

TD SA4 – Etude des réactions d’oxydo-réduction

$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$	$E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,90 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_{2(\text{s})}/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,545 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$	$E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,621 \text{ V}$	$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,44 \text{ V}$
$E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,43 \text{ V}$	$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70 \text{ V}$	$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1,48 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,42 \text{ V}$	$E^\circ(\text{HIO}/\text{I}^-) = 0,76 \text{ V}$	$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,49 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,5 \text{ V}$
$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_3) = -0,12 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$	$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
$E^\circ(\text{HgO}/\text{Hg}) = 0,0977 \text{ V}$	$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,835 \text{ V}$	$E^\circ(\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}) = 1,65 \text{ V}$
$E^\circ(\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,05 \text{ V}$	$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$	$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$
$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$	$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(\text{aq})}) = 1,19 \text{ V}$	$E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$
$E^\circ(\text{CO}_3^{2-}/\text{C}) = 0,21 \text{ V}$	$E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,25 \text{ V}$	
$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,26 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$	
$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$	

Données :

- Nombre d’Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Application directe du cours

Exercice 1: Méthodes de base ■□□□

- 1) Déterminer les degrés d’oxydation de l’azote dans les composés suivants : NH_3 , NH_4^+ , N_2 , NO , NO_2 , HNO_2 , HNO_3 .
- 2) Quel est le degré d’oxydation de l’oxygène dans le dioxygène ? Dans l’eau ? Dans un alcool ? Dans le peroxyde d’hydrogène H_2O_2 ?
- 3) Déterminer le degré d’oxydation de l’aluminium dans AlH_4^- et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- 4) Qui de SO_4^{2-} ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est l’oxydant ?
- 5) Ecrire les demi-équations associées aux couples suivants : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; NO_3^-/NO .
- 6) Ecrire les formules de Nernst associées aux couples précédents.

Exercice 2: Ecriture de réactions ■□□□

Ecrire les réactions chimiques suivantes et calculer leur constante de réaction.

- 1) Oxydation des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .
- 2) Oxydation du zinc Zn par les ions nitrates NO_3^- .
- 3) Réduction du diiode I_2 par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- 4) Ecrire l’action de Cl_2 sur Mn^{2+} .
- 5) Dismutation de l’eau oxygénée.

Exercice 3: Détermination de réaction en milieu acide

■□□□

Pour chaque deux couples cités, préciser la réaction spontanée attendue en milieu acide, donner son bilan de réaction et calculer la constante.

- 1) HIO/I^- et $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$
- 2) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{OH}$
- 4) $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
- 5) $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ et Al^{3+}/Al
- 6) F_2/F^- et $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

Exercice 4: Détermination de réaction en milieu basique

■■□□

Pour chacun des couples suivants, déterminer la réaction spontanée en milieu basique et sa constante thermodynamique de réaction.

- 1) $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ et $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- 2) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et IO_3^-/I^-
- 3) Ag^+/Ag et $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$
- 4) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_3^{2-}/\text{C}$

Exercice 5: Tracé de diagrammes

■□□□

Tracer les diagrammes associés aux espèces suivantes. Indiquer les zones d'existence ou de prédominance. Les concentrations des espèces dissoutes seront prises égales à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH sera pris égal à 0.

- 1) $\text{Au}, \text{Au}^{3+}$
- 2) $\text{Fe}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- 3) $\text{Cr}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Exercice 6: Potentiels d'électrode

■■□□

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode constituée de :

- 1) Un fil d'argent dans une solution de nitrate d'argent à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2) Une plaque de fer dans une solution de sulfate de fer (II) à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3) Un fil de platine dans une solution contenant du sulfate de fer (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du chlorure de fer (III) à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 4) Une plaque de cuivre dans une solution de sulfate de plomb à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 5) Un fil de platine dans une solution, de $\text{pH} = 2$, contenant du dichromate de potassium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du sulfate de chrome (III) à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 6) Un fil de platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de 0,5 bar.

Exercice 7: Etude d'une électrode de cuivre

■■□□

On considère une solution aqueuse de nitrate de cuivre II à la concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle plonge un fil de cuivre. On indique que le potentiel standard associé au couple est $0,34\text{V}$. Le potentiel de l'ECS est $0,25\text{V}$.

- 1) Indiquer de quel type d'électrode il s'agit ainsi que le couple associé.

- 2) Calculer le potentiel de l'électrode.
- 3) On place maintenant la solution précédente en contact avec une électrode au calomel saturé (ECS). Quel est le montage que l'on vient de réaliser ? Calculer la différence de potentiel. A quoi correspond-elle ?

Exercice 8: Etude d'une pile à combustible



On considère une pile à combustible. En particulier, on fait réagir du dihydrogène avec du dioxygène.

- 1) Donner l'équation globale de la pile ainsi que les deux demi-équations associés aux deux couples.
- 2) Préciser quelle demi-équation a lieu à quelle électrode.
- 3) Faire un schéma de la pile.
- 4) Indiquer le potentiel de chaque électrode en fonction des activités nécessaires.
- 5) Calculer la fem de la pile lorsque le système est alimenté par de l'air d'un côté, sous 1 bar, et du dihydrogène sous 1 bar sur l'autre électrode et à un pH de 0.

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 9: Détermination de potentiels standards



Déterminer les potentiels standards des couples suivants :

- 1) Au^+/Au
- 2) AgBr/Ag
- 3) ClO^-/Cl^-

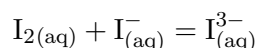
Données : $\text{pKs}(\text{AgBr}) = 12,3$ $\text{pKa}(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$

Exercice 10: Détermination de solubilité



A l'aide des potentiels standards des couples $\text{I}_{2(\text{s})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$, $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}^{3-}_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$:

- 1) Calculer la solubilité de I_2 dans l'eau pure.
- 2) Calculer la constante d'équilibre pour la réaction :



- 3) Calculer la solubilité de I_2 dans une solution de KI à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 11: Etude de la pile Zinc/Argent



On considère la pile schématisée par $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$. Les deux compartiments ont le même volume de 100 mL. La solution d'argent I est initialement à $0,180 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la solution de zinc II est initialement à $0,300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La plaque d'argent pèse 33,0 g et la plaque de zinc pèse 47,0 g au début. **Données :**

$$M_{\text{Ag}} = 107,8682 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 1) Schématiser la pile.
- 2) Déterminer le fonctionnement de la pile : fem, équation bilan, constante de réaction, sens de déplacement des charges.
- 3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et calculer les masses des deux plaques de métal.
- 4) En déduire la capacité de la pile et la durée de fonctionnement maximale si elle débite une intensité continue de 5A.

Exercice 12: Etude de la pile Cuivre/Argent

■■□□

On considère une pile formée d'une part d'une électrode formée par un fil de cuivre (2,0 g) et une solution de 100 mL de sulfate de cuivre CuSO_4 à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'autre part une électrode formée par un fil d'argent (1,5 g) et une solution de 100 mL de nitrate d'argent AgNO_3 à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un pont salin relie les deux électrodes. La masse molaire du cuivre est $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'argent est $107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Faire un schéma de la pile sans préciser le sens de déplacement des porteurs de charges.
- 2) Préciser l'utilité du pont salin.
- 3) Identifier l'anode et la cathode et déterminer la fem de la pile.
- 4) Écrire l'équation bilan de la pile.
- 5) Donner le sens de déplacement des porteurs de charge.
- 6) Déterminer la capacité de la pile.
- 7) Déterminer la masse de métal en plus ou en moins à chaque électrode lorsque la pile est complètement déchargée.

Exercice 13: Dismutation du diiode en présence d'ions Ag^+

■■□□

Le diiode se dismute en présence d'ions Ag^+ par précipitation simultanée d'iodure d'argent et d'iodate d'argent. Écrire l'équation de la réaction en milieu acide et calculer sa constante d'équilibre. On indique que $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$ et $pK_s(\text{AgIO}_3) = 7,5$.

Exercice 14: Réaction du diiode avec du thiosulfate

■■□□

On titre du diiode avec du thiosulfate de sodium. Les couples mis en jeu sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les potentiels standards respectifs sont 0,62 V et 0,09 V.

- 1) Donner la réaction de titrage.
- 2) Calculer la constante de réaction du titrage.
- 3) Comment peut-on déterminer l'équivalence ?
- 4) Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ?

Exercice 15: Etude de la pile à oxyde mercurique

■■□□

- 1) On étudie l'électrode $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ en milieu basique :
 - a) Donner la demi équation redox de ce couple. Indiquer les degrés d'oxydation du mercure.
 - b) Établir l'expression du potentiel E_1 de cette électrode en fonction de $[\text{HO}^-]$.
 - c) Calculer E_1 à $\text{pH} = 8$ puis à $\text{pH} = 12$.
- 2) On étudie maintenant la pile de Ruben-Mallory : $\text{Hg}_{(l)}|\text{HgO}_{(s)}, \text{HO}^-||\text{HO}^-, \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}|\text{Zn}_{(s)}$. On précise que les deux solutions électrolytiques sont reliées par une membrane permettant le passage des ions HO^- .
 - a) Établir l'expression du potentiel E_2 de l'électrode de zinc en fonction de $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, du produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et de $[\text{HO}^-]$.
 - b) Déterminer l'équation de la pile en milieu basique et sa constante de réaction.
 - c) Préciser la polarité de la pile, identifier l'anode et la cathode. Préciser le sens de déplacement des porteurs de charge sur un schéma.
 - d) Déterminer la fem de la pile et préciser si celle-ci dépend du pH.

Données : $\text{Zn}(\text{OH})_2$: $\text{pKs} = 16,3$.

Exercice 16: Etude d'une pile de concentration

On considère une pile formée de deux béchers A et B reliés par un pont salin de chlorure de potassium. La solution dans le bécher A est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de chlorure de fer III à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution dans le bécher B est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de chlorure de fer III à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On place un fil de platine dans chaque bécher.

- 1) Faire un schéma de la pile.
- 2) Indiquer les demi-équations en jeu ainsi que l'équation globale de la pile.
- 3) Nommer la cathode et l'anode et indiquer le sens de déplacement des porteurs de charge.
- 4) Déterminer la fem de la pile.
- 5) Indiquer la fem de la pile à l'équilibre.
- 6) Déterminer les concentrations à l'état final.
- 7) Déterminer la capacité de la pile.

Exercice 17: Détermination d'une constante de solubilité

On construit une pile formée par les deux électrodes suivantes :

- $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Pb}$, soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Pt dans la soude à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec du H_2 sous la pression de 1 bar

La fem mesurée vaut $0,18 \text{ V}$. Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de plomb.

Exercice 18: Etude du cuivre

Considérons les espèces du cuivre : Cu , Cu^+ et Cu^{2+} .

- 1) Déterminer le potentiel standard $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^o$.
- 2) Tracer le domaine de prédominance des espèces du cuivre : Cu , Cu^+ et Cu^{2+} pour des concentrations en espèces dissoutes de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 19: Etude d'une pile à complexation

Soit la pile $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}^+ \text{CN}^- | \text{Ag}$. Les ions Ag^+ sont à la concentration initiale $C_o = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ils peuvent former avec les ions CN^- un complexe très stable selon la réaction :



On mesure la fem de la pile pour deux concentrations C en CN^- différentes :

Expérience 1 : $C_1 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $e_1 = 1,18 \text{ V}$

Expérience 2 : $C_2 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $e_2 = 1,215 \text{ V}$

En déduire les valeurs de la constante de dissociation K^o et de n .