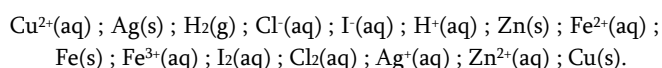


Supplément EXERCICES – CM6 – Oxydoréduction – Feuille 1/2

Réactions simples d'oxydoréduction

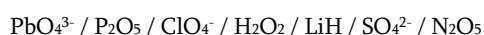
Exercice 1 : Couples oxydant-réducteur

Reconnaitre les couples oxydants / réducteurs que l'on peut former avec les espèces ci-dessous (préciser les oxydants et les réducteurs dans chacun des cas) :



Exercice 2 : Nombre d'oxydation

Préciser les nombres d'oxydation de chacun des éléments dans :



Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

Etablir les demi-équations d'oxydoréduction des couples suivants, et préciser leur potentiel en fonction des concentrations des différentes espèces :

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

Exercice 4 : Equations d'oxydoréduction

Ecrire l'équation de la réaction qui se produit en milieu acide entre :

- L'aluminium et le proton hydraté $\text{H}^+(\text{aq})$
- L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2
- L'ion permanganate MnO_4^- et l'eau oxygénée H_2O_2
- Le permanganate MnO_4^- et le propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Données : Couples oxydant-réducteur : $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$; $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$; $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$; $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{aq})$.

Piles électrochimiques

Exercice 5 : Piles avec électrodes de 1^{ère} espèce

- 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 fém de cette pile à $t = 0$ pour deux solutions $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ sachant que $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{V}$ et $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$.
- 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 1L chacune)

Exercice 6 : Pile Fer-Nickel

On construit la pile suivante (en milieu acide) :

- Demi-pile 1 : couple Fe^{2+}/Fe avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- Demi-pile 2 : couple Ni^{2+}/Ni avec $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure la fém : $e = 0,21\text{V}$ et on constate que l'électrode de Nickel est le pôle +. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44\text{V}$.

- Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des e^- , des ions.
- Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan
- Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(\text{s})})$
- Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.
- Quelle quantité d'électricité totale a été débitée ? Pendant combien de temps si $I = 1\text{A}$?

Exercice 7 : Fonctionnement d'une pile

Soit une pile mettant en jeu les couples Ag^+/Ag et Pb^{2+}/Pb . 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.

- 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 le sens de leur 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. Que peut-on dire de la constante d'équilibre correspondant à l'équation de la réaction de fonctionnement écrite en 4.

Exercice 8 : Fém d'une pile

Soit une pile constituée en reliant par une bande de papier imbibée de solution concentrée de nitrate d'ammonium, $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$, deux demi-piles constituées en introduisant dans deux béchers, pour l'une 100mL de solution de sulfate de Zinc (II), $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une lame de Zinc fraîchement décapée, et pour l'autre 100mL de solution de sulfate de cuivre (II), $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une lame de cuivre. On branche un voltmètre électronique aux bornes de cette pile en reliant l'électrode de zinc à la borne COM du voltmètre et on lit $U = 1,1\text{V}$.

- Faire un schéma légendé de la pile ainsi constituée.
- Quel est le rôle de la bande de papier-filtre ? Comment la nomme-t-on ?

Electrolyses

- 3.a) Pourquoi utilise-t-on un voltmètre électronique ?
 - b) Quelle est la fém de cette pile ?
 - c) Quelle est la polarité des électrodes ?
 - d) Donner le schéma conventionnel de cette pile.
4. En déduire la nature des réactions qui se produisent à la surface des électrodes lorsque la pile débite un courant. Donner leur équation.
5. Quelle est l'équation de fonctionnement de cette pile ? Ecrire cette équation dans le sens de la transformation qui se produit spontanément.

Exercice 9 : Capacité d'une pile

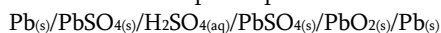
On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans $V = 100\text{mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d'argent dans $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, de concentration $C' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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 5,0 heures en débitant un courant d'intensité considérée comme constante $I = 15\text{mA}$.

1. Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d'évolution de ce système ?
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la variation de la masse de l'électrode d'argent pendant cette expérience ?
4. 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).
5. Déterminer la capacité de cette pile.

Donnée : Faraday $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$. $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 10 : Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb, plus couramment appelé « batterie », est utilisé dans les automobiles comme source d'énergie électrique. Lorsque celle-ci a besoin d'électricité, l'accumulateur fonctionne comme une pile ordinaire. Puis, il se recharge grâce à l'énergie cinétique de l'automobile. C'est le fonctionnement en pile que nous allons étudier. On peut symboliser l'accumulateur au plomb par le schéma suivant :



La solution d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$ est très concentrée : $C_0 = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration en ions H_3O^+ sera donc élevée. On cherche à déterminer les polarités de la pile.

1. Etude de l'électrode de gauche : en appliquant la formule de Nernst au couple Pb^{2+}/Pb , exprimer le potentiel E_1 de l'électrode. Le calculer.
2. Etude de l'électrode de droite : le plomb n'est pour cette électrode qu'un conducteur électrique. Le couple à considérer est $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$. Exprimer alors le potentiel E_2 de cette électrode et le calculer.
3. Déduire des questions précédentes la polarité de la pile et calculer alors la différence de potentiel à ses bornes.
4. En déduire le nombre de piles identiques à monter en série pour obtenir une tension de 12V (C'est ce qui est utilisé).

Données : $K_s(\text{PbSO}_4(s)) = 1,58 \cdot 10^{-8}$, $E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{1=} = -0,13\text{V}$ et $E^\circ_{(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+})} = E^\circ_{2=} = 1,69\text{V}$.

Exercice 11 : Obtention du dioxyde de manganèse par électrolyse

Le dioxyde de manganèse est fabriqué industriellement par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse (II), $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}(aq)$, et d'acide sulfurique, $2\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}$, entre des électrodes de graphite (Carbone)

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Ecrire leur équation.
2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Ecrire leur équation.
3. En pratique, les ions sulfate n'interviennent pas, on obtient un dégagement gazeux à l'une des électrodes et un dépôt de dioxyde de manganèse à l'autre. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

Données : couples oxydant-réducteur : $\text{MnO}_2(s)/\text{Mn}^{2+}(aq)$; $\text{Mn}^{2+}(aq)/\text{Mn}(s)$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq)/\text{SO}_4^{2-}(aq)$; $\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)$; $\text{CO}_2(g)/\text{C}(s)$; $\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}$.

Exo 12 : Electrolyse d'une solution de chlorure de fer

On réalise l'électrolyse de 250 mL d'une solution de chlorure de fer (III), $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$, de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un tube en U avec des électrodes de graphite. On obtient un dégagement de dichlore à une électrode et des ions fer (II) Fe^{2+} à l'autre. L'électrolyse dure 15 minutes, l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à 420 mA. La température est égale à 20°C et la pression vaut $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction d'électrolyse en précisant le sens d'évolution du système considéré.
2. Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
3. Quelle est la concentration finale des ions fer (III) ?
4. Quel est le volume de dichlore qui s'est dégagé ?
5. Quelle est la concentration finale des ions chlorure ?

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 13 : Boîte de conserve en "fer blanc"

Le fer blanc désigne une tôle d'acier recouverte des deux cotés d'une épaisseur très fine d'étain. On l'utilise pour réaliser les boîtes de conserve, les canettes et certains emballages métalliques... On parle d'étamage du fer.

Le procédé moderne d'étamage (recouvrir de fer) se fait par électrolyse : La boîte de fer, de surface $S = 300 \text{ cm}^2$ constitue la cathode (où a lieu la réduction) et est placée dans un électrolyte (solution acidifiée de sulfate d'étain $\text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $t = 50 \text{ g.L}^{-1}$). L'anode est en étain, de manière à alimenter l'électrolyte en ions Sn^{2+} .

Lors de l'électrolyse, l'intensité du courant est maintenue constante et égale à $I = 2,40\text{A}$ sous l'action d'un générateur externe, qui impose le fonctionnement de la cellule électrochimique en récepteur (à l'inverse du fonctionnement en pile).

Supplément EXERCICES – CM6 – Oxydoréduction – Feuille 2/2

1. Faire un schéma légendé de cette électrolyse en précisant le sens de branchement du générateur, et le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
2. Ecrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.
3. En fait, les ions sulfate ne donnent aucune réaction aux électrodes et on peut considérer qu'il n'y a pas de formation de gaz aux électrodes. Ecrire la réaction globale de cette électrolyse.
4. Déterminer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser un dépôt d'épaisseur $e = 1,0 \mu\text{m}$ sur toute la surface S de la boîte (on suppose le dépôt uniforme).
5. En réalité, on constate que la durée nécessaire pour réaliser ce dépôt est supérieure. Proposer une explication.

Données : Masse volumique de l'étain $\rho = 7,3 \text{ g.cm}^{-3}$.
 $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Couples oxydant/réducteur : $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$,
 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{g})$, $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$

Dosage et réactions spontanées

Exercice 14 : Dosage de l'eau oxygénée

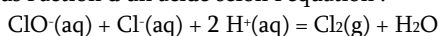
Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Une solution d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène H_2O_2) peut être utilisée à cet effet. Une de ces solutions annonce un titre massique en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $t = 30 \text{ g.L}^{-1}$. Pour contrôler cette indication, 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.

1. Etablir l'équation de la réaction de dosage
2. Décrire le protocole à suivre : dispositif expérimental, verrerie utilisée, électrodes nécessaires, repérage de l'équivalence.
3. 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 : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$,
 $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 15 : Dosage de l'eau de Javel

L'eau de Javel est un désinfectant énergétique constitué d'un mélange équimolaire d'ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- . On désire vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel : 12°chl (12 degrés chlorométriques). Le degré chlorométrique est égal au volume (exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1,013 bar) de dichlore Cl_2 que peut libérer un litre d'eau de Javel sous l'action d'un acide selon l'équation :



Une mesure directe du volume de dichlore ainsi libérée est délicate. On utilise donc un dosage en deux étapes.

On fait agir un excès d'iodure de potassium, $\text{K}^+ + \text{I}^-$, sur une prise d'essai d'eau de Javel : le diiode ainsi formé est dosé par une solution de thiosulfate de potassium de concentration connue. L'eau de Javel étant concentrée, on doit la diluer 10 fois.

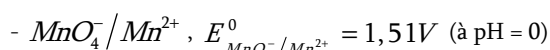
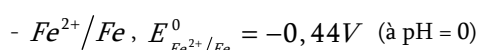
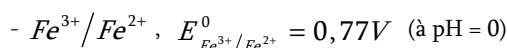
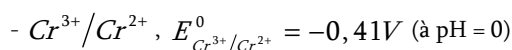
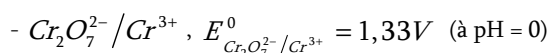
1. On introduit, dans un erlenmeyer, dans l'ordre donné ci-après, $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution d'eau de Javel diluée, 20 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g.L^{-1} et 15 gouttes d'acide acétique pur. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure, sachant que les ions hypochlorite sont réduits en ions chlorure. Le taux d'avancement final de la réaction est égal à 1.
2. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium, $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, à la concentration $C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence vaut $V_E' = 10,6 \text{ mL}$.
- 2.a) Ecrire l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate sachant qu'il se forme des ions iodure et tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
- 2.b) Comment évolue la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer au cours du dosage ? Comment a-t-on repéré l'équivalence ? Comment peut-on améliorer la précision de ce repérage ?
- 2.c) A-t-on réalisé un dosage direct ou indirect des ions hypochlorite ?
- 2.d) Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans la solution diluée, puis dans la solution commerciale d'eau de Javel.
- 2.e) Ce résultat est-il en accord avec l'indication portée par l'étiquette de ce produit ?

Donnée : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

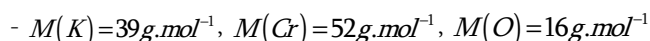
Exercice 16 : Titrage du Fer par du dichromate

On rappelle qu'un titrage a pour objectif de déterminer la quantité d'un ion présent dans la solution. Le pH sera maintenu constamment à 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions non étudiées dans cet exercice.

Données : Couples oxydant-réducteur



- Potentiel de l'électrode au calomel saturé : $0,25 \text{ V}$



- On prendra $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K} (25^\circ\text{C})$

Etude la réaction de titrage :

1. Quels sont les couples redox qui interviennent lors de cette réaction d'oxydoréduction, les réactifs étant le dichromate de potassium et le sulfate ferreux ? (Faire une échelle)
2. Va-t-on obtenir du fer solide à la fin de cette réaction ?
3. Ecrire les demi équations de chaque couple redox
4. En déduire la réaction de la réaction de titrage
5. Considérant qu'il s'agit d'un équilibre, définir et calculer la constante d'équilibre. Interpréter ce résultat.

Titration potentiométrique :

On prend 10 cm³ d'une solution de chlorure de fer (II) de concentration 0,1 mol.L⁻¹, en milieu acide sulfurique, et on ajoute 90cm³ d'eau. On verse en suite un volume V d'une solution de dichromate de potassium, de concentration C, contenue dans une burette.

Le titrage redox est suivi expérimentalement de la manière suivante : on mesure la fém e entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode au calomel saturé. On en déduit le potentiel E de l'électrode de platine.

6. Faire un schéma du montage précédent, sur lequel on précisera la polarité des électrodes.
7. Soit V_{eq} = 10 cm³ le volume de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour obtenir le point d'équivalence.

Calculer la concentration de la solution de dichromate de potassium

8. Donner l'allure de la courbe E = f(v) (sans calculs).

Exercice 17 : Transformations d'un système

1. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui peut se produire en solution entre les ions bromure Br⁻ et les ions cuivre (II) Cu²⁺ avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour les ions cuivre (II). La constante d'équilibre associée K est égale à 8,2.10⁻²⁶.
2. Comment évolue spontanément un système obtenu en ajoutant de la tournure de cuivre à 20,0 mL de la solution S, obtenue en mélangeant des volumes V₁ = 20,0 mL de solution de bromure de cuivre (II), Cu²⁺ + 2Br⁻, à C₁ = 0,04 mol.L⁻¹ et V₂ = 30,0mL de solution de dibrome Br₂ à C₂ = 2,0 mol.L⁻¹ ?
3. On introduit dans un tube en U contenant une électrode de graphite dans l'une de ses branches et une électrode de cuivre dans l'autre branche, un peu de la solution S utilisée au 2. On branche un ampèremètre entre les deux électrodes de façon à ce que sa borne COM soit reliée à l'électrode de graphite et on lit I = -4 mA.
 - 3.a) Le système évolue-t-il spontanément ?
 - 3.b) Quel est le sens de déplacement des électrons dans l'ampèremètre ?
 - 3.c) Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Ecrire leur équation.
 - 3.d) Le sens du courant observé est-il en accord avec le sens d'évolution spontanée prévue en 2 ?

4. On intercale dans le circuit précédent un générateur de tension continue délivrant environ 1,5V ; on le branche de façon à ce que sa borne négative soit reliée à l'électrode de cuivre. On lit alors I = 51mA. On observe un jaunissement marqué de la solution au voisinage de l'électrode de graphite.

- 4.a) Faire un schéma de ce montage en y précisant le sens du courant.
- 4.b) Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ? Ni le solvant, ni le graphite n'interviennent.
- 4.c) Le système considéré évolue-t-il spontanément ? Pourquoi le système évolue-t-il ?

Données : couples oxydant-réducteur : Cu²⁺(aq)/Cu(s) ; Br₂(aq)/Br⁻(aq).

Exercice 18 : Détermination du pK_e de l'eau par potentiométrie

1. Mesure conductimétrique

Données : λ_{HO⁻} = 20 mS.m².mol⁻¹ et λ_{H₃O⁺} = 35mS.m².mol⁻¹

- 1.a) Quelle est, à 25°C, la conductivité théorique de l'eau pure ? Commenter.
- 1.b) A 25°C, une série de mesure de conductivité d'eau distillée a conduit à la valeur moyenne suivante : σ = 150μS.m⁻¹. Peut-on en déduire la valeur du pK_e de l'eau ? Commenter.

2. Mesure potentiométrique

Afin de mesurer différemment la valeur du pK_e de l'eau, on construit deux piles :

→ Pile 1 : Pt | H_{2(g)} | H₃O⁺ + Cl⁻_(aq) || AgCl_(s) | Ag_(s), dans laquelle la pression du H₂ est 1 bar, et la concentration d'acide chlorhydrique vaut C₀ = 10⁻³ mol.L⁻¹.

→ Pile 2 : Pt | H_{2(g)} | (K⁺ + Cl⁻)_(aq) + (K⁺ + HO⁻)_(aq) || AgCl_(s) | Ag_(s), dans laquelle la pression du H₂ est 1 bar, et la concentration des espèces ioniques vaut C₀ = 10⁻³ mol.L⁻¹.

Données : E⁰_{AgCl(s)/Ag(s)} = 0,22V, E⁰_{H⁺/H₂} = 0,00V, $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,059V$

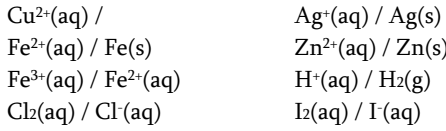
Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

- 2.a) Quand la pile 1 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de Platine (Pt) et d'argent ?
- 2.b) Quelle est la force électromotrice E₁ de la pile 1 ? Quel est son pôle positif ?
- 2.c) Quand la pile 2 débite, quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes de platine et d'argent ?
- 2.d) Déterminer le potentiel de l'électrode E₂ de platine de la pile 2 en fonction de la concentration en ions hydroxyde et de la constante K_e. Déterminer le potentiel de l'électrode d'argent. Quel est le pôle positif de cette pile ? Quelle est sa fém ?
- 2.e) Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la fém de la pile double conduit à 0,48V à 25°C. Quelle est la valeur du pK_e de l'eau ? Conclusion ?

Réactions simples d'oxydoréduction

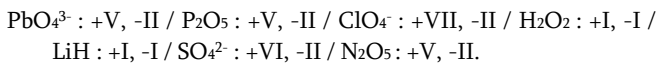
Exercice 1 : Couples oxydant-réducteur

Couples avec oxydants en premier, réducteurs en second



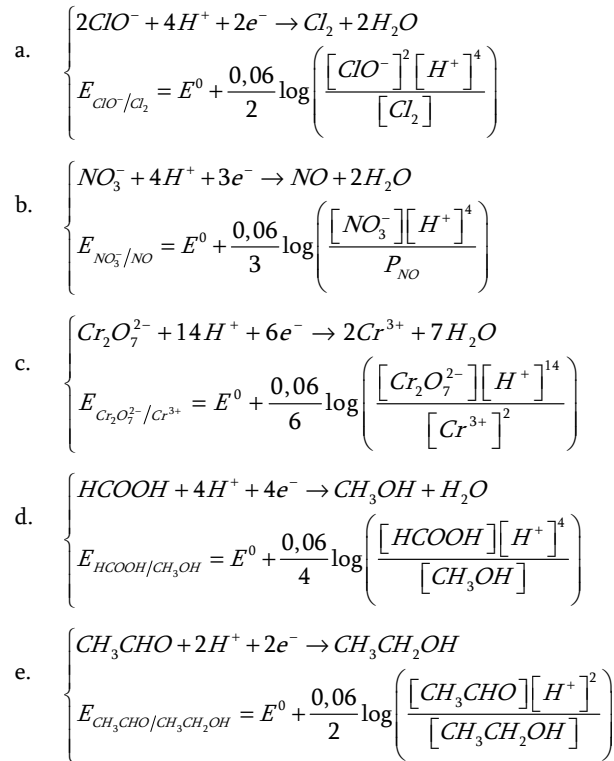
Exercice 2 : Nombre d'oxydation

Nombres d'oxydation n.o. :



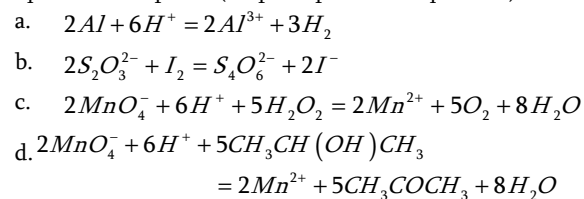
Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

Demi-équations et potentiels :



Exercice 4 : Equations d'oxydoréduction

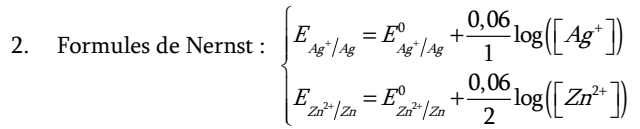
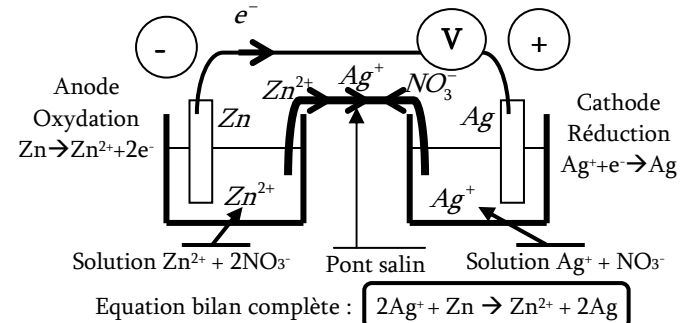
Equations complètes (on passe par les 1/2 équations)



Piles électrochimiques

Exercice 5 : Piles avec électrodes de 1^{ère} espèce

1. Schéma :



Fém : $e_{pile} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 1,53V$

$$E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,06}{1} \log([Ag^+]) - \frac{0,06}{2} \log([Zn^{2+}])$$

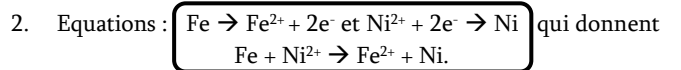
3. Tableau d'avancement – réaction totale

	$2Ag^+$	$+ Zn$	\rightarrow	Zn^{2+}	$+ Ag$
EI	C_0	excès		C_0	excès
à t	$C_0 - 2\xi$	excès		$C_0 + \xi$	excès
EF	0	excès		$3C_0/2$	excès

Quantité d'électrons totale a été débitée : chaque atome d'argent a libéré 1 électron, donc 0,1 mole d'électron a été débité, ce qui correspond à une charge de $F/10 = 9650C$ ($F = \text{Faraday} = \text{charge d'une mole d'électrons} = N_A \times e$) ?

Exercice 6 : Pile Fer-Nickel

1. Idem exo 5, Ni = borne +, Fe = borne -, les électrons vont du - vers le + à l'extérieur du générateur, et à l'intérieur, les anions (-) vont du + vers le - alors que les cations (+) vont de la borne - vers la borne +.



3. Potentiel $e_{pile} = E_{Ni^{2+}/Ni} - E_{Fe^{2+}/Fe} = 0,21V$

$$E^0_{Ni} - E^0_{Fe} + \frac{0,06}{2} \log([Ni^{2+}]) - \frac{0,06}{2} \log([Fe^{2+}])$$

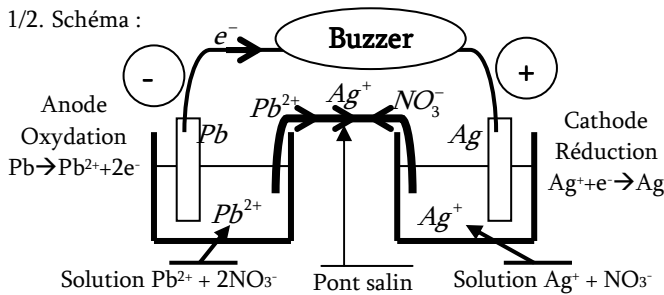
on en déduit $E^0(Ni^{2+}/Ni(s)) = -0,23V$

4. Concentrations finales : tableau d'avancement, la réaction est totale... $Ni^{2+} : 0$ restant (limitant) et $Fe^{2+} : 2C_0$.

5. Quantité débitée : chaque atome de Fer a libéré 2 électrons, donc $Q = 0,2F$ (pour 1L de chaque demi-pile) = 19300C. Cela correspond à une courant de $I = 1A$ pendant 19300s = 5h36min.

Exercice 7 : Fonctionnement d'une pile

1/2. Schéma :



Equation bilan complète : $2Ag^+ + Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2Ag$

- Porteurs de charge dans le buzzer : les électrons
- Porteurs de charge dans la pile : les ions (voir schéma)
- Equations (voir schéma)

6. Quotient de réaction : $Q = \frac{[Pb^{2+}]}{[Ag^+]^2} \Rightarrow Q_{(t=0)} = 10$

$$e_{pile} = E_{Ag^+/Ag} - E_{Pb^{2+}/Pb} = 0V$$

A l'équilibre :

$$= E_{Ag}^0 - E_{Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \log([Ag^+]_{eq}^{-2}) - \frac{0,06}{2} \log([Pb^{2+}]_{eq})$$

$$= \Delta E^0 - \frac{0,06}{2} \log(Q_{eq}) = \Delta E^0 - \frac{0,06}{2} \log(K)$$

Ainsi, on obtient $K = 10^{\frac{2 \cdot \Delta E^0}{0,06}}$. Si on veut que la pile débite, il va falloir une valeur de K très grande (réaction totale,

donc $K \gg 10^4$, c'est-à-dire $\Delta E^0 \gg \frac{4 \cdot 0,06}{2} = 0,12V$

On peut vérifier avec les tables : $\Delta E^0 = 0,93V$

Exercice 8 : Fém d'une pile

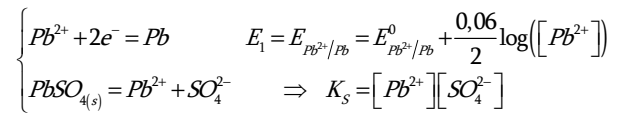
- Schéma : identique en remplaçant les ions...
- Papier-filtre = jonction électrolytique ou pont salin, pour fermer le circuit de la pile et faire circuler les ions.
- a) Voltmètre électronique : très grande résistance d'entrée et permet donc de mesurer la tension à vide ($I = 0$).
- b) C'est bien la fém que l'on mesure $e = 1,1V$.
- c) Zinc = borne - (COM) et Cuivre : borne +
- d) Schéma conventionnel : $- Zn/Zn^{2+}/Cu^{2+}/Cu +$
- Oxydation à l'anode : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- Réduction à la cathode : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
- Fonctionnement global : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$.

Exercice 9 : Capacité d'une pile

- Equation : $Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$ (formation d'Ag, disparition de Zn, le sens est respecté).
- $I = 15mA$ pendant $\Delta t = 5h = 18000s$ $\rightarrow Q = I \Delta t = 270C$
- Cela correspond à une quantité $n = Q / F = 2,80 \cdot 10^{-3}$ mol d'argent, donc une masse $\Delta m = n \times M(Ag) = 0,3g$
- Il arrive n/2 ions de Zn^{2+} (chaque atome libère 2 e-), cela modifie la concentration : $C = C_0 + \frac{n}{2V} = 0,114 mol.L^{-1}$
- Capacité de la pile : Les solides sont a priori en excès, donc le réactif limitant sera l'argent, dont la quantité initiale est $n_0 = C \cdot V = 5 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$. Ainsi $Q_{max} = n_0 \cdot F = 480C$. La pile aurait pu débiter pendant 8h52min au même courant.

Exercice 10 : Accumulateur au plomb

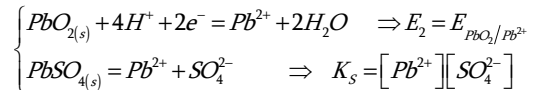
1. Electrode de Gauche :



Ainsi : $E_1 = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{K_s}{[SO_4^{2-}]}\right) = -0,37V$

(Car l'acide est supposé fort : $[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] = C_0$)

2. Electrode de droite :



Ainsi : $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^4}{[Pb^{2+}]}\right) = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{16C_0^5}{K_s}\right) = 1,75V$

- Polarité : + \rightarrow PbO_2/Pb^{2+} (droite), borne - : Pb^{2+}/Pb (gauche)
Fém : $e = 2,12V$
- Il faut donc 6 piles identiques à monter en série pour obtenir une tension de 12V (C'est ce qui est utilisé). Pour maintenir la tension, il faudra faire attention à garder l'acide bien concentré (le C_0 intervient).

Exercice 11 : Obtention du dioxyde de Mn par électrolyse

1. Plusieurs oxydations peuvent se produire à l'anode :

- $Mn^{2+(aq)} + 2H_2O = MnO_{2(s)} + 4H^+(aq) + 2e^-$
- $2SO_4^{2-(aq)} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$
- $C(s) + 2H_2O = CO_{2(g)} + 4H^+(aq) + 4e^-$
- $2H_2O = O_{2(g)} + 4H^+(aq) + 4e^-$

2. Plusieurs réductions peuvent se produire à l'anode :

- $Mn^{2+(aq)} + 2e^- = Mn(s)$
- $2H^+(aq) + 2e^- = H_{2(g)}$
- $SO_4^{2-(aq)} + 4H^+(aq) + 2e^- = SO_{2(g)} + 2H_2O$

3. D'après les infos données, on choisit les équations (1) et (6) :



Exo 12 : Electrolyse d'une solution de chlorure de fer

- Equation : $2Fe^{3+(aq)} + 2Cl^-(aq) \rightarrow 2Fe^{2+(aq)} + Cl_{2(g)}$
- Quantité d'électricité : $Q = I \Delta t = 380C$
- Quantité initiale : $n_0(Fe^{3+}) = CV = 5 \cdot 10^{-3} mol$.
Disparaissent $y = Q/F = 3,9 \cdot 10^{-3} mol$ de Fe^{3+} (autant de Fe^{2+} apparait), donc $[Fe^{3+}]_{fin} = (n_0(Fe^{3+}) - y)/V = 4,4 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$.
Et $[Fe^{2+}]_{fin} = y/V = 1,56 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$.
- Quantité de Cl_2 dégagé $n(Cl_2) = y/2 = 1,97 \cdot 10^{-3} mol$
Ce qui donne un volume : $V(Cl_2) = nRT/P = 48 mL$
- Quantité initiale : $n_0(Cl^-) = CV = 1,5 \cdot 10^{-2} mol$,
C finale : $[Cl^-]_{fin} = (n_0(Cl^-) - y)/V = 4,4 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$.

Exercice 13 : Boîte de conserve en "fer blanc"

1. Schéma légendé : Voir page suivante

2. Coté Cathode : Plusieurs réductions possibles

- $Sn^{2+(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$,
- $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$
- $SO_4^{2-(aq)} + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2H_2O(l)$

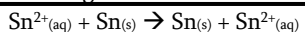
Coté Anode : Plusieurs oxydations possibles

- $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+(aq)} + 2e^-$
- $2SO_4^{2-(aq)} \rightarrow S_2O_8^{2-(aq)} + 2e^-$
- $2H_2O(l) \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+(aq) + 4e^-$

SOLUTION des EXERCICES – CM6 – Oxydoréduction – Feuille 2/2

Suite Exercice 13 : Boîte de conserve en "fer blanc"

3. Puisque les ions sulfate ne donnent aucune réaction et qu'il n'y a pas de formation de gaz aux électrodes, on ne garde que les réactions (1) et (4), c'est-à-dire les plus importantes pour nous. La réaction globale est :



4. On veut un dépôt d'épaisseur $e = 1,0 \mu\text{m}$, ce qui signifie un volume total $V = e \times S = 3.10^{-8} \text{ m}^3 = 0,03 \text{ cm}^3$ d'étain, c'est-à-dire une quantité d'atomes d'étain :

$$n_{\text{Sn}} = \frac{\rho \cdot V}{M(\text{Sn})} = \frac{7,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 0,03 \text{ cm}^3}{118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il faut 2 fois plus d'électrons :

$$n_{e^-} = 2 n_{\text{Sn}} = \frac{2 \rho V}{M(\text{Sn})} = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Et donc un temps :

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{n_{e^-} \cdot F}{I} = \frac{2 \rho V F}{I \cdot M(\text{Sn})} = \Delta t = 148 \text{ s} = 2 \text{ min } 28 \text{ s}$$

5. S'il faut plus de temps, une partie des électrons sont détournés par des réactions parasites aux électrodes (gaz...), avec les 4 autres réactions écrites précédemment, ou éventuellement d'autres impuretés présentes dans la solution...

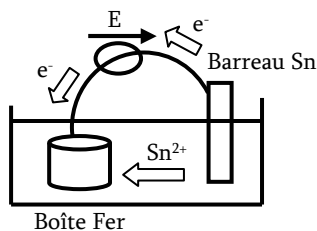
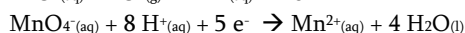
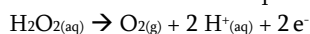


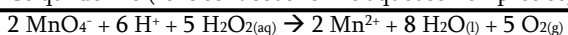
Schéma de l'électrolyse :

Exercice 14 : Dosage de l'eau oxygénée

1. On commence avec les $\frac{1}{2}$ équations électroniques :



Ce qui donne (Ions sont sous forme aqueuse non précisée)



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^- . Au cours du dosage on relève le potentiel de la solution avec un fil de platine (électrode de 3^{ème} espèce) par rapport à une électrode de référence (2^{ème} espèce, par exemple au calomel saturé). On repère l'équivalence soit sur la courbe au moment du saut de potentiel, soit directement avec le changement de couleur de la solution (incolore avant quand tout le MnO_4^- réagit instantanément donc disparaît, et violet après quand ils restent en solution).
3. Attention à l'équivalence aux coef stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^- \text{ ajouté}}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ initial}}}{5}$$

La concentration en H_2O_2 est donc :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ initial}}}{V} = \frac{5 \cdot n_{\text{MnO}_4^- \text{ ajouté}}}{2 \cdot V} = \frac{5 \cdot C' \cdot V_E'}{2 \cdot V} = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

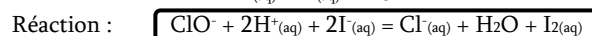
Et le titre massique :

$$t = [\text{H}_2\text{O}_2] \times M(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(correspond à la valeur annoncée).

Exercice 15 : Dosage de l'eau de Javel

1. demi-équations : $\text{ClO}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$



Tout réagit (réaction totale, taux d'avancement = 1)

- 2.a) Réaction : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$
 2.b) Après la première réaction (question 1), la solution est de couleur marron (éléments diiode). Au cours du dosage, la solution se décolore progressivement, au fur et à mesure que le diiode disparaît. On repère l'équivalence au moment où la solution est totalement décolorée. On peut éventuellement améliorer le contraste en rajoutant de l'empois d'amidon, qui va colorer la solution en bleu-noir en présence du diiode, et redevient brusquement incolore.
 2.c) La concentration des ions hypochlorite n'est pas déterminée directement \rightarrow Dosage indirect
 2.d) A l'équivalence du dosage du diiode, les réactifs (I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sont dosés dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C' \cdot V_E'}{2}$$

Et le diiode a été formé par réaction avec l'hypochlorite, dans laquelle les ions iodure étaient en excès :

$$n_{\text{final}}(\text{I}_2) = n_{\text{final}}(\text{ClO}^-) = \frac{C' \cdot V_E'}{2}$$

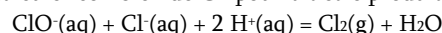
$$\text{Ainsi : } [\text{ClO}^-]_{\text{dosé}} = \frac{C' \cdot V_E'}{2 \cdot V_0} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et dans la solution commerciale, dix fois plus concentrée :

$$[\text{ClO}^-]_{\text{commercial}} = 0,53 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2.e) Cohérence avec l'indication de l'étiquette :

Il faut calculer combien de Cl_2 pourrait être produit par 1L



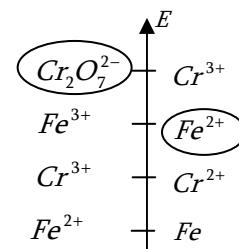
On a donc $n(\text{Cl}_2) = n(\text{ClO}^-) = [\text{ClO}^-] \cdot V_{\text{test}} = 1 \text{ L}$

$$\text{Ainsi : } V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) RT}{P} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{com}} \cdot V_{\text{test}} \cdot RT}{P} = 12 \text{ L}$$

L'indication portée par la bouteille est donc correcte.

Exercice 16 : Titrage du Fer par du dichromate

Etude la réaction de titrage :

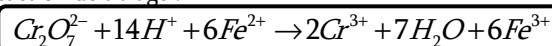


1. Couples redox intervenant :

2. Non, pas de fer solide, il faudrait un couple plus réducteur (en dessous)

3. $\frac{1}{2}$ équations : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

4. Réaction de titrage :



5. A l'équilibre, égalité des potentiels :

$$K = 10^{\frac{n \times \Delta E^0}{0,06}} = 10^{\frac{6 \times 0,56}{0,06}} = 10^{56}$$

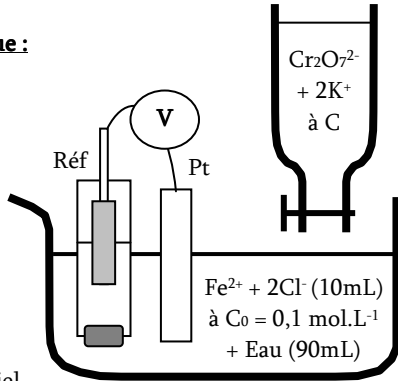
réaction totale.

Titration potentiométrique :

6. Schéma :

Remarques :

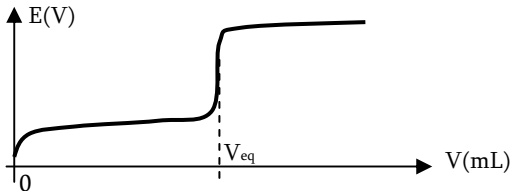
- Le platine Pt assure la conduction mais est inerte, ne réagit pas avec les couples, il mesure $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$
- L'ECS = Electrode de référence au calomel saturé fixe un potentiel, on a $E_{ECS} = 0,25V$



7. A l'équivalence : $\frac{n_{eq}(Fe^{2+})}{6} = \frac{n_{eq}(Cr_2O_7^{2-})}{1}$

D'où $C = \frac{C_0 V_0}{6 V_{eq}} = \frac{1}{60} mol.L^{-1}$

8. Allure de la courbe $E = f(v)$: comme un dosage acido-basique, suivi par pH-métrie



Exercice 17 : Transformations d'un système

1. Réaction : $Cu^{2+(aq)} + 2Br^{-}(aq) = Cu(s) + Br_2(aq)$ $K=8,2 \cdot 10^{-26}$.

2. Quotient de réaction : $Q = \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2 [Cu^{2+}]} = 7,3 > K$

La réaction va évoluer vers la gauche (sens inverse)

3. Tube en U...

3.a) Le système va évoluer spontanément, puisqu'on le laisse évoluer sans contraintes extérieures.

3.b) Intensité négative \rightarrow les e^- vont du mA vers le COM, c'est-à-dire de l'électrode de Cuivre vers le graphite.

3.c) Réactions : $Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$
Et $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+(aq)} + 2e^-$

3.d) Oui, le sens du courant observé en accord avec le sens d'évolution spontanée prévue en 2.

4. Avec un générateur

4.a) Le courant est inversé cette fois, car on l'impose avec le générateur extérieur.

4.b) Réactions inverses : C'est la formation de dibrome qui explique le jaunissement. $2Br^-(aq) \rightarrow Br_2(aq) + 2e^-$ et $Cu^{2+(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$.

4.c) Le système n'évolue de manière spontanée, mais dans le sens inverse, puisque le générateur impose une circulation en sens inverse du courant.

Exercice 18 : Détermination du pKe de l'eau par potentiométrie

1. Mesure conductimétrique

1.a) A 25°C, La conductivité de l'eau est :

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HO^-}) [H_3O^+] = 55 mS.m^2.mol^{-1} \times 10^{-7} mol.L^{-1}$$

Attention aux unités $\sigma = 5,5 \mu S.m^{-1}$ valeurs très faible.

\rightarrow L'eau pure est isolante

1.b) On mesure $\sigma = 150 \mu S.m^{-1}$,

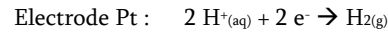
$$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HO^-})} = \frac{150 \mu S.m^{-1}}{55 mS.m^2.mol^{-1}} = 2,7 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$$

Donne un produit ionique $pK_e = -\log([H_3O^+]^2) = 11,13$.

Mais la valeur n'est pas très précise car il peut y avoir des ions parasites, comme par exemple le HCO_3^- provenant de la dissolution CO_2 de l'air dans l'eau.

2. Mesure potentiométrique

2.a) Réactions dans la pile 1 :



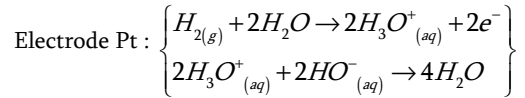
2.b) Potentiels d'électrode avec la formule de Nernst :

$$\begin{cases} E_{Pt} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = 0 - 0,06 pH = -177 mV \\ E_{Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[Cl^-]} = 0,22 + 0,059 pC_0 = 399 mV \end{cases}$$

Et la fém de la pile 1 est $E_1 = 0,576V$

Le pôle + de la pile est l'électrode d'argent

2.c) Pile 2 : La solution est basique, donc on va équilibrer la réaction avec des ions HO^- plutôt que H^+



Ce qui donne $\Rightarrow H_{2(g)} + 2HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$

2.d) Potentiel de l'électrode de Pt :

$$E_{Pt} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log h^2 = 0 + 0,06 \log \frac{K_e}{C_0} = 0,177 - 0,059 pK_e$$

Les équations sont les mêmes du côté de l'argent

Fém de la pile : $E_2 = E_{Ag} - E_{Pt} = 0,222 + 0,059 pK_e$

Pôle positif = toujours l'argent

2.e) Deux piles en opposition :

$$E = 0,472V = E_2 - E_1 = 0,222 + 0,059 pK_e - 0,576$$

Cela donne : $pK_e = \frac{0,48 - 0,22 + 0,58}{0,06} = 14$

Conclusion: La mesure est beaucoup plus précise, les impuretés présentes dans l'eau n'influent pas sur cette mesure de potentiels !!!