

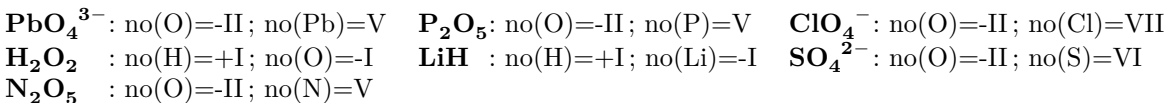
## TD18 : Oxydoréduction – corrigé

### Exercice 1 : COUPLE OXYDANT-RÉDUCTEUR

On peut former les couples oxydant/réducteur suivants :



### Exercice 2 : NOMBRE D’OXYDATION

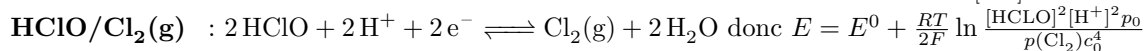
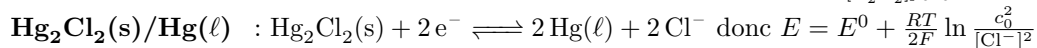
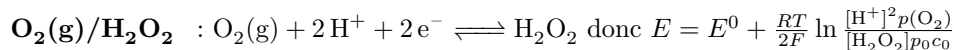
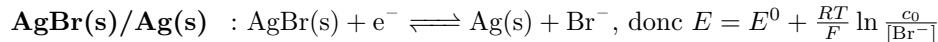
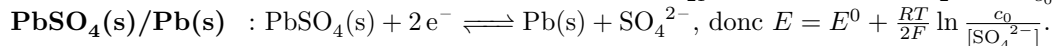
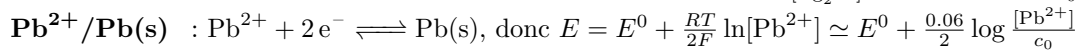
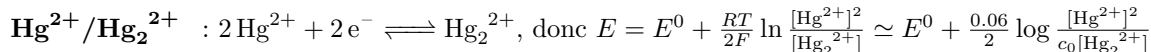


### Exercice 3 : DEMI-ÉQUATIONS D’OXYDORÉDUCTION

On obtient les demi-équations suivantes :



### Exercice 4 : LOI DE NERNST



### Exercice 5 : PILE ZINC/ARGENT

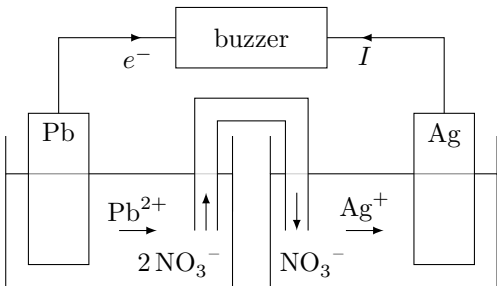
- Équations aux électrodes :  
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$  et  $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ .  
 L'équation bilan totale est :  
 $2\text{Ag}^+ + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}$ .
- La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

	$2\text{Ag}^+$	+	$\text{Zn}$	=	$\text{Zn}^{2+}$	+	$2\text{Ag}$
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 :  
 $2\text{Ag}^+ + \text{Pb}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}$ .



- 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.

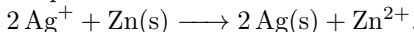
### Exercice 7 : CAPACITÉ D’UNE PILE

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

Équations aux électrodes :



L'équation bilan totale est :

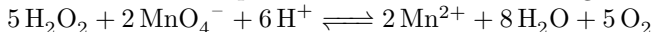


- La pile débite 15 mA pendant 5 heures, la charge qui a circulé est donc  $Q = it = 15 \times 10^{-3} \times 5 \times 3600 = 270 \text{ C}$ .
- Chaque électron qui circule dans le circuit est produit par le dépôt d'un ion  $\text{Ag}^+$  sur l'électrode d'argent, le nombre de moles d'électrons ayant 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, la concentration en  $\text{Zn}^{2+}$  sera de  $C_f = C + \Delta C = C + n_{\text{Zn}}/V = 0,114 \text{ mol L}^{-1}$
- La quantité maximale d'électrons que peut faire circuler cette pile est égale à la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  initialement présents, soit  $n_e^{\text{max}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  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 :



- 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.

