

CH. CHIM.3 : REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

■ A SAVOIR FAIRE

Exercice 1. Nombres d'oxydation

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour les espèces suivantes : H_2O , ion permanganate MnO_4^- , sulfate SO_4^{2-} , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- 2) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour chaque espèce des couples redox suivants : Na^+ / Na ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

Exercice 2. Equilibrer des demi-équation redox

Considérons le couple redox constitué par l'ion iodate et le diiode : $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$. Equilibrer la demi-équation redox associée en milieu acide puis en milieux basique. Calculer la variation de nombre d'oxydation de l'iode et commenter.

Exercice 3. Couples de l'eau

Considérons les couples redox de l'eau (H_2O , H_2) et (O_2 / H_2O). Le couple (H_2O , H_2) est parfois remplacé par le couple (H^+ , H_2)

- 1) Ecrire pour chacun de ces couples la demi-équation redox associée.
- 2) Déterminer les nombres d'oxydation de chacun des atomes des espèces intervenant dans les couples de l'eau, en indiquant les réducteurs et les oxydants. Commenter l'évolution du nombre d'oxydation de l'élément oxygène et de l'élément hydrogène pour les deux couples de l'eau.

Exercice 4. Equilibrer des réactions redox

Equilibrer les réactions redox suivantes, et commenter les variations des N.O. des atomes centraux des différentes espèces mises en jeu :

- 1) Réaction entre Cr^{3+} (couple redox : $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$) et Fe (couple redox : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$)
- 2) Réaction entre SO_2 (couple redox : $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_2$) et Cl_2 (couple redox : Cl_2 / HCl)
- 3) Soient les couples : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et I_2 / I^- . Ecrire l'équation de réduction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par les ions iodure I^- .

Exercice 5. Loi de Nernst *

Ecrire la loi de Nernst à 25 °C pour les couples suivants : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$; $\text{Cl}_2(g) / \text{Cl}^-$; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

Sur l'exemple du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, faire apparaître le pH dans l'expression du potentiel.

Exercice 6. Diagrammes de prédominance ou d'existence *

Etablir les diagrammes de prédominance ou d'existence pour les couples suivants :

- 1) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$;
- 2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$; on choisira la convention de frontière suivante : égalité des concentrations à la frontière, égales à une concentration dite de tracé $c_{\text{tracé}}$.

3) ****Ag⁺/Ag_(s)** ; on choisira la convention de frontière suivante : à la frontière, qui délimitera la domaine d'existence du solide, on choisit une concentration arbitraire dite de tracé $c_{tracé}$ pour les ions Ag⁺.

4) ****Cl_{2(g)}/Cl⁻** (avec à la frontière une concentration de tracé $c_{tracé}$ pour les ions chlorure et une pression de tracé $P_{tracé}$ pour le dichlore).

Exercice 7. Expression d'une constante d'équilibre rédox

Ecrire l'équation bilan de la réaction entre Cu²⁺ et Ag_(s), et calculer sa constante.

Données : Cu²⁺/Cu_(s) : $E_1^\circ = 0,34 \text{ V}$ et Ag⁺/Ag_(s) : $E_2^\circ = 0,80 \text{ V}$

Exercice 8. Généralisation du lien entre constante d'équilibre redox et potentiels standards

Montrer que la constante d'équilibre d'une réaction entre l'oxydant d'un couple 1 de potentiel standard E_1° et le réducteur d'un couple 2 de potentiel standard E_2° s'exprime selon $K^\circ = 10^{n(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} = 10^{n(E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ)/0,06}$, où n correspond au nombre d'électrons échangés.

Exercice 9. Lien entre constante d'équilibre de réaction redox et potentiels standards

1) Calculer la constante de la réaction suivante : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

On donne : $E_1^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$, $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

2) La réaction suivante : $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$ a pour constante $K^\circ = 2,98$.

Sachant que $E_1^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,126 \text{ V}$, calculer le potentiel standard $E_2^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$.

Exercice 10. Potentiel électrique d'une solution à l'équilibre

À une solution de chlorure de cadmium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer les potentiels des couples redox à l'équilibre.

Données : $E_1^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}_{(s)}) = -0,40 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$

Exercice 11. Dismutation **

Indiquer si l'espèce commune aux 2 couple est stable ; si ce n'est pas le cas, écrire la réaction de dismutation.

Écrire le nouveau couple à considérer et calculer son potentiel standard.

$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$: $E_1^\circ = 2,27 \text{ V}$

$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$: $E_2^\circ = 0,56 \text{ V}$

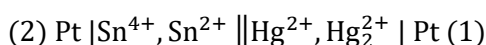
Exercice 12. Guirlande électrique

On alimente une guirlande électrique de 10 LED branchées en parallèle consommant chacune un courant de 20 mA à l'aide d'un bloc d'alimentation constitué de 6 accumulateurs Energizer® ci-dessus branchées en série. Quelle est la durée de fonctionnement de la guirlande ?



Exercice 13. Etude d'une pile étain mercure

On considère la pile étain/mercure schématisée comme suit



Les solutions de chacune des deux demi-piles ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$, avec les concentrations suivantes :

$$[\text{Hg}^{2+}]_0 = c_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = [\text{Sn}^{4+}]_0 = c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{2+}]_0 = c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Déterminer la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement, en indiquant l'anode et la cathode.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est « usée ».
4. Déterminer le potentiel de chaque électrode à l'état final.
5. En déduire quantité d'électricité qui a traversé le circuit depuis le début. Comment appelle-t-on cette grandeur ? L'exprimer dans son unité classique.

■ LES INCONTOURNABLES

Exercice 14. Nombres d'oxydation de quelques composés courants

- 1) *L'eau de Javel est une solution oxydante, utilisée pour désinfecter et blanchir par le biais des ions hypochlorite ClO^- en milieu basique. Ces ions hypochlorite sont introduits dans les piscines dites « au chlore » sous forme par exemple d'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$; les ions hypochlorite sont directement produits par électrolyse des ions chlorure Cl^- pour désinfecter l'eau des piscines dites « au sel », dans lesquelles on utilise du sel NaCl . Dans certaines conditions (notamment un pH suffisamment acide), le « chlore » $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ utilisé pour les piscines peut produire du dichlore Cl_2 qui est un gaz très toxique, notamment utilisé comme gaz de combat lors de la première guerre mondiale.*

Déterminer les nombres d'oxydation du chlore pour les composés suivants : Cl^- , HCl , ClO^- , Cl_2 . Quelle est la nature de la transformation des ions chlorure Cl^- en ions hypochlorite ClO^- ? des ions hypochlorite ClO^- en dichlore Cl_2 ?

- 2) *L'acide ascorbique (ou vitamine C) appartient couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Il est qualifié d'anti-oxydant, et est utilisé en médecine contre le scorbut et dans l'industrie alimentaire comme conservateur.*

Ecrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et justifier cette appellation d'anti-oxydant.

Exercice 15. Autour des métaux – équation redox, constante de réaction (PP)

- 1) Le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ est le réducteur du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_2(\text{g})$. Il est utilisé en métallurgie pour réduire les oxydes de métaux extraits du sol ainsi que comme carburant dans les piles à combustibles.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de réduction de la magnétite, très principalement composée d'oxyde de Fer (II),(III) Fe_3O_4 en fer Fe par le dihydrogène H_2 .

Wikipédia : La réduction directe est, en sidérurgie, un ensemble de procédés d'obtention de fer à partir de minerai de fer, par réduction des oxydes de fer sans fusion du métal. Le produit obtenu est du minerai de fer préréduit, qui correspond à 95 % en masse à du fer métallique Fe , le reste correspondant à de la gangue.

- 2) Etudier l'action de l'acide nitrique HNO_3 , qui est un acide fort, sur le cuivre et sur le zinc.
- 3) Etudier l'action de l'acide chlorhydrique HCl , qui est un acide fort, sur le cuivre et sur le zinc.
- 4) Commenter le cas de l'or Au et du platine Pt .

Données : $E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$;

$$E^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

$$E^\circ(\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Au}_{(\text{s})}) = 1,50 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Pt}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Pt}_{(\text{s})}) = 1,15 \text{ V}$$

Exercice 16. Oxydation de l'étain (PP)

Un bécher contient $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'un mélange équimolaire d'ions Sn^{2+} et Sn^{4+} , de concentration $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] = c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une électrode de platine et une électrode au calomel saturé plongent dans la solution et sont reliées à un millivoltmètre. L'ECS a un potentiel constant à 25°C : $0,245 \text{ V}$ et elle est branchée à la borne « - » de l'appareil. Quelle est la différence de potentiel lue à 25°C sur le millivoltmètre :

- dans l'état de la solution précédemment décrit ?
- après ajout de $V = 100 \text{ mL}$ de sel ferrique Fe^{3+} à $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Données à 25°C : $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} : E_1^\circ = 0,14 \text{ V}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$.

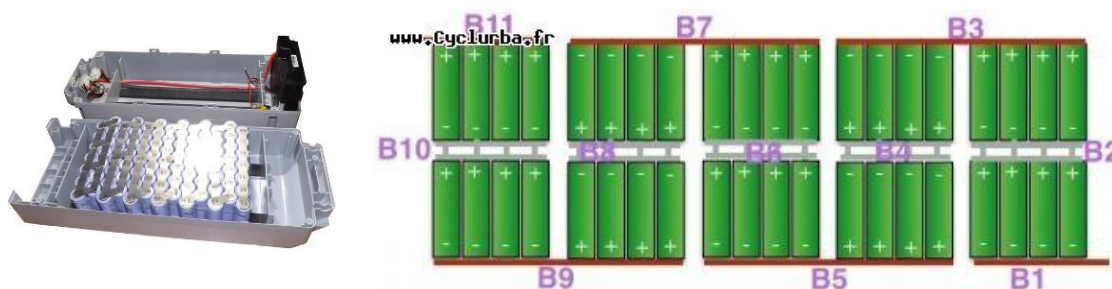
Exercice 17. Batterie de VAE

De nombreux vélo à assistance électrique (VAE) utilisent une batterie formée d'éléments au lithium « 18650 » qui sont des accumulateurs cylindriques de 18 mm de diamètre et 65 mm de hauteur.



Leurs caractéristiques électriques sont les suivantes : tension nominale de $3,6 \text{ V}$ (3 V déchargée à $4,2 \text{ V}$ complètement chargée), courant nominal de 10 A et capacité de 3000 mAh .

Le schéma suivant est celui de l'assemblage d'une batterie standard de VAE de type « 10S4P ».

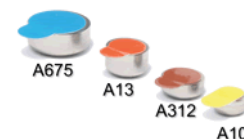


Déterminer la tension et le courant nominaux de cette batterie ainsi que sa capacité (les barrettes Bi sont des conducteurs électriques).

Définitions : La tension nominale d'un accumulateur est la tension moyenne à ses bornes en phase de décharge ; de manière générale, l'intensité nominale est la valeur de l'intensité qui traverse un dipôle lorsqu'il est alimenté avec sa tension nominale. C'est cette valeur qui est inscrite sur le dipôle.

Exercice 18. Pile zinc-air pour appareil auditif

Wikipédia : les piles zinc-air possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, ainsi qu'en grands formats pouvant être utilisés dans les véhicules électriques



On s'intéresse ici à une pile zinc-air pour appareil auditif (pile bouton).

Sur cette pile il y a un trou pour permettre d'avoir en permanence du dioxygène de disponible ; elle contient notamment de la poudre de zinc $\text{Zn}_{(\text{s})}$. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$) et $\text{ZnO}_{(\text{s})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ ($E^\circ = -1,0 \text{ V}$). La capacité de la pile est de 600 mA.h , l'intensité nominale de $0,8 \text{ mA}$ et la tension nominale de $1,4 \text{ V}$.

1. Etablir l'équation-bilan du fonctionnement de la pile. Quel est le réactif limitant ?
2. Quelle est la durée de fonctionnement de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement ?
3. Quelle est l'énergie stockée dans la pile neuve ?
4. Quelle est la masse de zinc dans la pile neuve ? Commenter. $M_{Zn} = 65 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 19. Fonctionnement d'une pile de concentration

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 50 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre, l'une à $0,1 \text{ mol/L}$ (demi-pile N°1), l'autre à $0,01 \text{ mol/L}$ (demi-pile N°2) ; une solution de nitrate d'ammonium (NH_4^+ , NO_3^-) gélifiée assure la jonction interne entre les 2 demi-piles.

Donnée : $E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$

- 1) Déterminer les pôles de la pile, en indiquant l'anode et la cathode, puis donner les équations-bilans des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile.
- 2) Analyser le déplacement des charges à l'intérieur du pont.
- 3) Déterminer les concentrations finales dans chaque compartiment lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Exercice 20. Dosage iodométrique d'une eau de javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) en milieu basique. On va étudier dans cet exercice le dosage des ions hypochlorite ClO^- par iodométrie.

Données : $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,70 \text{ V}$

On dispose d'une eau de javel notée (S). On notera C_s la concentration en ions hypochlorite ClO^- de cette solution.

Le mode opératoire est le suivant :

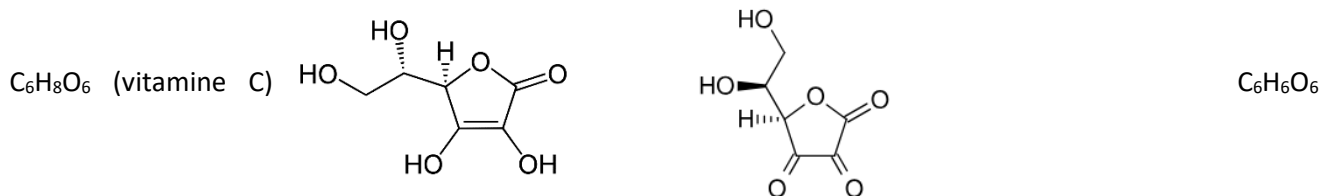
Etape (1) : Prélever un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de solution (S) et y ajouter $V_I = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-) à $C_I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis ajouter environ 1 mL d'acide acétique glacial (pour rendre le milieu acide).

Etape (2) : Doser ce mélange par du thiosulfate à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On note V_e le volume équivalent.

- 1) Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2).
- 2) Comment repère-t-on l'équivalence du dosage ?
- 3) Sachant que le volume équivalent mesuré est : $V_e = 13,0 \text{ mL}$, déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution (S).
- 4) Quel instrument de verrerie utiliser pour prélever V_s et V_I ?

Exercice 21. Dosage iodométrique de la vitamine C

La vitamine C (ou acide ascorbique) est un composé de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. La vitamine C s'oxyde facilement (d'où son action antioxydante dans l'organisme). L'oxydant associé est l'acide déshydroascorbique, de formule $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$. Voici les formules semi développées de chacune des deux espèces :



On se propose ici de doser la vitamine C contenue dans un cachet, selon le mode opératoire suivant :

Préparation de la solution à doser : broyer le cachet de vitamine C dans un mortier et le dissoudre dans un Erlenmeyer dans environ 50 mL d'eau. Filtrer le résidu solide grâce à un entonnoir bouché par un petit bout de coton (la solution est versée dans une fiole jaugée de $V_F = 100$ mL). Rincer l'Erlenmeyer par de l'eau et verser en filtrant dans la fiole jaugée afin d'être sûr d'avoir récupéré toute la vitamine C du cachet. Compléter la fiole jaugée. On note C_1 la concentration en vitamine C de cette solution.

Etape 1 : prélever $V_1 = 20,0$ mL de cette solution et la faire réagir dans un Erlenmeyer avec $V_d = 20,0$ mL (prélevés à la pipette jaugée) de la solution de diiode I_2 de concentration $C_d = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Agiter.

Etape 2 : doser ce mélange par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) à la concentration $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on verse lentement le thiosulfate à l'aide de la burette. Quand la solution à doser pâlit, on lui ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, puis on verse le thiosulfate goutte à goutte jusqu'à atteindre la décoloration. On note V_e le volume équivalent. On donne : $V_e = 8,6$ mL.

- 1) Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2). On indique que ces réactions sont quantitatives.
- 2) Déterminer la masse m de vitamine C contenue dans le cachet.
- 3) Pourquoi avoir prélevé V_d avec une pipette jaugée ?

Données : $M(C_6H_8O_6) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$E^\circ(I_2/I^-) = E^\circ_1 = 0,62 \text{ V} ; \quad E^\circ(C_6H_6O_6/C_6H_8O_6) = E^\circ_2 = 0,13 \text{ V} ; \quad E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = E^\circ_3 = 0,09 \text{ V}$$

■ EXERCICES COMPLEMENTAIRES

Exercice 22. L'azote : Nombres d'oxydation

- a. Calculer le N.O. de l'azote dans les composés suivants : N_2 , NH_3 , NH_4^+ , NO , NO_2 , HNO_2 , NO_2^- , HNO_3 , NO_3^- , et les placer sur une échelle de n.o. croissants. Que peut-on dire des composés de même n.o.?
- b. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de N (+III) en N (+II) et N (+V) en milieu acide.

Exercice 23. Couples rédox, nombre d'oxydation et réactions rédox

- 1) Pour chaque couple écrit ci-dessous, écrire les demi-équations correspondantes, déterminer le nombre d'oxydation des éléments concernés et écrire les potentiels de Nernst correspondant : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$, NO_3^-/NH_4^+ , $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$, Al^{3+}/Al .
- 2) Pour les couples cités à la question précédente, écrire les réactions rédox entre : SO_3^{2-} et NH_4^+ , $S_2O_8^{2-}$ et Al , déterminer leurs constantes d'équilibre et vérifier les variations des N.O..

$$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} : E^\circ_1 = 1,36 \text{ V}$$

$$SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-} : E^\circ_2 = 0,67 \text{ V} ;$$

$$NO_3^-/NH_4^+ : E^\circ_3 = 0,87$$

V ;

$$S_2O_8^{2-}/HSO_4^- : E^\circ_4 = 2,08 \text{ V} ;$$

$$Al^{3+}/Al : E^\circ_5 = -1,66 \text{ V} ;$$

Exercice 24. Identification de réactions d'oxydoréduction

Les équations-bilan suivantes sont-elles des réactions rédox ? Si oui identifier les couples mis en jeu et écrire les demi-équations électroniques :

- 1) $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$ 2) $2\text{Na}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ 3) $\text{Al}^{3+} + 4 \text{HO}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
4) $2\text{Na}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ 5) $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Zn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
-

Exercice 25. Stabilité en solution

Données : $E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}) = E^\circ_1 = 0,9 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = E^\circ_2 = 0,94 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}_{(s)}) = E^\circ_4 = -2,71 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ_5 = 0 \text{ V}$

- c. Montrer que l'acide nitreux est peu stable en solution.
d. Montrer que le sodium ne peut être conservé en milieux aqueux.
-

Exercice 26. Pile et mesure d'un produit de solubilité (PP)

On réalise une pile en reliant par une jonction électrolytique les 2 compartiments suivants :

- Compartiment 1 : 100 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge un fil d'argent.
- Compartiment 2 : 100 mL d'une solution saturée par mise en solution de $\text{AgCl}_{(s)}$ et dans laquelle plonge un fil d'argent.

Un voltmètre mesure $\Delta E = E_1 - E_2 = 0,23 \text{ V}$. Déterminer le pKs de $\text{AgCl}_{(s)}$.

Exercice 27. Dosage indirect (PP)

On mélange en milieu acide (solution tampon de pH supposé constant) 50 mL d'une solution de Fe(II) , de concentration $0,200 \text{ mol/L}$, avec 10 mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration c inconnue, telle que les ions Fe^{2+} soient en excès.

On dose l'excès d'ions Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium de concentration $0,100 \text{ mol/L}$. Pour obtenir l'équivalence, il faut verser 16,4 mL de la solution de permanganate de potassium.

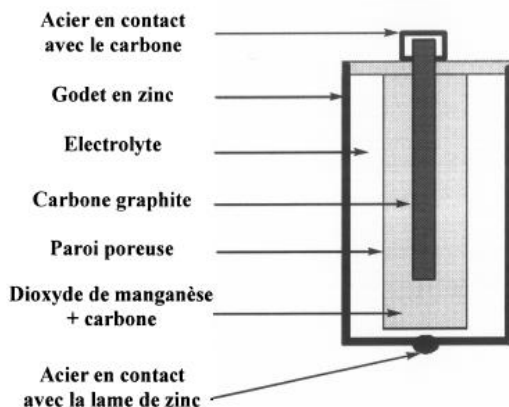
- 2) Expliquer le principe de ce dosage indirect.
- 3) Comment peut-on repérer l'équivalence ?
- 4) Ecrire les équations bilan et déterminer la concentration c .

Données : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} : E^\circ_1 = 1,36 \text{ V}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E^\circ_3 = 1,51 \text{ V}$

Exercice 28. Pile Leclanché

Cette pile célèbre (première pile commercialisée sans constituant liquide) met en jeu les deux couples $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ et $\text{MnO}_2(s)/\text{MnOOH}_{(s)}$.

L'électrolyte est une solution saturée en chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$).



1. Écrire la demi-équation rédox mise en jeu à chaque électrode (on pourra utiliser les potentiels standards pour prévoir le sens de la réaction). En déduire l'équation globale de la réaction de fonctionnement de cette pile.
2. Montrer que cette réaction est thermodynamiquement favorable en calculant sa constante d'équilibre.
3. Sur le schéma précédent, indiquer la polarité de la pile ainsi que le sens de circulation des électrons. Quelle électrode joue le rôle d'anode ? De cathode ?
4. Calculer la force électromotrice dans les conditions standard de cette pile.

Données : potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à $pH = 0$:



Éléments de réponses : 2. $2,1 \cdot 10^{54}$ 3. Anode en zinc, pole – et cathode en carbone, pole + 4. $E = 2,05 \text{ V}$.

Exercice 29. Pile lithium - chlorure de thionyle

Ce type de pile est bien adapté aux applications nécessitant un courant relativement faible mais une durée de vie assez longue (système d'alarme par exemple). Cette pile fait intervenir les couples Li^+/Li ($E = -3,15 \text{ V}$) et $\text{SOCl}_2/\text{S}, \text{SO}_2, \text{Cl}^-$ ($E = 0,65 \text{ V}$) de demi équation $2 \text{SOCl}_2 + 4e^- = 4 \text{Cl}^- + \text{SO}_2 + \text{S}$. Une pile contient $m_1 = 4,6 \text{ g}$ de SOCl_2 et $m_2 = 0,40 \text{ g}$ de Li . On donne les masses molaires : $\text{Li} : 6,9 \text{ g/mol}$; $\text{S} : 32 \text{ g/mol}$; $\text{O} : 16 \text{ g/mol}$; $\text{Cl} : 35,5 \text{ g/mol}$.

1. Déterminer sa f.e.m.
2. Déterminer la capacité de la pile en A.h
3. En déduire l'ordre de grandeur de l'énergie qu'elle contient.
4. Pourquoi cette pile ne peut-elle pas contenir d'eau ?

Éléments de réponses : 1. 1,6 A.h 2. 3,8 V 3. 21,2 kJ 4. Li est un alcalin très réducteur qui réagit fortement avec l'eau.

Exercice 30. Pile de concentration

On considère une pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans $V = 50 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre, l'une à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi pile n°1) et l'autre à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi pile n°2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée (NH_4^+ et NO_3^-) assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles. On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Déterminer ses pôles, les équations bilans des réactions se produisant dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile. Déterminer la f.é.m. de cette pile.

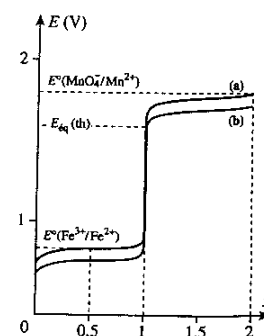
- Déterminer les concentrations finales dans chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.
- Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont salin.

Éléments de réponses : 2. $E_{1,0} = E^\circ + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]_{0,1}}{c^\circ} = 0,31 \text{ V}$ et $E_{2,0} = E^\circ + 0,03 \log \frac{[Cu^{2+}]_{0,2}}{c^\circ} = 0,28 \text{ V}$, la fém $e = E_+ - E_- = E_{1,0} - E_{2,0} = 0,03 \text{ V}$ 3. La pile cesse de débiter lorsque $E_{1,f} = E_{2,f}$, i.e. lorsque $[Cu^{2+}]_{2,f} = [Cu^{2+}]_{1,f} \Rightarrow [Cu^{2+}]_{2,0} + \xi_f/V = [Cu^{2+}]_{1,0} - \xi_f/V \Rightarrow \xi_f/V = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit $[Cu^{2+}]_{2,f} = [Cu^{2+}]_{1,f} = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$, la capacité de la pile est vaut $Q = nF\xi_f = 434 \text{ C} = 0,12 \text{ Ah}$ 4. NH_4^+ migre vers le compartiment 1 et NO_3^- vers le compartiment 2.

Exercice 31. La manganimétrie * ou **

Considérons le dosage d'un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'ions $Fe(II)$ à la concentration C_2 par du permanganate de potassium à la concentration $c_1 = c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Couples mis en jeu : MnO_4^- / Mn^{2+} ($E^\circ_1 = 1,51 \text{ V}$) et Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$). Le suivi expérimental se fait en trempant une électrode de platine dans la solution et en relevant la valeur du potentiel au cours du dosage, permettant d'obtenir la courbe ci-contre. On peut aussi se contenter d'un dosage colorimétrique.



- Ecrire la réaction de dosage ainsi que la relation entre volumes à l'équivalence.
- Quel est le principe du suivi colorimétrique pour la manganimétrie ?

Exercice 32. Dosage de l'eau oxygénée

On dose $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution oxydante versée pour avoir une coloration violette persistante est $V_{eq} = 12,0 \text{ mL}$. On rappelle que les ions MnO_4^- en solution ont une coloration violette alors que les ions Mn^{2+} sont incolores.

- À l'aide des potentiels standard, déterminer la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration c_0 de la solution d'eau oxygénée.

Données : $E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,68 \text{ V}$; $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Éléments de réponses : 1. $2 MnO_4^-(aq) + 6 H^+(aq) + 5 H_2O_{2(aq)} = 2 Mn_{(aq)}^{2+} + 8 H_2O_{(l)} + 5 O_{2(g)}$ 2. $\frac{c_0 V_0}{5} = \frac{c_1 V_{eq}}{2} \Rightarrow c_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 33. Exercice 20 - Étude d'un alliage (M. Champion)

Les laitons sont des alliages très répandus et utilisés depuis le Moyen Age. Ils sont composés de cuivre et de zinc et éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Soit %mCu le pourcentage massique du cuivre et %mZn le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 (%mCu = 70%) et le laiton 60/40 (%mCu = 60%).

On se propose de réaliser un contrôle qualité, c.à.d de vérifier la teneur en cuivre d'un laiton commercial.

Pour cela, on oxyde de fil de laiton de $1,00 \text{ g}$ par une solution commerciale d'acide nitrique concentrée en léger excès. La réaction d'oxydation est violente et on note un fort dégagement de vapeurs rousses.

Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous la forme Cu^{2+} .

On donne : $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}$ $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$

$E^0(\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}(\text{g})) = 0.96\text{V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34\text{V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76\text{V}$; $E^0(\text{I}_3^- (\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0.54\text{V}$; $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})) = 0.080\text{V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})) = 0.89\text{V}$.

1. En écrivant d'abord les demi-équations rédox, écrire les équations bilan de l'oxydation du cuivre et du zinc par l'acide nitrique. Ces réactions peuvent-elles être considérées comme totales ?

2. Dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30, quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de concentration 10 mol/L est nécessaire à l'oxydation complète du fil de laiton de masse 1.00 g ?

On prélève 10.0mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium est ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre I se forme et la solution est de couleur brune.

3. Écrire la réaction, notée (1), de réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures I^- . Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ et $\text{I}_3^- (\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Montrer qu'on peut la considérer totale.

Les ions triiodures I_3^- formés par la réaction (1) sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0.100 mol/L. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11.1\text{mL}$. A la fin du dosage, la solution est incolore.

4. Écrire l'équation bilan, notée (2), de la réaction de dosage des ions triiodures par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et vérifier qu'elle peut être considérée totale.

5. Calculer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution S. Déterminer le pourcentage massique $\%m_{\text{Cu}}$ du cuivre dans le laiton commercial.

Exercice 20 - Etude d'un alliage : Les laitons sont des alliages très répandus et utilisés depuis le Moyen Age. Ils sont composés de cuivre et de zinc et éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Soit $\%m_{\text{Cu}}$ le pourcentage massique du cuivre et $\%m_{\text{Zn}}$ le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 ($\%m_{\text{Cu}} = 70\%$) et le laiton 60/40 ($\%m_{\text{Cu}} = 60\%$). On se propose de réaliser un contrôle qualité, c.à.d de vérifier la teneur en cuivre d'un laiton commercial.

Pour cela, on oxyde de fil de laiton de 1.00 g par une solution commerciale d'acide nitrique concentrée en léger excès. La réaction d'oxydation est violente et on note un fort dégagement de vapeurs rousses. Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous la forme Cu^{2+} .

On donne : $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}$ $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$

$E^0(\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}(\text{g})) = 0.96 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$;

$E^0(\text{I}_3^- (\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0.54 \text{ V}$; $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})) = 0.080 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})) = 0.89 \text{ V}$.

1. En écrivant d'abord les demi-équations rédox, écrire les équations bilan de l'oxydation du cuivre et du zinc par l'acide nitrique. Ces réactions peuvent-elles être considérées comme totales ?

2. Dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30, quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de concentration 10 mol/L est nécessaire à l'oxydation complète du fil de laiton de masse 1.00 g ?

On prélève 10.0mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium est ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre I se forme et la solution est de couleur brune.

3. Écrire la réaction, notée (1), de réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures I^- . Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ et $\text{I}_3^- (\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Montrer qu'on peut la considérer totale.

Les ions triiodures I_3^- formés par la réaction (1) sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0.100 mol/L. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11.1 \text{ mL}$. A la fin du dosage, la solution est incolore.

4. Écrire l'équation bilan, notée (2), de la réaction de dosage des ions triiodures par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et vérifier qu'elle peut être considérée totale.

Réponse 20 - 2. $V = n\text{NO}_3^-/c = 1.04\text{mL}$; $5.n_0(\text{Cu}^{2+}) = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Exercice 34. Exercice 21 - Pile acide nitreux-mercure M Champion

On considère une pile constituée de l'association des deux demi-piles suivantes : Hg^{2+}/Hg et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$. La f.é.m. standard (pour des concentrations égales à 1 mol/L) est égale à 0.02 V.

1. Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.
2. En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions Hg^{2+} sont oxydés en ions Hg .
3. Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
4. Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.94\text{ V}$.
5. Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de 6×10^{-3} mol d'ions Hg^{2+} , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

Réponse : 1. 0.92 V; 2. $\xi_f = 3.10^{-3}$ mol.

Exercice 21 - Pile acide nitreux-mercure : On considère une pile constituée de l'association des deux demi-piles suivantes : Hg^{2+}/Hg et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$. La f.é.m. standard (pour des concentrations égales à 1 mol/L) est égale à 0.02 V.

1. Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.
2. En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions Hg^{2+} sont oxydés en ions Hg .
3. Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
4. Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.94\text{ V}$.
5. Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de 6×10^{-3} mol d'ions Hg^{2+} , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

A SAVOIR

1. Qu'est-ce qu'un couple rédox ? Définir les demi-équations électroniques, le nombre d'oxydation, les réactions rédox. Comment les équilibre-t-on ? Comment identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple ?
2. Qu'appelle-t-on "potentiel d'électrode" ? Qu'est-ce que la relation de Nernst ?
3. Décrire la pile Daniell. Quelles en sont les polarités si on prend toutes les concentrations égales à 0,1 mol.L⁻¹ et avec $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{ V}$ et $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{ V}$? Comment calcule-t-on la valeur de sa fém ? Quelle est la réaction correspondante et quel est le sens de déplacement des électrons ? A quoi sert le pont salin ? Qu'est-ce qu'une anode ? une cathode ? quand une pile est-elle usée ? comment calculer la charge ayant circulé ?
4. Savoir modéliser et schématiser le fonctionnement d'une pile.
5. Comment calcule-t-on la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction ? quels sont les critères pour qu'une réaction soit quasi-quantitative ? très peu avancée ?
6. Comment peut-on définir les domaines de prédominance (ou d'existence) des oxydants et des réducteurs ? comment les utiliser pour prévoir si un mélange est stable ou pas ? qu'est-ce qu'une réaction de dismutation ?
7. Comment déterminer la composition chimique d'une pile ayant fonctionné pendant une durée déterminée, l'intensité du courant étant fournie ? comment évaluer la capacité électrique d'une pile connaissant sa composition initiale ?
8. Décrire les 3 types d'électrodes, l'électrode standard à hydrogène et l'électrode de verre. A quoi servent-elles ? Citer un exemple d'électrode de référence très classique.

CH. CHIM.3 : REACTIONS REDOX - ELEMENTS DE CORRECTION

A SAVOIR FAIRE

Exercice 1. Nombres d'oxydation

1) **N. O. (O) dans H_2O** : $\text{N. O. (O)} + 2\text{N. O. (H)} = 0$, avec $\text{N. O. (H)} = +\text{I}$: $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ (N.O. usuels de H et O)

N. O. (Mn) dans MnO_4^- : $\text{N. O. (Mn)} + 4\text{N. O. (O)} = -\text{I}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $\text{N. O. (Mn)} - \text{VIII} = -\text{I}$

$$\Leftrightarrow \text{N. O. (Mn)} = +\text{VII}$$

N. O. (S) dans SO_4^{2-} : $\text{N. O. (S)} + 4\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $\text{N. O. (S)} - \text{VIII} = -\text{II}$

$$\Leftrightarrow \text{N. O. (S)} = +\text{VI}$$

N. O. (Cr) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2\text{N. O. (Cr)} + 7\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ avec $\text{N. O. (O)} = -\text{II}$ soit $2\text{N. O. (Cr)} - \text{XIV} = -\text{II}$

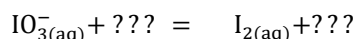
$$\Leftrightarrow \text{N. O. (Cr)} = +\text{VI}$$

2) **N. O. (Na) dans Na^+** : $\text{N. O. (Na)} = +\text{I}$; **dans Na** : $\text{N. O. (Na)} = 0$

N. O. (Cr) dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $\text{N. O. (Cr)} = +\text{VI}$; **dans Cr^{3+}** : $\text{N. O. (Cr)} = +\text{III}$

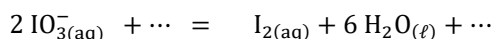
Remarque : S'il est évident que Fe^{2+} est moins oxydé que Fe^{3+} et plus oxydé qu' Ag^+ , les nombres d'oxydation sont indispensables pour comparer par exemple MnO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ou pour savoir si le chrome est plus oxydé dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou Cr^{3+} .

Exercice 2. Equilibrer des demi-équation redox

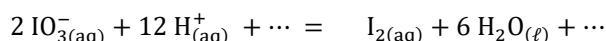


Exploiter la conservation de la matière pour les éléments autres que H et O : ici l'iode I : $2\text{IO}_3^- + \dots = \text{I}_2 + \dots$

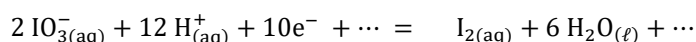
Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau



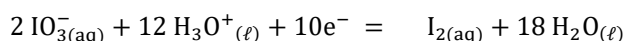
Exploiter la conservation de la matière pour l'hydrogène à l'aide d'ions H^+



Equilibrer les charges avec des électrons :



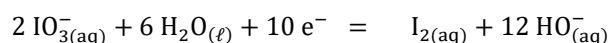
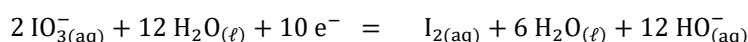
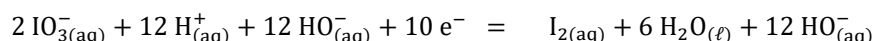
En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ :



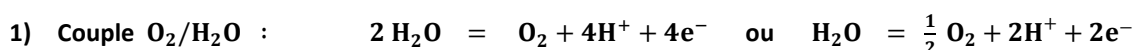
$$\text{N. O. (I dans } \text{IO}_3^-) = \text{V} ; \text{N. O. (I dans } \text{I}_2) = 0$$

Rapporté à 1 iode, on a $\Delta(\text{no}) = \text{V} - 0 = 5$ électrons échangés par iode

Si on souhaite une demi-équation en milieu basique, on écrira



Exercice 3. Couples de l'eau



Exploiter la conservation de la matière pour l'oxygène à l'aide de molécules d'eau : $\text{H}_2\text{O} + \dots = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \dots$

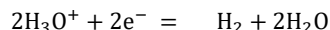
Exploiter la conservation de la matière pour l'hydrogène à l'aide d'ions H^+ : $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \dots = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \dots$

Equilibrer les charges avec des électrons : $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

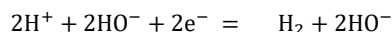
Soit

Couple H^+ , H_2 : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

En milieu acide (par défaut) : ajouter de part et d'autre de l'égalité autant de molécules d'eau qu'il y a d'ions H^+ :



Si on souhaite une demi-équation en milieu basique, on ajoute autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+

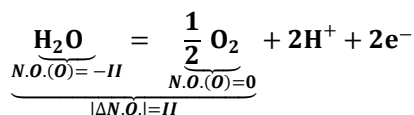


Couple H_2O , H_2 : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$ ou $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = 1/2 \text{H}_2 + \text{HO}^-$

2) Dans la molécule d'eau H_2O : N.O. (O) = -II et N.O.(H) = +I

Dans le dioxygène O_2 : N.O. (O) = 0 ; l'eau est oxydée en O_2 (ou O_2 réduit en H_2O) : l'eau joue dans ce couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ le rôle de réducteur. L'oxydant correspond bien à l'espèce de N.O. le plus élevé et le réducteur à l'espèce de N.O. le plus faible.

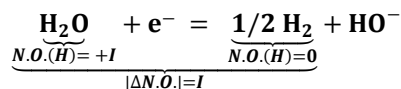
De plus, si on considère un unique oxygène, la variation de N.O. correspond bien au nombre d'électrons échangés.



3) Dans le dihydrogène H_2 : N.O. (H) = 0 ; il peut être oxydé en eau H_2O avec N.O.(H) = +I, donc l'eau peut être réduite en H_2

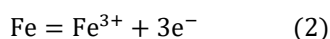
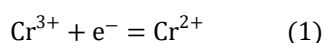
Dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, l'eau est l'oxydant, qui correspond de nouveau bien à l'espèce de N.O. le plus élevé.

De plus, si on considère un unique hydrogène, la variation de N.O. correspond bien au nombre d'électrons échangés.

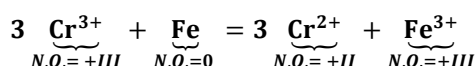
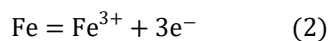
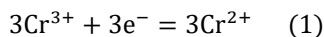


Exercice 4. Equilibrer des réactions redox

1) Demi-équations redox :



Pour avoir le même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations redox, il faut multiplier : (1) $\times$ 3.

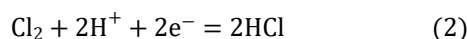


Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

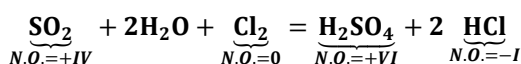
La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta\text{N.O.}(\text{Fe}) + 3\Delta\text{N.O.}(\text{Cr}) = 3 - 3 \times 1 = 0$$

2) Demi-équations électroniques : $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (1)$



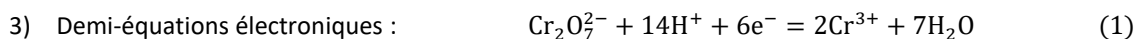
Equation redox (1) + (2) :



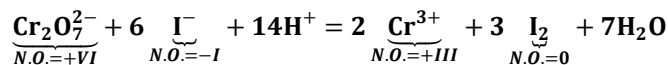
Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$\Delta N. O. (S) + 2\Delta N. O. (Cl) = 2 - 2 \times 1 = 0$$



Pour se ramener au même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations : $(2) \times 3$

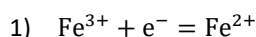


Pour chaque couple, le nombre d'électrons échangés correspond bien à la variation du N.O.

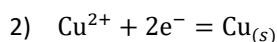
La somme des variations des N. O. des éléments affectés de leur coefficient stœchiométrique est nulle :

$$2\Delta N. O. (Cr) + 6\Delta N. O. (I) = 2 \times 3 - 6 \times 1 = 0$$

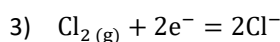
Exercice 5. Loi de Nernst



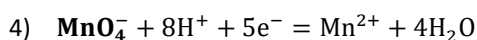
$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \right) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}])$$



$$E(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right) = E^\circ(\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\circ [\text{Cl}^-]^2} \right)$$

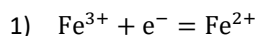


$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) + \frac{0,06}{5} \times 8 \underbrace{\log([\text{H}^+])}_{\text{pH} = -\log([\text{H}^+])}$$

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - 0,096\text{pH}$$

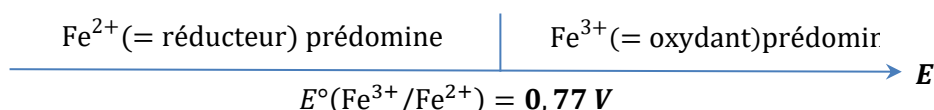
Exercice 6. Diagrammes de prédominance ou d'existence



$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Domaine de prédominance de Fe^{3+} : tel que $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$ soit $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

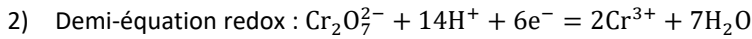
Domaine de prédominance de Fe^{2+} : tel que $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$ soit $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - 0,096\text{pH}$$

Domaine de prédominance de MnO_4^- : tel que $[\text{MnO}_4^-] > [\text{Mn}^{2+}]$ soit $E > E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - 0,096\text{pH}$:

La frontière dépend du pH, il faut tracer des diagrammes E-pH pour définir les domaines de prédominance des espèces, par exemple ici celui du permanganate MnO_4^- .



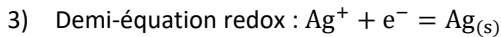
Loi de Nernst :

$$\begin{aligned} E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \\ &= E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) - 0,14 \text{ pH} \end{aligned}$$

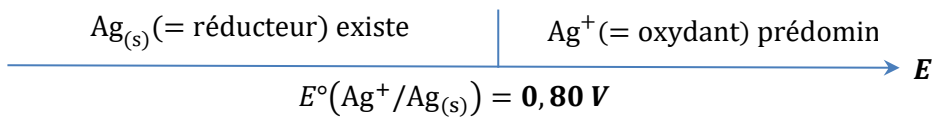
A la frontière, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = c_{\text{tracé}}$, soit potentiel E_{front} à la frontière :

$$E_{\text{front}} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log \left(\frac{c_{\text{tracé}}}{c_{\text{tracé}}^2} \right) - 0,14 \text{ pH} = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - 0,01 \times \log c_{\text{tracé}} - 0,14 \text{ pH}$$

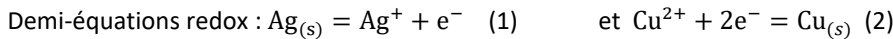
La frontière dépend cette fois-ci à la fois du pH et du choix arbitraire de la concentration de tracé, dont l'influence est toutefois peu notable ici.



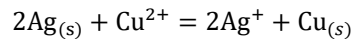
Loi de Nernst : $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1} \right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \log(c_{\text{tracé}})$



Exercice 7. Expression d'une constante d'équilibre redox



En multipliant (1) par 2 pour avoir le même nombre d'électrons échangés, on obtient l'équation de la réaction redox :



A l'équilibre, L.A.M : $K^\circ = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}$

Or à l'équilibre, il y a également égalité des potentiels redox, soit en exploitant les lois de Nernst :

$$E_{\text{éq}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})})_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}}{1} \right) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})})_{\text{éq}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{1} \right)$$

$$E_2^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}) \quad \Leftrightarrow \quad E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}})$$

$$\Leftrightarrow \frac{0,06}{2} \log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) - \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}) = E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{2} [\log([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2) - \log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}})]$$

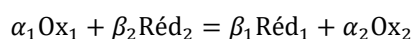
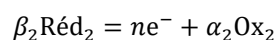
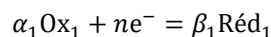
$$\Leftrightarrow \frac{2}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}} \right) = \log(K^\circ) \quad \Leftrightarrow$$

$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{\frac{2}{0,06}(E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{réd}}^\circ)}}$$

A.N. : $K^\circ = 10^{-15,3}$: réaction peu avancée, l'argent ne s'oxyde pas au contact des ions Cu^{2+} , qui ne sont pas de bons oxydants (potentiel standard faible)

Exercice 8. Généralisation du lien entre constante d'équilibre redox et potentiels standards

On fait apparaître les deux demi équations électroniques associées écrites avec le même nombre d'électrons échangés n .



À l'équilibre, le potentiel est stable et unique, on peut l'exprimer à l'aide de la formule de Nernst de n'importe quel couple redox présent dans la solution. Ici, en exploitant l'égalité des potentiels pour les deux couples étudiés :

$$E = E_1^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} \right)$$

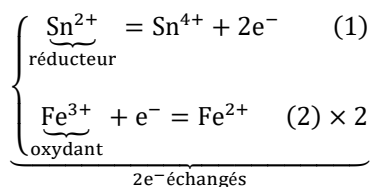
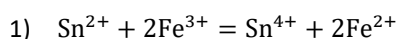
$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{n} \left[\log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} \right) - \log \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} \right) \right]$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right)$$

$$\log \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right) = \frac{n}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

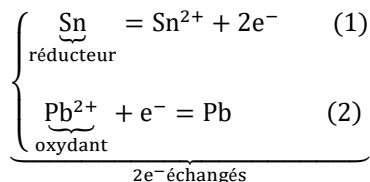
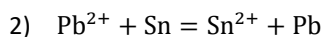
$$K^\circ = 10^{n \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 10^{n \frac{(E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ)}{0,06}}$$

Exercice 9. Lien entre constante d'équilibre de réaction redox et potentiels standards



$$K^\circ = 10^{n \frac{(E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ)}{0,06}} = 10^{2 \frac{(E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,06}}$$

A. N. : $K^\circ = 10^{\frac{(0,77 - 0,15)}{0,03}} = 10^{20,7}$

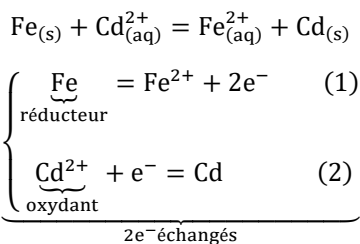


$$K^\circ = 10^{n \frac{(E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ)}{0,06}} = 10^{2 \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} = 2,98 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{E_2^\circ = E_1^\circ - 0,03 \log(K^\circ)}$$

A.N. : $E_2^\circ = -0,14 \text{ V}$

Exercice 10. Potentiel électrique d'une solution à l'équilibre

1. D'après les potentiels standard des couples, la réaction qui se produit est la suivante



Calcul de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{2 \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}} = 10^{2 \times \frac{0,04}{0,06}} = 10^{\frac{4}{3}} = 21,5$$

2. Un tableau d'avancement permet d'établir que l'avancement ξ vérifie (on prendra $V = 1 \text{ L}$)

$$K^\circ = \frac{\xi}{c_0 V - \xi} = \frac{\frac{\xi}{V}}{c_0 - \frac{\xi}{V}}$$

On résout cette équation

$$\frac{\xi}{V}(1 + K^\circ) = c_0 K^\circ \Leftrightarrow \frac{\xi}{V} = \frac{c_0 K^\circ}{1 + K^\circ} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

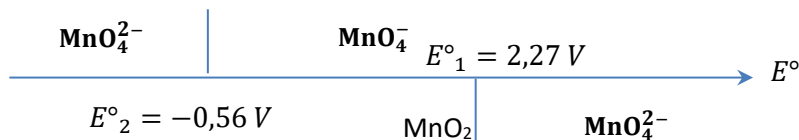
Le rendement de la réaction est relativement bon bien que la constante d'équilibre ne soit pas très grande.

Il reste à la fin du fer en excès, les concentrations en ions sont $[Cd_{(aq)}^{2+}] = c_0 - 9,6 \cdot 10^{-3} = 0,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Fe_{(aq)}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on a formé $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de cadmium solide par L de solution de départ.

3. Le potentiel à l'équilibre se calcule en exprimant la formule de Nernst pour l'un quelconque des couples puisqu'à l'équilibre, les potentiels des différents couples d'espèces sont tous de même valeur.

$$E = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cd_{(aq)}^{2+}]}{c^\circ} = -0,40 \text{ V} + 0,03 \log \frac{c_0 - \frac{\xi}{V}}{c^\circ} = -0,50 \text{ V} \quad \text{ou} \quad E = E^\circ_2 + 0,03 \log \frac{\frac{\xi}{V}}{c^\circ} = -0,50 \text{ V}$$

Exercice 11. Dismutation **



Domaines de prédominance de MnO_4^{2-} disjoints, espèce instable qui va subir une dismutation.

Exercice 12. Guirlande électrique

Le système complet consomme $10 \times 20 \text{ mA}$ soit $0,2 \text{ A}$. Il est indiqué sur chaque pile une capacité de 700 mAh . La capacité totale de l'alimentation est donc $Q = 6 \times 700 \text{ mAh} = 4,2 \text{ Ah}$.

On en déduit une durée de fonctionnement $\Delta t = Q/I = 4,2/0,2 = 21 \text{ heures}$.

Exercice 13. Etude d'une pile étain mercure

- 1) Le schéma de principe de la pile est donné ci-dessous.

Remarque : les demi-piles sont dites de seconde espèce car c'est un métal inerte (le platine) qui constitue la jonction entre les solutions et le circuit électrique, dans chaque béccher se trouvent les deux membres de chaque couple.

- 2) Pour déterminer la polarité de la pile, il faut déterminer quelle électrode a le potentiel le plus élevé.

Demi-pile 1 : demi-équation rédox : $2 \text{ Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$

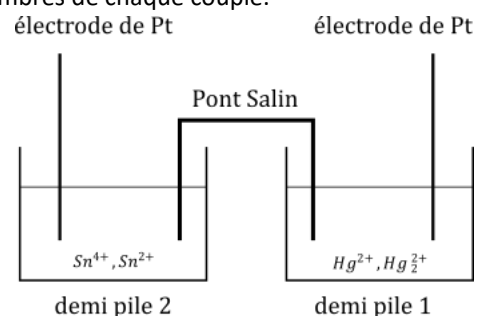
D'après la formule de Nernst, en utilisant les quantités de matière initiales fournies, le potentiel initial $E_{1,0}$ de la demi-pile 1 est :

$$E_{1,0} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_0^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_0 c^\circ}$$

A.N. : $E_{1,0} = 0,91 + 0,03 \log 50 = 0,96 \text{ V} = E_{1,0}$

Demi-pile 2 : demi-équation rédox : $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$

D'après la formule de Nernst, en utilisant les quantités de matière initiales fournies, le potentiel initial $E_{2,0}$ de la demi-pile 2 est :

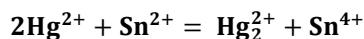


$$E_{2,0} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_0}{[\text{Sn}^{2+}]_0}$$

A.N. : $E_{2,0} = 0,15 + 0,03 \log 10^{-1} = \mathbf{0,12\text{ V}} = E_{2,0}$

On a donc $E_{1,0} > E_{2,0}$: la **demi pile au mercure constitue la borne positive** de la pile, lieu d'arrivée des électrons, donc de la réduction : il s'agit de la **cathode**. La **demi-pile au sélénium constitue sa borne négative**, lieu de départ des électrons, donc de l'oxydation : il s'agit de l'**anode**.

En fonctionnement, la réaction de la pile est



- 3) Sachant que les potentiels standard des deux couples sont très différents, on peut en déduire que la constante de réaction de la pile est très grande, cette réaction est très avancée. Comme la réaction est quasiment totale et que les quantités de matière des deux réactifs sont très différentes, on peut émettre l'hypothèse que l'usure de la pile correspond à la disparition du réactif en défaut, ici Sn^{2+} (voir tableau ci-dessous). L'avancement de cette réaction est donc $\xi_f \approx [\text{Sn}^{2+}]_0 V = 5.10^{-3} \text{ mol}$.

Bilan en moles	2Hg^{2+}	+	Sn^{2+}	=	Hg_2^{2+}	+	Sn^{4+}
E.I.	$c_0 V$ $2,5.10^{-2}$		$c_2 V$ 5.10^{-3}		$c_1 V$ 5.10^{-4}		$c_1 V$ 5.10^{-4}
Etat quelconque	$c_0 V - 2\xi$ $2,5.10^{-2} - 2\xi$		$c_2 V - \xi$ $5.10^{-3} - \xi$		$c_1 V + \xi$ $5.10^{-4} + \xi$		$c_1 V + \xi$ $5.10^{-4} + \xi$
E.F.	$1,5.10^{-2}$		0		$5,5.10^{-3}$		$5,5.10^{-3}$

Remarque : attention, les volumes des demi-piles peuvent être différents, il est préférable de réaliser systématiquement des bilans matière en nombre de mole.

- 4) Le potentiel final des deux électrodes est le même, on le calcule en exploitant la formule de Nernst dans la demi pile au mercure afin de ne pas chercher la valeur exacte de $[\text{Sn}^{2+}]_f$

$$E_{1,f} = E_{2,f} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]_f^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_f c^\circ}$$

A.N. $E_{1,f} = E_{2,f} = 0,91 + 0,03 \log \frac{\left(\frac{1,5.10^{-2}}{50.10^{-3}}\right)^2}{\frac{5,5.10^{-3}}{50.10^{-3}}} = \mathbf{0,907\text{ V}}$

- 5) Nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox : 2 électrons par réaction. Durant tout le fonctionnement, il a circulé $2\xi_f$ moles d'électrons, soit une charge

$$Q = 2\xi_f \mathcal{N}_A e = 2\xi_f \mathcal{F} = \mathbf{963\text{ C}}$$

Il s'agit de la **capacité de la pile** que l'on exprime en A.h, sachant que $1\text{ A.h} = 3600\text{ C}$. On obtient ici une capacité $Q = \mathbf{268\text{ mA.h}}$.

■ LES INCONTOURNABLES

Exercice 14. Nombres d'oxydation de quelques composés courants

- 1) Dans Cl^- : N.O. (Cl) = -I,

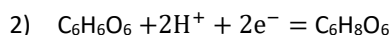
dans HCl : N.O. (Cl) + N.O. (H) = 0 = N.O. (Cl) + I, soit N.O. (Cl) = -I : le passage de HCl à Cl^- n'est pas une réaction rédox (absence de variation de N.O.) mais une réaction acido-basique avec échange d'un proton.

Dans ClO^- : N.O. (Cl) + N.O. (O) = -I = N.O. (Cl) - II, soit N.O. (Cl) = +I

La transformation des ions chlorure Cl^- en ions hypochlorite ClO^- correspond à une augmentation $\Delta \text{N. O. (Cl)} = +2$, il s'agit donc d'une oxydation.

Dans Cl_2 : $\text{N. O. (Cl)} = 0$

La transformation des ions hypochlorite ClO^- en dichlore Cl_2 correspond à une diminution $\Delta \text{N. O. (Cl)} = -1$, il s'agit donc d'une réduction.



La vitamine C $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ correspond au réducteur du couple, d'où l'appellation d'anti-oxydant.

Exercice 15. Autour des métaux

- 1) Demi-équations : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ (1) et $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ (2) soit en se ramenant à 8 électrons échangés ((1) $\times$ 4) :

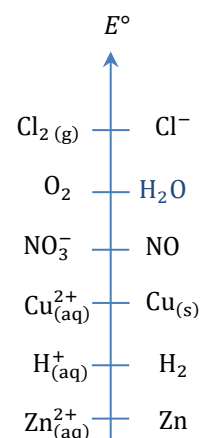


- 2) Action de l'acide nitrique sur le cuivre et sur le zinc : l'acide nitrique étant un acide fort, il correspond en solution aqueuse à un mélange $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$. Il y a de plus des molécules H_2O .

Les domaines de prédominance des ions NO_3^- et des métaux $\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$ étant disjoints, il y a, hormis blocage cinétique, oxydation des métaux par l'acide nitrique.

- 3) Action de l'acide chlorhydrique sur le cuivre et sur le zinc : l'acide chlorhydrique étant un acide fort, il correspond en solution aqueuse à un mélange $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Il y a de plus des molécules H_2O .

Les domaines de prédominance des ions H^+ et du métal $\text{Zn}_{(\text{s})}$ étant disjoints, il y a, hormis blocage cinétique, oxydation du zinc par l'acide chlorhydrique. Ce n'est en revanche pas le cas du cuivre, qui sera stable dans une solution d'acide chlorhydrique et ne sera pas oxydé. Ainsi, les deux acides forts ne sont pas équivalents d'un point de vue redox. Remarque : le cuivre peut toutefois être oxydé par l'oxygène O_2 qui serait dissous dans la solution aqueuse (on parle alors de solution aqueuse aérée)



- 4) Les métaux nobles comme l'or ou le platine sont notamment caractérisés par des potentiels standard particulièrement élevés et ne seront donc oxydés ni par l'acide nitrique ni par l'acide chlorhydrique. Quant à l'or, il n'est pas non plus oxydé par l'oxygène.

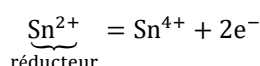
Remarque : nous avons ici raisonné en utilisant les potentiels standards comme frontières pour les domaines de prédominance, or nous avons vu que l'influence des concentrations, notamment celle du pH, pouvait être tout à fait conséquente. Une étude plus fine nécessite l'utilisation de diagrammes potentiel pH (E -pH) à la place des potentiels E° . Par ailleurs, différents blocages cinétiques peuvent également intervenir, notamment via la production d'une couche de solide oxydé imperméable (phénomènes de passivation).

Exercice 16. Oxydation de l'étain

La différence de potentiel lue sur le millivoltmètre correspond à la fém de la pile $e = E_+ - E_-$. Il faut donc déterminer les potentiels redox de chaque demi-pile.

Ici, la demi-pile correspondant à la borne « - » étant l'ECS, on a $E_- = E_{\text{ref}} = E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$.

Dans l'autre demi-pile, il y a (notamment) un mélange d'ions étain correspondant à la demi-équation redox :

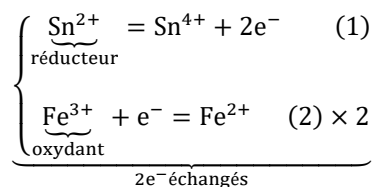


- a) Etat initial : mélange équimolaire d'ions étain Sn^{2+} et Sn^{4+} en présence d'une électrode de platine, avec $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] = c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, formant une demi-pile de potentiel (loi de Nernst) :

$$E_+ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c}{c}\right) = E_1^\circ = 0,14 \text{ V}$$

On a donc $e = E_+ - E_- = 0,14 - 0,245 = -0,105 \text{ V} = e$

- b) Les domaines de prédominance des ions Fe^{3+} et Sn^{2+} étant disjoints, réaction redox :



$$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \quad K^\circ = 10^{n \frac{(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})}{0,06}} = 10^{2 \frac{(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0,06}} = 10^{20,7} \gg 1$$

Bilan matière en considérant la réaction quasi-totale (attention à la dilution !), avec

Bilan en moles	2Fe^{3+}	+	Sn^{2+}	=	2Fe^{2+}	+	Sn^{4+}
E.I.	$\frac{cV}{2V} = \frac{c}{2}$		$\frac{c_0V}{2V} = \frac{c_0}{2}$		0		$\frac{c_0}{2}$
E.F.	ε		$\frac{c_0}{2} - \frac{1}{2} \frac{c}{2} = \frac{c_0}{4}$		$\frac{c}{2}$		$\frac{c_0}{2} + \frac{1}{2} \frac{c}{2} = 3 \frac{c_0}{4}$

$$\text{On a donc } E_+ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{3 \frac{c_0}{4}}{\frac{c_0}{4}} \right) = E_1^\circ + 0,03 \log(3) = 0,15 \text{ V}$$

$$\text{D'où } e = E_+ - E_- = 0,15 - 0,245 = -0,095 \text{ V} = e$$

Remarque : pour être rigoureux, il faudrait vérifier que la réaction est bien quasi-totale, avec un calcul de ε par le biais de

$$K^\circ = 10^{20,7} \underset{\text{L.A.M.}}{=} \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{3 \frac{c_0}{4} \frac{c_0}{4}}{\frac{c_0}{4} \varepsilon^2} = \frac{3 \frac{c_0^2}{4}}{\varepsilon^2}$$

$$\text{D'où } \varepsilon \approx 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1} \ll \frac{c_0}{2} : \text{ hypothèse quasi-totale vérifiée.}$$

Exercice 17. Batterie de VAE

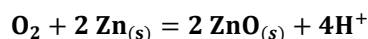
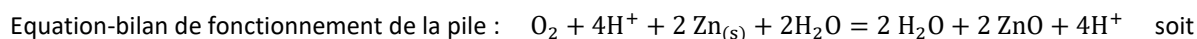
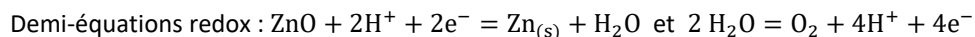
Par le biais des connecteurs B_i : dans les blocs de 4 accumulateurs, associations en parallèle, avec mise en série des différents blocs entre eux, soit association série de 10 blocs constitués chacun de 4 accumulateurs en parallèle. Chaque bloc de 4 accumulateurs possède une tension de 3,6 V, correspondant à la tension aux bornes d'un accumulateur.

Dans chacun de ces blocs circule le courant total $I = 4 \times 10 = 40 \text{ A}$ et une capacité $Q = 4 \times 3 = 12 \text{ Ah}$.

La batterie totale possède donc une tension qui est la tension totale aux bornes des 10 blocs en série, soit $10 \times 3,6 \text{ V} = 36 \text{ V}$ de tension nominale, un courant de 40 A et une capacité $Q = 12 \text{ Ah}$ (seule la tension nominale aux bornes de l'ensemble est modifiée par la mise en série de piles ou d'accumulateurs ; la tension aux bornes de chacun n'étant pas modifiée, l'intensité nominale n'est pas modifiée et est la même à travers ici chaque bloc.).

Exercice 18. Pile pour appareil auditif

- 1) Le dioxygène étant l'oxydant du couple, il réagit avec le réducteur, ici le zinc métal $\text{Zn}_{(s)}$. La différence de potentiels standards étant très élevée, la réaction est quasi-totale.



- 2) L'apport en dioxygène étant constant, le réactif limitant est le **zinc** $\text{Zn}_{(s)}$.
- 3) $\Delta t = \frac{Q}{I} = 750 \text{ h}$ avec une intensité nominale $I = 0,8 \text{ mA}$ et une capacité $Q = 600 \text{ mA.h}$.
- 4) Energie stockée dans la pile neuve : correspond à l'énergie cédée sous forme électrique, soit ici

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = uI\Delta t = 3024 \text{ J}$$

- 5) $Q = 4F\xi_f \Rightarrow \xi_f = \frac{Q}{4F} \underset{\substack{\text{stoéchiométrie} \\ \text{de la réaction}}}{=} \frac{1}{2} \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} \Rightarrow m(\text{Zn}) = 0,72 \text{ g}$. La masse de zinc dans la pile neuve est faible, ce sont des piles avec un bon rapport énergie / masse / encombrement.

Exercice 19. Fonctionnement d'une pile de concentration

fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 50 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre, l'une à $0,1 \text{ mol/L}$ (demi-pile N°1), l'autre à $0,01 \text{ mol/L}$ (demi-pile N°2) ; une solution de nitrate d'ammonium.

Donnée : $E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$

1) Même couple dans chaque demi-pile : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$

Loi de Nernst : $E_i = E^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i}{1}\right)$, soit ici :

demi-pile N°1 : $E_1 = E^\circ + 0,03 \log(c_1)$; demi-pile N°2 : $E_2 = E^\circ + 0,03 \log(c_2)$

Avec $c_1 > c_2$, on a donc $E_1 > E_2$: demi-pile N°1 = pôle « + » : arrivée des électrons donc réduction = cathode, demi-pile N°2 = pôle « - », départ des électrons donc oxydation = anode.

Equations-bilans des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile :

demi-pile N°1 (réduction = cathode) : $\text{Cu}_{(1)}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(1)}$

demi-pile N°2 (oxydation = anode) : $\text{Cu}_{(2)} = \text{Cu}_{(2)}^{2+} + 2\text{e}^-$

Equation globale de fonctionnement de la pile : $\text{Cu}_{(1)}^{2+} + \text{Cu}_{(2)} = \text{Cu}_{(1)} + \text{Cu}_{(2)}^{2+}$

- 4) Déplacement des charges à l'intérieur du pont : permet de maintenir l'électroneutralité. Dans le demi-pile 1 : arrivée d'électrons donc de charges négatives compensée par l'arrivée de charges positives par le biais de cations, soit ici NH_4^+ ; à l'inverse, dans le demi-pile 2 : départ d'électrons compensé par l'arrivée d'anions, soit ici NO_3^- .
- 5) La pile cesse de débiter lorsque les potentiels sont égaux (fém devenue nulle, équilibre atteint), soit ici au regard des expressions des potentiels lorsque $[\text{Cu}_{(1)}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Cu}_{(2)}^{2+}]_{\text{éq}}$.

Bilan en moles	$\text{Cu}_{(1)}^{2+}$	+	$\text{Cu}_{(2)}$	=	$\text{Cu}_{(1)}$	+	$\text{Cu}_{(2)}^{2+}$
E.I.	$c_1 V$		excès		excès		$c_2 V$
E.F.	$c_1 V - \xi_{\text{éq}}$		excès		excès		$c_2 V + \xi_{\text{éq}}$

$$[\text{Cu}_{(1)}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Cu}_{(2)}^{2+}]_{\text{éq}} \Leftrightarrow c_1 V - \xi_{\text{éq}} = c_2 V + \xi_{\text{éq}} \Leftrightarrow (c_1 - c_2)V = 2\xi_{\text{éq}} \Leftrightarrow \xi_{\text{éq}} = \frac{(c_1 - c_2)V}{2}$$

A.N. : $\xi_{\text{éq}} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

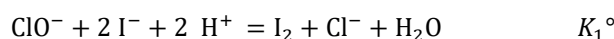
Composition à l'équilibre : $[\text{Cu}_{(1)}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Cu}_{(2)}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{c_1 V - \xi_{\text{éq}}}{V} = \frac{c_2 V + \xi_{\text{éq}}}{V} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Quantité d'électricité qui a traversé le circuit : $Q = 2\xi_{\text{éq}}F = 434,25 \text{ C} \underset{1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}}{=} 0,12 \text{ Ah}$

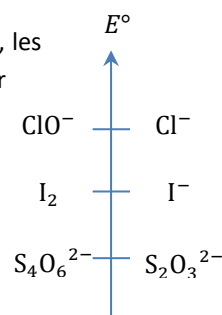
Pile de faible capacité, attendu au regard de ses composants.

Exercice 20. Dosage iodométrique d'une eau de javel

1. Etape 1 : mélange d'ions ClO^- , Cl^- et I^- . Les ions Cl^- et I^- sont des réducteurs (voir échelle ci-contre), les ions ClO^- des oxydants. La réaction thermodynamiquement la plus favorisée correspond à celle du meilleur oxydant (de potentiel E° le plus élevé) sur le meilleur réducteur (de potentiel E° le plus faible), soit ici, après avoir équilibré la réaction redox :



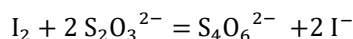
ΔE° élevée, on a donc $K_1^\circ \gg 1$: la réaction est quasi-totale ; les ions iodure I^- étant en excès, les ions ClO^- sont quasi totalement consommés.



Bilan en moles	ClO^-	+	$2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = \text{I}_2$	+	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
E.I.	$C_s V_s$		$C_I V_I$	0	x
Etat quelconque	$C_s V_s - \xi$		$C_I V_I - 2\xi$	ξ	$x + \xi$
E.F.	$C_s V_s - \xi_F = 0$		$C_I V_I - 2\xi_F$	$\xi_F = C_s V_s$	$x + \xi_F = x + C_s V_s$
			$= C_I V_I - 2C_s V_s$		

Il y a donc formation de $\xi_F = C_s V_s$ moles de I_2 (voir bilan ci-dessus).

Etape 2 : Dosage du mélange obtenu, soit I^- , I_2 et Cl^- par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Cf. échelle des potentiels E° : la réaction ayant lieu est celle du meilleur oxydant sur le meilleur réducteur, soit ici :



il s'agit donc du dosage du diiode I_2 formé dans l'étape 1, or nous avons montré que le nombre de moles de I_2 formé correspondait au nombre de moles de ClO^- initialement présent dans l'eau de javel.

2. L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur brune due au diiode I_2 , accentuée par l'ajout de quelques gouttes d'empois d'amidon (qui forme un complexe bleu-nuit avec le diiode I_2 , l'équivalence sera donc repérée par la disparition de la couleur bleue). C'est là l'un des intérêts de la réaction intermédiaire de l'étape 1, qui permet un dosage colorimétrique des ions alors qu'il n'existe pas de réaction courante avec les ions ClO^- qui soit totale, rapide, unique, et dont on peut facilement repérer l'équivalence.

3. Réaction de dosage de l'étape 2 : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Bilan en moles	I_2	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	=	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+	2I^-
E.I.	$C_s V_s$		CV	0			$C_I V_I - 2C_s V_s$
E.F. pour $V < V_e$	$C_s V_s - \xi$		$CV - 2\xi = 0$		ξ		$C_I V_I - 2C_s V_s + 2\xi$
E.F. pour $V = V_e$	$C_s V_s - \xi_e = 0$		$CV_e - 2\xi_e = 0$		ξ_e		$C_I V_I - 2C_s V_s + 2\xi_e$

relation à l'équivalence en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction de dosage :

$$\xi_e = C_s V_s = \frac{1}{2} CV_e$$

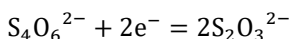
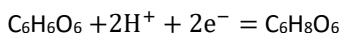
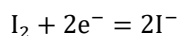
Remarque : tableau d'avancement non nécessaire, on peut aussi exploiter qu'à l'équivalence les réactifs sont dans leurs proportions stœchiométriques, soit $n_{\text{I}_2, \text{eq}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{eq}}$

A.N. : $C_s = 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

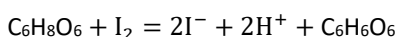
4. On prélève V_s avec une pipette jaugée et V_I avec une éprouvette graduée (la quantité en excès n'a pas besoin d'être connue avec précision).

Exercice 21. Dosage iodométrique de la vitamine C

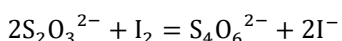
Demi-équations redox des couples mis en jeu :



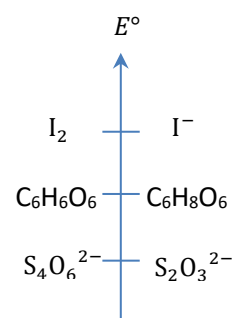
1. **Etape 1 :** la vitamine C est mise en contact avec un excès connu de diiode I_2 . L'écart des potentiels standards confirme l'affirmation de l'énoncé selon laquelle cette réaction est quantitative.



Etape 2 : le diiode I_2 restant en excès est titré par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



2. On commence par exprimer la quantité de diiode I_2 restant à la fin de l'étape (1).



Bilan en moles	I_2	+	$C_6H_8O_6$	=	$C_6H_6O_6$	+	$2 I^-$	+	$2 H^+$
E.I.	$C_d V_d$		$C_1 V_1$		0		0		0
E.F.	$C_d V_d - C_1 V_1$		≈ 0		$C_1 V_1$		$2 C_1 V_1$		$2 C_1 V_1$

On écrit ensuite la relation à l'équivalence (étape (2) : réaction de dosage $2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$) :

qu'à l'équivalence les réactifs sont dans leurs proportions stœchiométriques, soit $n_{I_2,eq} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-},eq}$

Le nombre de moles versé de $S_2O_3^{2-}$ est à l'équivalence $n_{S_2O_3^{2-},eq} = C V_e$, soit $C_d V_d - C_1 V_1 = \frac{1}{2} C V_e$

$$C_1 = \frac{\left(C_d V_d - \frac{1}{2} C V_e\right)}{V_1}$$

AN : $C_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ d'où : $m = C_1 V_F M = 0,50 \text{ g} = 500 \text{ mg}$

3. La quantité de I_2 dosée correspond à la quantité de diiode restant en solution, soit celle qui n'a pas réagi avec la vitamine C. Il faut donc connaître précisément la quantité de diiode initialement introduite ; pour cela, il faut prélever de le volume V_d avec une **pipette jaugée** (ce volume V_d intervient bien dans l'expression permettant le calcul de C_1).

EXERCICES COMPLEMENTAIRES

Exercice 22. L'azote : Nombres d'oxydation

1) N_2 : $N.O.(N) = 0$,

NH_3 : $N.O.(H) = +I$, avec $3N.O.(H) + N.O.(N) = 0$ (charge de $NH_3 = 0$), soit $N.O.(N) = -III$

NH_4^+ : $N.O.(H) = +I$, avec $4N.O.(H) + N.O.(N) = +I$ (charge de $NH_4^+ = +I$), soit $N.O.(N) = -III$

NO : $N.O.(O) = -II$, avec $N.O.(O) + N.O.(N) = 0$ (charge de $NO = 0$), soit $N.O.(N) = +II$

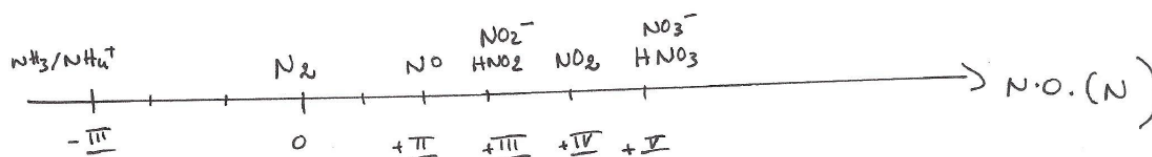
NO_2 : $N.O.(O) = -II$, avec $2N.O.(O) + N.O.(N) = 0$ (charge de $NO_2 = 0$), soit $N.O.(N) = +IV$

HNO_2 : $N.O.(O) = -II$, $N.O.(H) = +I$, avec $2N.O.(O) + N.O.(N) + N.O.(H) = 0$ (charge $HNO_2 = 0$), soit $N.O.(N) = +III$

NO_2^- : $N.O.(O) = -II$, avec $2N.O.(O) + N.O.(N) + N.O.(H) = 0$ (charge de $NO_2^- = -I$), soit $N.O.(N) = +III$

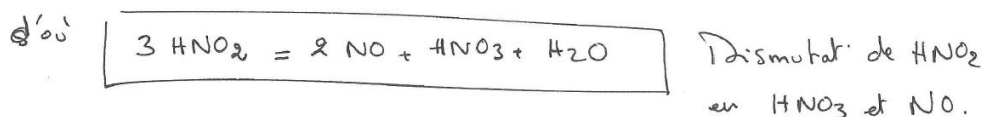
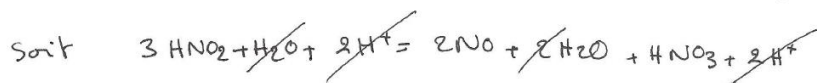
HNO_3 : $N.O.(O) = -II$, $N.O.(H) = +I$, avec $3N.O.(O) + N.O.(N) + N.O.(H) = 0$ (charge $HNO_3 = 0$), soit $N.O.(N) = +V$

NO_3^- : $N.O.(O) = -II$, avec $3N.O.(O) + N.O.(N) = -I$ (charge de $NO_3^- = -I$), soit $N.O.(N) = +V$.

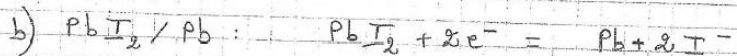
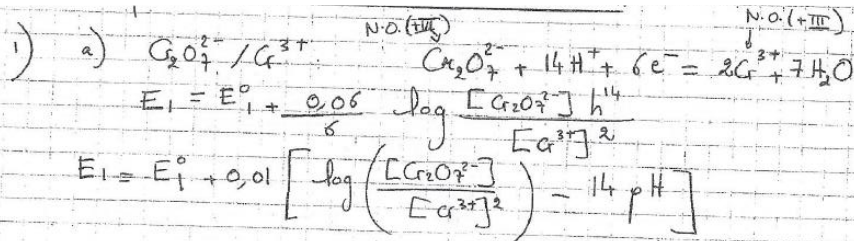


Les composés de même N.O. jouent le même rôle d'un point de vue redox, mais correspondent à des formes acido-basiques différentes.

2) En milieu acide : couples HNO_3 / HNO_2 et HNO_2 / NO



Exercice 23. Couples rédox, nombre d'oxydation et réactions redox

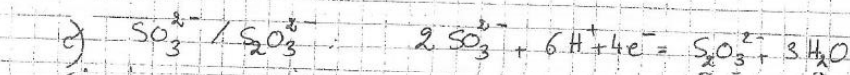


ds PbI_2 : N.O. (Pb) = +II $\left(\begin{array}{c} \text{Pb} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{I} \end{array} \right)$ et dans Pb : N.O. (Pb) = 0

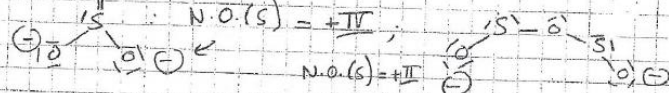
$\Delta \text{N.O.} = \text{II}$ = nbre e^- échangés

$E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \left(\frac{1}{[\text{I}^-]^2} \right)$ (Pb I_2 et Pb solides, $a_i = 1$)

$E_2 = E_2^\circ - 0,06 \log [\text{I}^-]$

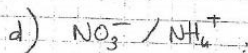


vérification :

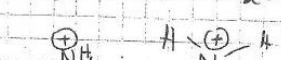
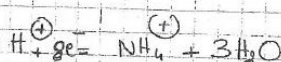


$\Delta \text{N.O.} = \text{II}$, 2 atomes de soufre $\Rightarrow 4\text{e}^-$ échangés : OK.

$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \left(\log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} - 6\text{pH} \right)$



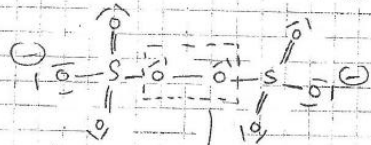
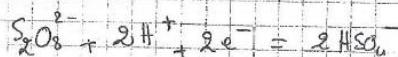
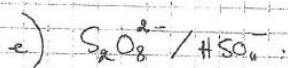
N.O. (N) = +V



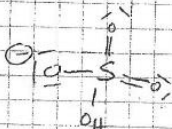
$\chi_{\text{N}} > \chi_{\text{H}}$

$\Delta \text{N.O.} = \text{VIII} \Rightarrow \text{OK}$

$E_4 = E_4^\circ + \frac{0,06}{8} \left[\log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} - 10\text{pH} \right]$

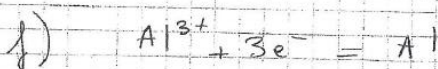


N.O. (S) = +VI
N.O. (O) = -II



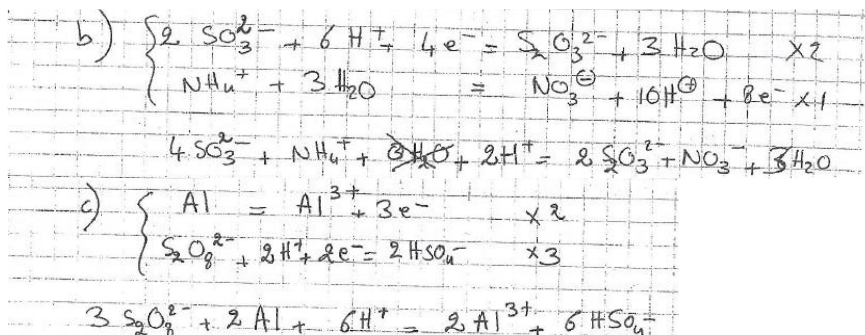
N.O. (S) = +VI
N.O. (O) = -II

$E_5 = E_5^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{HSO}_4^-]^2}$
 $= E_5^\circ - 0,06 \text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$



$E_6 = E_6^\circ + 0,02 \log [\text{Al}^{3+}]$

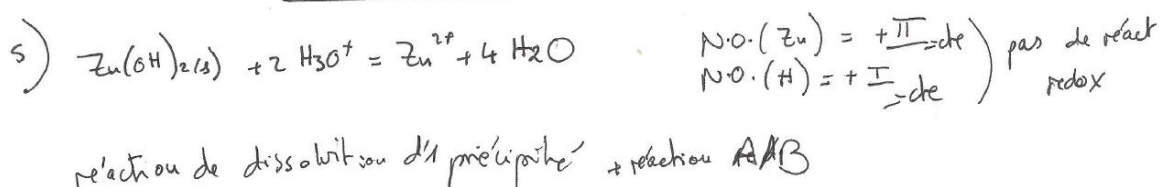
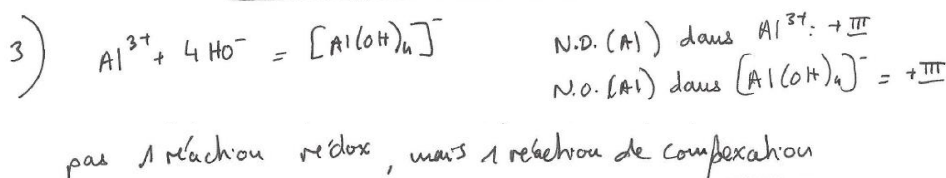
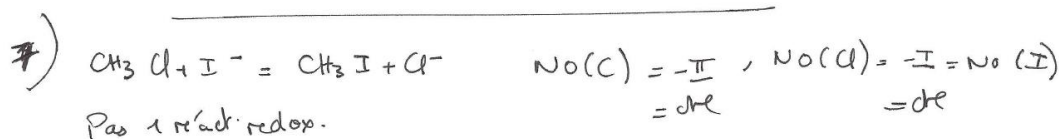
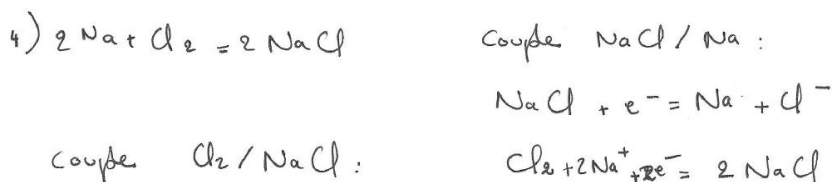
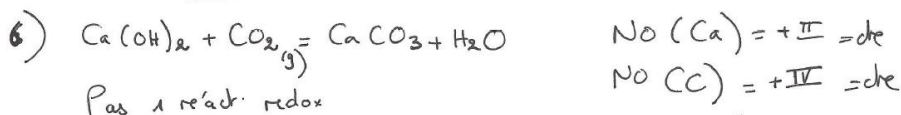
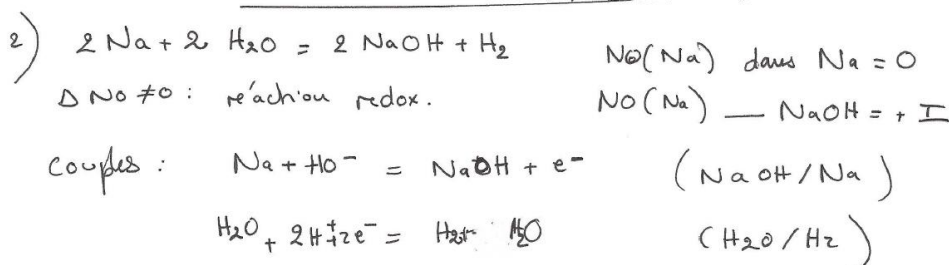
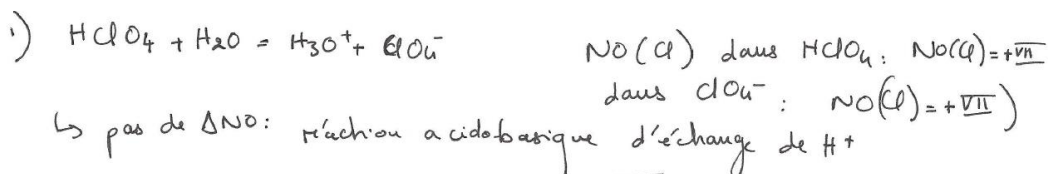
2) a)



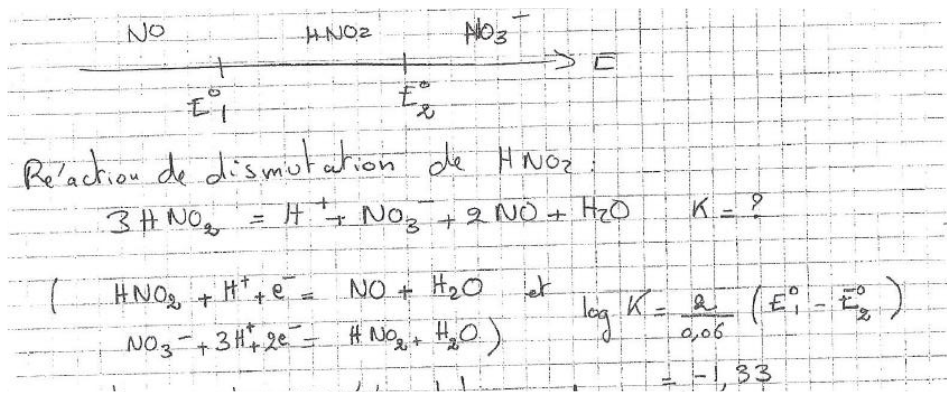
Constantes d'équilibre :

- i. $K^\circ = 10^{\frac{8}{0,06}(E_2^\circ - E_3^\circ)} = 10^{-26,7}$, soit pour 1 seul e- échangé : $(K^\circ)^{1/8} = 10^{-3,3}$: réaction défavorisée
- ii. $K^\circ = 10^{\frac{6}{0,06}(E_4^\circ - E_5^\circ)} = 10^{374}$, soit pour 1 seul e- échangé : $(K^\circ)^{1/6} = 10^{62,3}$: réaction très favorisée

Exercice 24. Identification de réactions d'oxydoréduction



Exercice 25. Stabilité en solution



→ réaction proche de l'équilibre, peu favorisée

De plus : $E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}]} = E_1^\circ - 0,06 \text{pH} + 0,06 \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}]}$

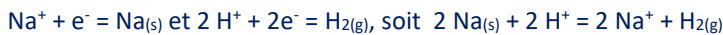
$E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} = E_2^\circ - 0,03 \text{pH} + 0,06 \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]}$

à $\text{pH} > 1$, $E_1^\circ - 0,06 \text{pH} > E_2^\circ - 0,03 \text{pH}$: il y a inversion des couples, et la dismutation de l'acide nitreux est alors favorisée.

Potentiel du nouveau couple : $E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + 2E_2^\circ}{3} = 0,93 \text{ V}$

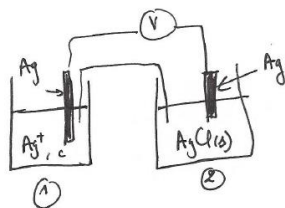
En effet, lorsque l'équilibre chimique est atteint, les différents potentiels redox sont égaux, soit $E_1 = E_2 = E_3$, ou encore, $E_1 + 2E_2 = 3E_3$, ce qui permet d'éliminer les termes logarithmiques, d'où le potentiel E_3° donné.

c. Considérons la réaction du sodium sur l'eau :

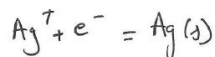


De constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-\frac{2}{0,06}(E_4^\circ - E_5^\circ)} = 10^{90,3}$, soit pour un seul électron échangé : $(K^\circ)^{1/2} = 10^{45,2}$: réaction très favorisée ; le sodium ne peut donc être conservé dans l'eau car il est alors oxydé de façon quantitative (de plus, la cinétique de réaction est rapide et la réaction explosive !)

Exercice 26. Pile et mesure d'un produit de solubilité



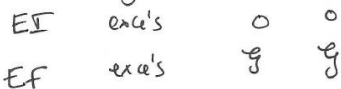
Couple $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$:



Nernst : $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{1}$

Ici : Compartiment 1 : $[\text{Ag}^+]_1 = C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: $E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log C$

Compartiment 2 : Solution saturée en AgCl(s) :



$K_s = [\text{Ag}^+]_s [\text{Cl}^-] = s^2$

↑
L.A.T. car saturation

soit $[\text{Ag}^+]_2 = s = \sqrt{K_s}$

$E_2 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,06}{1} \log (\sqrt{K_s})$

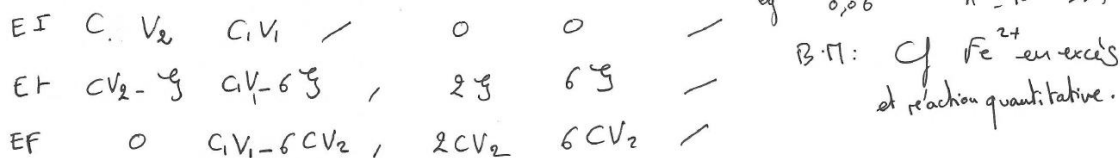
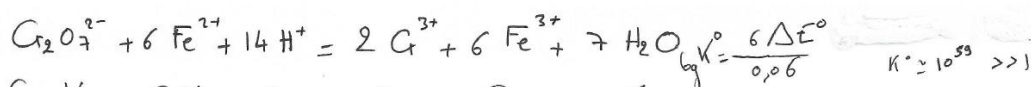
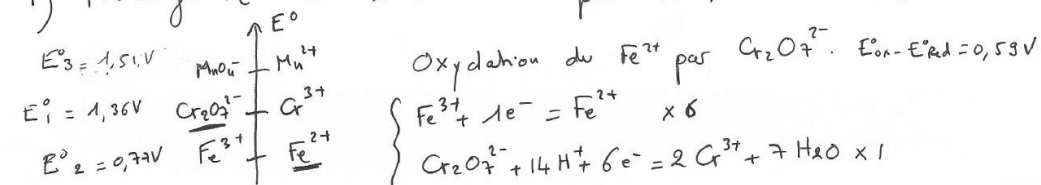
Alors $\Delta E = E_1 - E_2 = 0,06 \log \left(\frac{C}{\sqrt{K_s}} \right) \Leftrightarrow \frac{\Delta E}{0,06} = \log \left(\frac{C}{\sqrt{K_s}} \right)$

$\Leftrightarrow \boxed{C = \sqrt{K_s} 10^{\frac{\Delta E}{0,06}}} \Leftrightarrow \sqrt{K_s} = C 10^{-\frac{\Delta E}{0,06}} \Leftrightarrow \boxed{K_s = C^2 10^{-\frac{\Delta E}{0,03}}}$

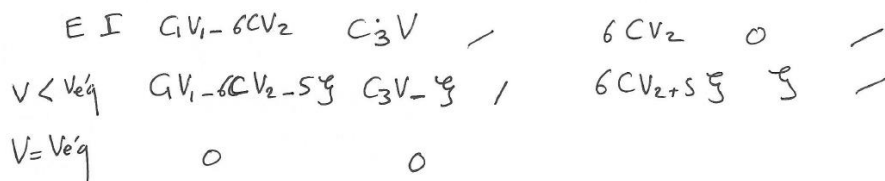
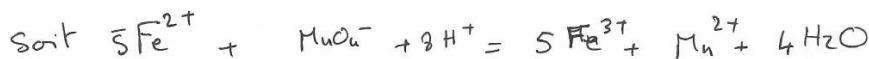
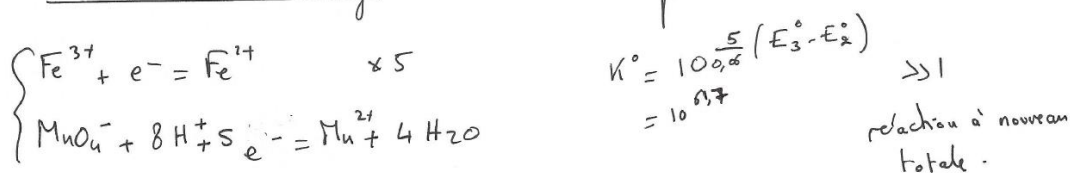
$\Leftrightarrow \boxed{pK_s = 2 pC + \frac{\Delta E}{0,03}}$ A.N.: $pK_s = 2 + \frac{0,23}{0,03} = \underline{\underline{9,7 = pK_s}}$

Exercice 1. Dosage indirect

1) Mélange Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$: Couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$



2^e réaction de dosage: Fe^{2+} en excès par MnO_4^-



Soit $55 = C_3 V_{eq} = \frac{CV_1 - 6CV_2}{5}$ d'où

$5C_3 V_{eq} = CV_1 - 6CV_2 \Leftrightarrow \boxed{C = \frac{C_3 V_{eq}}{6V_2}}$

A.N.: $C = \underline{\underline{0,03 \text{ mol. L}^{-1}}}$