{Cl}_{2}(\mathbf{g}) \ : 2\,\text{HClO} + 2\,\text{H}^{+} + 2\,\text{e}^{-} \Longleftrightarrow 2\,\text{Cl}_{2}(\mathbf{g}) + 2\,\text{H}_{2}\text{O} \, \text{donc} \ E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HCLO}]^{2}[\text{H}^{+}]^{2}p_{0}}{p(\text{Cl}_{2})c_{0}^{4}} \end{aligned}$$

Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

1. Équations aux électrodes : $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$ et $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. L'équation bilan totale 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 :

$$-E(Ag^{+}/Ag) = E^{0}(Ag^{+}/Ag) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^{+}]}{c_{0}}$$

$$-E(Zn^{2+}/Zn) = E^{0}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[c_{0}]}$$

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 : $2 \text{Ag}^+ + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$

| | $2Ag^{+}$ | + | Zn | = | Zn^{2+} | + | $2\mathrm{Ag}$ |
|--|---|---|----------------|---|--------------------------------------|---|-------------------------|
| état initial état intermédiaire état final | $ \begin{array}{c} n_0 \\ n_0 - 2\xi \\ 0 \end{array} $ | | 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) et Pb(s) \longrightarrow Pb²⁺ + 2e⁻.
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 $Q = \frac{[\mathrm{Pb}^{2+}]c_0}{[\mathrm{Ag}^+]^2}$. 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.

buzzer

Ag

 Ag^+

 NO_3

Pb

 Pb^{2+}

 $2 \, \mathrm{NO_3}$

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 $Q = it = 15 \times 10^{-3} \times 5 \times 3600 = 270$ 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 $m_{Ag} = n_e M(Ag) \simeq 302 \,\mathrm{mg}$
- 4. Pour chaque Ag^+ qui réagit il y a $\frac{1}{2}$ Zn^{2+} qui apparaît, il y a donc $n_{Zn} = \frac{n_e}{2} = 1,4 \times 10^{-3}$ mol d'ions Zn^{2+} qui sont apparus.
- Dans l'état final, la concentration en Zn^{2+} sera de $C_f = C + \Delta C = C + n_{Zn}/V = 0.114 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{L}^{-1}$
- 5. La quantité maximale d'électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d'ions Ag⁺ initialement présents, soit $n_e^{max} = 5 \times 10^{-3}$ mol et la quantité d'électricité correspondante est $Q_{max} = n_e^{max} F \simeq 482$ C

Exercice 8 : Dosage de l'eau oxygénée

1. On écrit les demi-équations de réaction :

$$- MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \Longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2 O$$

$$- O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \Longrightarrow H_2 O_2$$

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

 $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}^+ \Longrightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ O}_2$

- 2. Protocole : On prélève 10,0 mL de H₂O₂ avec une pipette jaugée, et on le verse dans un bécher, avec agitateur magnétique. On verse ensuite progressivement avec une burette graduée le MnO₄⁻. On repère l'équivalence avec le changement de couleur de la solution (incolore avant quand tout le MnO₄⁻ réagit instantanément donc disparaît, et violet après quand il reste en solution).
- 3. La quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence est $n_{\mathrm{MnO_4}^-} = C'V_E' = 3,52 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$. La quantité de

 H_2O_2 ayant réagi est donc telle que $\frac{n_{H_2O_2}}{5} = \frac{n_{MnO_4}}{2}$ (faire un tableau d'avancement!). La concentration en H_2O_2 est donc :

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