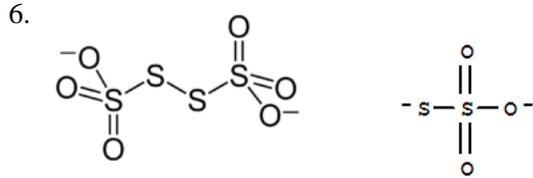


TD Réaction d'oxydo réduction - Correction

Exercice 1 : Nombres d'oxydation (314, 315, 316)

1. Cr ($Z = 24$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Les n.o. extrêmes de l'élément chrome sont -VI et +VI.
2. Le n.o. du chrome de $Cr(s)$ est 0, Cr^{2+} est +II et Cr^{3+} est +III.
3. $no(Cr) + 4no(O) = -II$ donc $no(Cr) = +III$ du chrome dans CrO_4^{2-} et $2no(Cr) + 7no(O) = -II$ donc $no(Cr) = +VI$ du chrome dans $Cr_2O_7^{2-}$. Car l'oxygène est plus électronégatif que le chrome.
4. $no(S) + 2no(O) = 0$ donc $no(S) = +IV$ du soufre dans SO_2 , $no(S) + 4no(O) = -II$ donc $no(S) = +VI$ du soufre dans SO_4^{2-} et $no(S) + 3no(O) = 0$ donc $no(S) = +VI$ du soufre dans SO_3 .
5. $2no(S) + 3no(O) = -II$ donc $no(S) = +II$ du soufre dans $S_2O_3^{2-}$ et $4no(S) + 6no(O) = -II$ donc $no(S) = +10/4$ du soufre dans $S_4O_6^{2-}$. Ce qui est impossible, il faut représenter la formule de Lewis.



7. Le n.o. du soufre dépend de l'élément soufre dans la molécule.
8. $n.o.(O) = 0$ de l'élément oxygène dans O_2 , $n.o.(O) = -I$ de l'élément oxygène dans H_2O_2 et $n.o.(O) = -II$ de l'élément oxygène dans H_2O
9. On peut envisager : O_2/H_2O , H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2 .

Exercice 2 : Etude d'une pile (317)

1. On applique la formule de Nernst pour déterminer les potentiels d'électrode :
 - Electrode de droite : $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$, $E_D = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log(c') = -0,78 V$

- Electrode de gauche : $Ag^+ + e^- = Ag$, $E_G = E_2^\circ + 0,06 \log(c) = 0,76 V$

$E_G > E_D$ le pôle + de la pile est donc l'électrode de gauche (argent) et le pôle - l'électrode de droite (zinc). La tension à vide algébrique conventionnelle est :

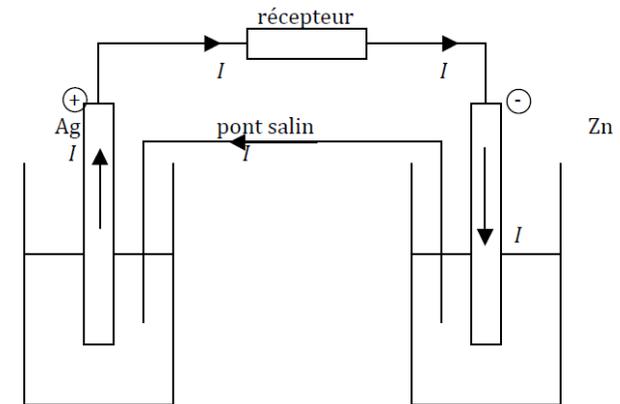
$$E_{pile} = E_D - E_G = -1,54 V$$

2. Lorsqu'on ferme le circuit extérieur, les électrons y circulent du pôle - (zinc) vers le pôle + (argent) :

Les électrons sont donc libérés par la réaction $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$. Le zinc est oxydé : l'électrode de droite est donc l'anode.

Les ions Ag^+ ont réduits selon $Ag^+ + e^- = Ag$ à l'électrode de gauche, qui est donc la cathode.

Lorsque la pile fonctionne on a : $Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$



Les électrons vont dans le sens inverse du courant et les cations dans le sens du courant et les anions dans le sens inverse du courant.

3. Lorsque la pile est usée on a $E_D = E_G$. On considère la réaction totale.

	Zn	+	2Ag ⁺	⇌	Zn ²⁺	+	2Ag	
apporté	présent		0,018		0,075		présent	
si totale	présent		traces		0,084		présent	(quantités de matière en mol)

La concentration de Zn^{2+} est alors : $[Zn^{2+}] = \frac{0,084 mol}{V'} = 0,336 mol.L^{-1}$

On trouve donc $E_D = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log([Zn^{2+}]) = -0,77 V$.

Ce potentiel d'électrode est quasiment inchangé par rapport à l'état initial car la concentration en $[Zn^{2+}]$ ne varie pas de façon prépondérante.

Pour trouver la concentration en ion Ag^+ on utilise $E_D = E_G$ d'où :

$E_G = E_2^\circ + 0,06 \log([Ag^+]) = -0,77$ alors $[Ag^+] = 2,5 \cdot 10^{-27} mol.L^{-1}$.

La quantité d'électricité correspond à la charge qui a circulé dans le circuit extérieur pendant le fonctionnement de la pile. Chaque ion Ag^+ a accepté un électron. Il a donc circulé $0,018 mol$ d'électron, soit :

$$Q_{d\acute{e}bit\acute{e}e} = 0,018 \times \mathcal{F} = 1,7 \cdot 10^4 C$$

Exercice 3 : Dismutation de NO_2 (318, 319)

1. Les demi-équations sont : $NO_3^- + e^- + 2H^+ = NO_2 + H_2O$ avec

$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{p(NO_2)}\right) \text{ et}$$

$$NO_2 + e^- = NO_2^- \text{ avec } E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{p(NO_2)}{[NO_2^-]}\right).$$

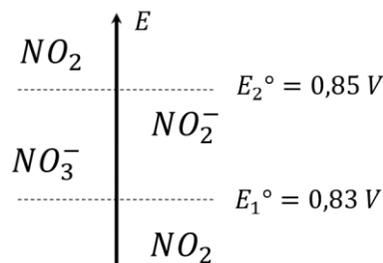
2. Avec $p(NO_2) = 1 bar$ et une concentration frontière $1 mol.L^{-1}$ à

pH nul, on a $E_1 = E_1^\circ$ et $E_2 = E_2^\circ$.

On a donc le diagramme ci contre :

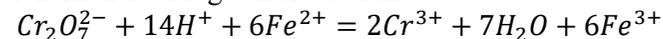
3. $2NO_2 + H_2O = NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$

4. $K^\circ = \frac{[NO_3^-][NO_2^-][H^+]^2}{p(NO_2)^2} = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} = 2,15$.



Exercice 4 : Dosage en retour (319, 320)

1. Les demi-équations relatives aux couples mis en jeu s'écrivent $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ et $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$. L'équation bilan du titrage direct est donc



2. La constante d'équilibre de la réaction s'obtient à l'aide de l'unicité à l'équilibre des potentiels redox des différents couples,

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log\left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{6} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]^6}{[Fe^{2+}]^6}\right)$$

Soit $K^\circ = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,01} = 10^{56} \gg 1$

Cette réaction est donc quantitative, ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit aussi rapide).

Cependant, elle consomme une espèce orange et une espèce verte et forme une espèce orange et une espèce verte : le changement de couleur à l'équivalence risque d'être peu visible.

3. Cette réaction est une réaction redox : mesurer le potentiel redox de la solution permet donc de rendre compte de sa composition et de suivre le titrage.

Pour déterminer le sens du saut de potentiel, il faut déterminer les espèces prédominantes de chaque couple avant et après l'équivalence. L'énoncé indique (implicite) que ce sont les ions fer II qui sont ajoutés progressivement au milieu.

- Au début du titrage, en tout cas avant l'équivalence, Fe^{2+} est le réactif limitant, presque inexistant dans le bécher, et $Cr_2O_7^{2-}$ le réactif en excès, présent en « grande » quantité. Comme la réaction est peu avancée, Cr^{3+} et Fe^{3+} sont présents en « faible » quantité. On en déduit qualitativement $[Cr_2O_7^{2-}] > [Cr^{3+}]$ et $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$.

Ce sont donc les oxydants des couples qui prédominent : avant l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt élevé.

- À la fin du titrage, nettement après l'équivalence, $Cr_2O_7^{2-}$ n'est plus présent qu'en quantité infime dans le bécher alors que Fe^{2+} a été versé en large excès. La réaction n'avance presque plus et les produits sont présents environ avec les mêmes quantités qu'à l'équivalence.

Qualitativement, on en déduit $[Cr_2O_7^{2-}] < [Cr^{3+}]$ et $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$. Ce sont donc désormais les réducteurs des couples qui prédominent : après l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt faible. Au final, on en déduit que le saut de potentiel qui serait observé au cours du titrage est descendant.

- Même s'il est sans doute peu clair, on peut penser qu'un changement de couleur doit être observable lorsque les ions fer (II) sont en grand excès.
- Deux réactions sont a priori possibles : le permanganate, oxydant fort, peut a priori oxyder les deux réducteurs en présence, en l'occurrence l'excès de Fe^{2+} ou les ions Cr^{3+} . L'énoncé indique qu'il s'agit d'un titrage en retour, on en déduit que ce sont les ions Fe^{2+} qui sont dosés. Cela se confirme à la lecture des potentiels standard : comme $E_2^\circ < E_1^\circ$, la réaction avec Fe^{2+} est plus favorable que celle avec Cr^{3+} . Alors

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$
- Procédons à un bilan de matière partiel sur la réaction intermédiaire, en ne s'intéressant qu'à certaines espèces. Par hypothèse, l'ion dichromate est le réactif limitant, donc $\xi_f \approx C_1 V_1$ car la réaction est quantitative.

	$Cr_2O_7^{2-}$	$6 Fe^{2+}$
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$
EF	traces	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$

C'est la quantité de matière restante en ion fer (II) qui est ensuite titrée par la solution de permanganate de potassium.

Procédons à un bilan de matière partiel au cours de cette réaction.

	MnO_4^-	$5 Fe^{2+}$
EI	$C_3 V_3$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$
EF	$C_3 V_3 - \xi'_f$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f$

Lorsque l'équivalence est atteinte, $V_3 = V_{3E}$, les deux réactifs sont limitants et on a simultanément $C_3 V_{3E} - \xi'_f \approx 0$ et $C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f \approx 0$ d'où $C_3 V_{3E} = \frac{C_2 V_2 - 6 C_1 V_1}{5}$.

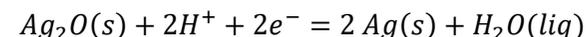
$$\text{Alors } C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E}}{6 V_1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Exercice 1 : $E - pH$ de l'argent (321, 322, 323, 324)

- La frontière en question est une frontière redox. L'équation de frontière s'obtient par la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log([Ag^+]) = 0,74 \text{ V}$$

- Il s'agit à nouveau d'une frontière redox. La demi-équation associée s'écrit

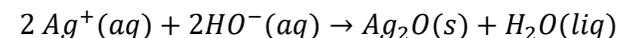


d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(Ag_2O/Ag) + 0,03 \log([H^+]^2) = E^\circ(Ag_2O/Ag) - 0,06pH$$

La frontière entre Ag_2O et Ag a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$.

- Supposons le potentiel redox constant au cours de l'opération. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de Ag^+ . Lorsque l'on augmente le pH , on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de Ag_2O dans le fond du bécher. L'équation de réaction associée s'écrit



- L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, l'argent est donc stable dans l'eau. En revanche, la droite relative au couple O_2/H_2O d'équation $1,23 - 0,06pH$ (en volt) est toujours au dessus du domaine de stabilité de Ag : l'argent n'est donc pas stable dans l'air ... où il s'oxyde.

Exercice 2 : $E - pH$ du chlore (325, 326, 327)

- Frontière d : $pH = 7,5 = pK_a(HClO/ClO^-)$
- Frontière c : $HClO/Cl^-$: $HClO + 2e^- + H^+ = Cl^- + H_2O$

Formule de Nernst :

$$E(HClO/Cl^-) = E^\circ(HClO/Cl^-) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[HClO][H^+]}{[Cl^-]}\right)$$

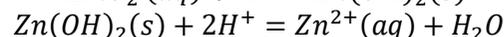
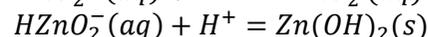
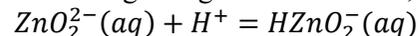
$$\text{Donc } E(HClO/Cl^-) = E^\circ(HClO/Cl^-) + 0,03 \log\left(\frac{[HClO]}{[Cl^-]}\right) - 0,03pH$$

- On peut suivre sur le diagramme les différents éléments stables lorsque le pH diminue : $ClO^- + H^+ = HClO$. Enfin il y a médiamutation de

$HClO : HClO + Cl^- + H^+ = Cl_2(g) + H_2O$. Le dichlore est un gaz très toxique.

Exercice 3 : Corrosion du zinc (325, 326, 328)

- La corrosion a lieu sous l'effet d'agents extérieurs, comme par exemple l'eau de pluie, et il s'agit d'un phénomène lent. Les ions n'ont donc pas le temps de s'accumuler avant d'être naturellement évacués, ce qui justifie d'utiliser une concentration de tracé très faible.
- Les équations de couple acide-base successifs sont les suivantes. Pour les trouver, on raisonne à partir du fait qu'une espèce est d'autant plus basique qu'elle est chargée négativement. Ainsi,



- Le degré d'oxydation de Zn dans $Zn(s)$ est 0. Le degré d'oxydation de Zn dans chacune des espèces étudiées à la question précédente est $+II$. Le classement par basicité croissante est déjà effectué, on en déduit alors le diagramme de situation. Comme on y retrouve directement l'allure du diagramme donné par l'énoncé, on peut conclure.

no = II	(2) Zn^{2+} (3) $Zn(OH)_2(s)$ (4) $HZnO_2^-(aq)$ (5) $ZnO_2^{2-}(aq)$
no = 0	(1) $Zn(s)$

Les domaines de stabilité des ions (2, 4, 5) sont des domaines de prédominance, alors que les domaines de stabilité des solides (1, 3) sont des domaines d'existence.

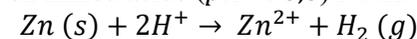
- Le premier couple redox est le couple H^+/H_2 . La loi de Nernst et l'équation de frontière de ce couple sont

$$E = E^\circ(H^+/H_2) + 0,03 \log \left(\frac{[H^+]^2}{p(H_2)} \right) \text{ soit } E = -0,06pH$$

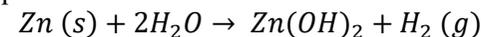
Le second couple redox est O_2/H_2O , associé à la demi-équation $O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$. On en déduit

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + 0,03 \log([H^+]^2 p(O_2)) \text{ soit } E = 1,23 - 0,06pH$$

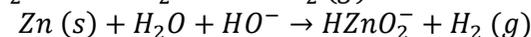
- Compte tenu du diagramme, le zinc métallique et l'eau ont des domaines de stabilité disjoints : le zinc est instable dans l'eau, donc une couche de zinc placée dans une solution aqueuse est normalement corrodée. La réaction associée en milieu acide ($pH < 8,5$) s'écrit



Pour $8,5 < pH < 10,6$, l'espèce formée n'est plus Zn^{2+} mais $Zn(OH)_2$, l'équation de réaction s'écrit donc

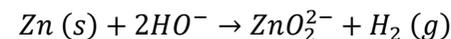


Pour $10,6 < pH < 13,1$, on forme désormais $HZnO_2^-(aq)$, d'où $Zn(s) + 2H_2O \rightarrow HZnO_2^- + H^+ + H_2(g)$. Donc



car il faut respecter la basicité du milieu dans l'écriture de la réaction.

Enfin, pour $pH > 13,1$, $Zn(s) + 2H_2O \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2(g) + 2H^+$ soit



- D'après ce diagramme, le zinc ne devrait pas pouvoir protéger le fer de la corrosion, puisqu'il doit être lui-même corrodé. Une première explication possible est d'ordre cinétique : les réactions de corrosion pourraient être cinétiquement bloquées, c'est-à-dire trop lentes pour pouvoir avoir lieu. Il s'avère en fait que cette explication n'est pas la bonne. En pratique, une couche d'oxyde de zinc se forme à la surface du zinc métallique, et elle est suffisamment imperméable pour isoler le zinc de l'eau et de l'air, et ainsi le protéger de la corrosion : ce phénomène est appelé passivation.