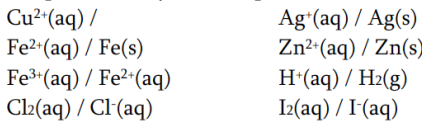


Corrections exercices supplémentaires d'oxydoréduction

Réactions simples d'oxydoréduction

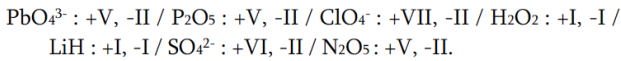
Exercice 1 : Couples oxydant-réducteur

Couples avec oxydants en premier, réducteurs en second



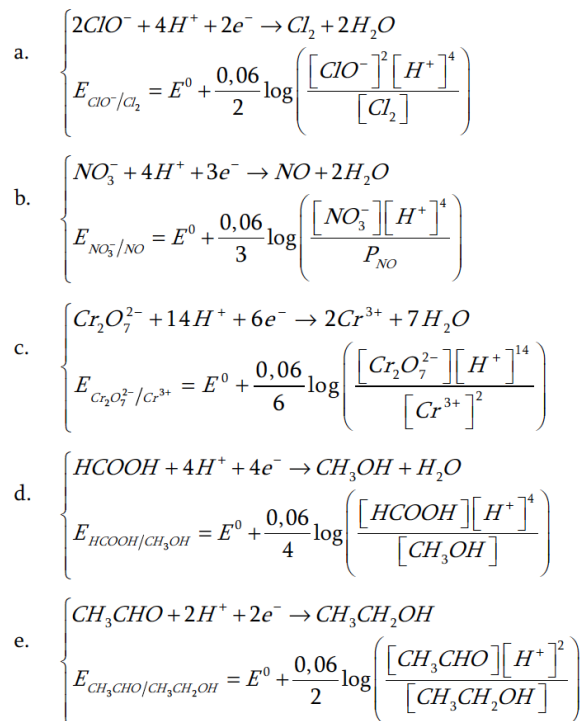
Exercice 2 : Nombre d'oxydation

Nombres d'oxydation n.o. :



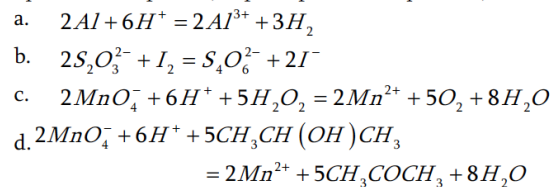
Exercice 3 : Demi-équations d'oxydoréduction

Demi-équations et potentiels :



Exercice 4 : Equations d'oxydoréduction

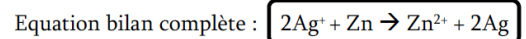
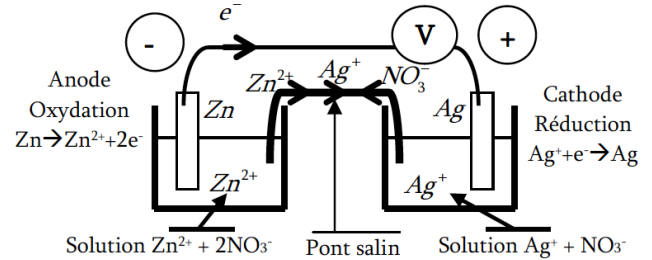
Equations complètes (on passe par les 1/2 équations)



Piles électrochimiques

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

1. Schéma :



2. Formules de Nernst :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,06}{1} \log([\text{Ag}^+])$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}])$$

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

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

3. Tableau d'avancement – réaction totale

	2Ag^+	$+$	Zn	\rightarrow	Zn^{2+}	$+$	2Ag
EI	C_0		excès		C_0		excès
à t	$\text{C}_0 - 2\xi$		excès		$\text{C}_0 + \xi$		excès
EF	0		excès		$3\text{C}_0/2$		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 $F/10 = 9650\text{C}$ ($F = \text{Faraday} = \text{charge d'une mole d'électrons} = N_A \times e$) ?

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 +.

2. Equations : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ et $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ qui donnent $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$.

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

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,06}{2} \log([\text{Ni}^{2+}]) - \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}])$$

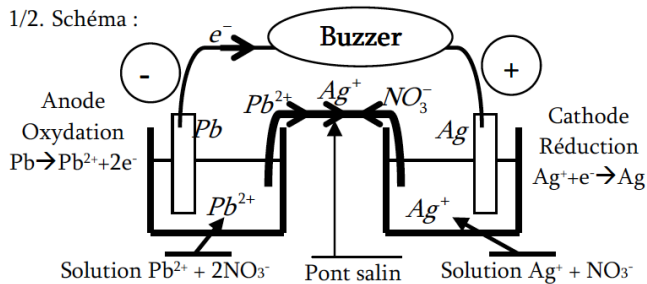
on en déduit
$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,23\text{V}$$

4. Concentrations finales : tableau d'avancement, la réaction est totale... Ni²⁺ : 0 restant (limitant) et Fe²⁺ : 2C₀.

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 :

$$\begin{cases} Pb^{2+} + 2e^- = Pb & E_1 = E_{Pb^{2+}/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,06}{2} \log([Pb^{2+}]) \\ PbSO_{4(s)} = Pb^{2+} + SO_4^{2-} & \Rightarrow K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] \end{cases}$$

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 :

$$\begin{cases} PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O & \Rightarrow E_2 = E_{PbO_2/Pb^{2+}} \\ PbSO_{4(s)} = Pb^{2+} + SO_4^{2-} & \Rightarrow K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] \end{cases}$$

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

3. Polarité : + \rightarrow PbO_2/Pb^{2+} (droite), borne - : Pb^{2+}/Pb (gauche)

Fém : $e = 2,12V$

4. 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

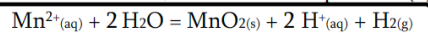
1. Plusieurs oxydations peuvent se produire à l'anode :

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

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

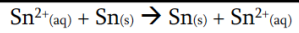
- Equation : $2Fe^{3+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + Cl_{2(g)}$
- Quantité d'électricité : $Q = I \Delta t = 380C$
- Quantité initiale : $n_0(Fe^{3+}) = CV = 5 \cdot 10^{-3} mol$.
Disparaissent $y = Q/F = 3,9 \cdot 10^{-3} mol$ de Fe^{3+} (autant de Fe^{2+} apparait), donc $[Fe^{3+}]_{fin} = (n_0(Fe^{3+}) - y)/V = 4,4 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$.
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"

- Schéma légendé : Voir page suivante
- Côté Cathode : Plusieurs réductions possibles
 - $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$,
 - $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$
 - $SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$
- Côté Anode : Plusieurs oxydations possibles
 - $Sn_{(s)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
 - $2SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 2e^-$
 - $2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

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...

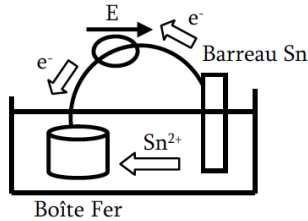
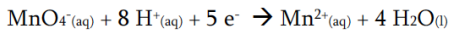
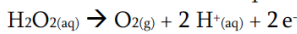


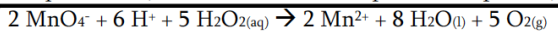
Schéma de l'électrolyse :

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 précisé)



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 :

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

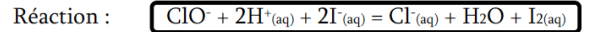
Et le titre massique :

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

(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 → 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 stoechiométriques :

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

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

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

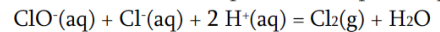
$$\text{Ainsi : } [\text{ClO}^-]_{\text{dosé}} = \frac{C' \cdot V'_E}{2 \cdot V_0} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

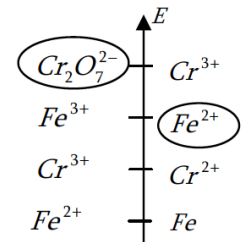
$$\text{Ainsi : } V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) RT}{P} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{com}} \cdot V_{\text{test}} \cdot RT}{P} = 12 \text{ L}$$

L'indication portée par la bouteille est donc correcte.

Exercice 16 : Titrage du Fer par du dichromate

Etude la réaction de titrage :

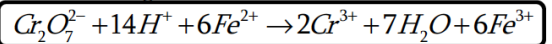
1. Couples redox intervenant :



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 :

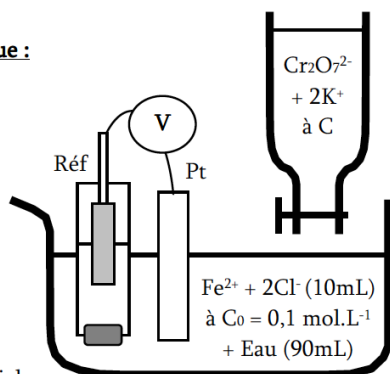
$$K = 10^{\frac{n \times \Delta E^0}{0,06}} = 10^{\frac{6 \times 0,56}{0,06}} = 10^{56}, \text{ réaction totale.}$$

Titrage potentiométrique :

6. Schéma :

Remarques :

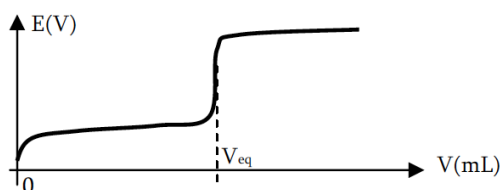
- Le platine Pt assure la conduction mais est inerte, ne réagit pas avec les couples, il mesure $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$
- L'ECS = Electrode de référence au calomel saturé fixe un potentiel, on a $E_{ECS} = 0,25V$



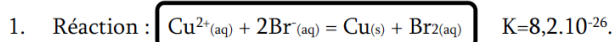
7. A l'équivalence : $\frac{n_{eq}(Fe^{2+})}{6} = \frac{n_{eq}(Cr_2O_7^{2-})}{1}$

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



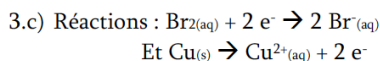
2. Quotient de réaction : $Q = \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2 [Cu^{2+}]} = 7,3 > K$

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.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 $\sigma = 150 \mu S.m^{-1}$,

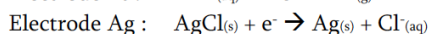
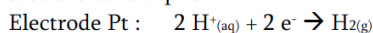
$$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HO^-})} = \frac{150 \mu S.m^{-1}}{55 mS.m^2.mol^{-1}} = 2,7 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$$

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 :

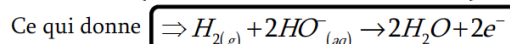
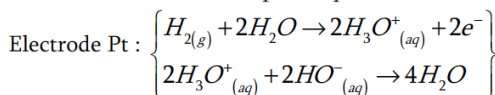
$$E_{Pt} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log h^2 = 0 - 0,06 pH = -177 mV$$

$$E_{Ag} = E^0_{AgCl/Ag} + \frac{0,06}{1} \log \frac{1}{[Cl^-]} = 0,22 + 0,059 pC_0 = 399 mV$$

Et la fém de la pile 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^+



2.d) Potentiel de l'électrode de Pt :

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

Les équations sont les mêmes du coté 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 !!!