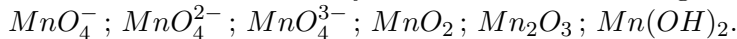


## SA4

## ■ Applications directes du cours

**Ex-SA4.1** Nombre d'oxydation

1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans les espèces suivantes :

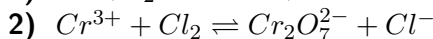
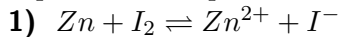


2) Déterminer le nombre d'oxydation du carbone portant les groupes fonctionnels dans les espèces suivantes : l'éthane ( $CH_3CH_3$ ), l'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ), l'éthanal ( $CH_3CHO$ ) et l'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ )

Rép : 1) VII; VI; V; IV; III; II; 2) -III; -I; I; III

**Ex-SA4.2** Équilibrage de réactions et constante d'équilibre

Équilibrer les équations suivantes et calculer leurs constantes d'équilibre :



Données :  $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 V$  ;  $E^\circ(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 1,36 V$  ;  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$  ;  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 V$

Rép : 1)  $Zn + I_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2I^-$  et  $K^\circ = 1,2 \cdot 10^{44}$  ; 2)  $2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+$  et  $K^\circ = 1,1 \cdot 10^3$

**Ex-SA4.3** Équilibrage d'une réaction d'oxydoréduction

1) Écrire les demi-équation électroniques qui rendent compte de l'oxydation ménagée de l'éthanol en éthanal puis de l'éthanal en acide éthanoïque.

2) En milieu non acide, l'ion permanganate  $MnO_4^-$  est réduit en dioxyde de manganèse  $MnO_2$  solide par les ions  $Fe^{2+}$ . Écrire l'équation bilan de la réaction.

3) Écrire les 1/2 équations électroniques du couple  $Ni_2O_3/Ni(OH)_2$  en milieu basique.

Rép : 1)  $CH_3CH_2OH + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3CHO + 2e^- + 2H_3O^+$  et  $CH_3CHO + 3H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + 2e^- + 2H_3O^+$  ;

2)  $MnO_4^- + 3Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 3Fe^{3+} + MnO_{2(s)} + 4OH^-$  ; 3)  $Ni_2O_3 + 2e^- + 3H_2O \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

## SA4

## ■ Potentiels

**Ex-SA4.4** On donne  $E^\circ(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) = 0,56 V$  et  $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V$ . Calculer le potentiel standard du couple  $MnO_4^{2-}/Mn^{2+}$ .

**Ex-SA4.5** Mélange fer-étain

On mélange  $V_1 = 10,0 mL$  de solution de chlorure d'étain(II) à  $0,100 mol.L^{-1}$  et  $V_2 = 10,0 mL$  de solution de chlorure de fer(III) à  $0,100 mol.L^{-1}$ . On donne les potentiels standard des couples suivants :  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$  et  $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 V$ .

1) Quelle est la composition finale du mélange ?

2) En déduire le potentiel rédox des couples en solution (il s'agit du potentiel de la solution).

Rép : 1)  $[Fe^{2+}] = 0,05 mol.L^{-1}$  ;  $[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}] = 0,025 mol.L^{-1}$  ;  $[Fe^{3+}] = 2,3 \cdot 10^{-12} mol.L^{-1}$  ; 2)  $E = 0,15 V$

**Ex-SA4.6** Pouvoir oxydant du permanganate

L'ion permanganate  $MnO_4^-$  est utilisé en tant qu'oxydant puissant.

1) Écrire l'expression du potentiel du couple  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ; la réarranger pour faire apparaître le  $pH$ .

2) Tracer le diagramme de prédominance des espèces  $MnO_4^-$  et  $Mn^{2+}$  à  $pH = 0$ , puis à  $pH = 14$ .

3) Déterminer alors si l'ion permanganate peut oxyder les ions iodure  $I^-$  à  $pH = 0$  et à  $pH = 14$ .

4) Conclure sur l'évolution du pouvoir oxydant du permanganate en fonction du  $pH$ .

Données :  $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 V$  ;  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 V$

Rép : 1)  $E = E^\circ - 0,096 \cdot pH + \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$  ; 3) possible à  $pH = 0$ , très défavorable à  $pH = 14$

## SA4

## ■ Piles

**Ex-SA4.7** On considère deux compartiments ① et ② de volume  $V_1$  et  $V_2$ . La pile est constituée de deux électrodes : ①  $[Cu | Cu^{2+}(C) || Fe^{2+}(C), Fe^{3+}(C) | Pt]$  ② avec :  $C = 0,1 mol.L^{-1}$

- 1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et sa *f.e.m.* initiale.
  - 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de cette pile et calculer la constante de réaction correspondante.
  - 3) Une solution de nitrate d'ammonium assure la jonction électrique entre les deux demi-piles. Analyser les déplacements des porteurs de charges à l'intérieur de la pile, sans oublier le pont, au cours de son fonctionnement.
  - 4) Les métaux étant présents en excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition de chaque compartiment de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qu'elle a globalement débité pour :
    - 4.a)  $V_1 = V_2 = 25 \text{ mL}$
    - 4.b)  $V_1 = 25 \text{ mL}$  et  $V_2 = 10 \text{ mL}$
- Données :**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

**Rép : 1)**  $E_1 = 0,31 \text{ V}$ ;  $E_2 = 0,77 \text{ V}$ ;  $E_1 < E_2$  donc ① est l'anode (borne  $\ominus$ ) et ② la cathode (borne  $\oplus$ ); *f.e.m.* =  $E_+ - E_- = E_2 - E_1 = 0,46 \text{ V}$ ; **2)**  $K^\circ = 3,8 \cdot 10^{14}$ ; **4.a)**  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $Q = 240 \text{ C}$ ; **4.b)**  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $Q = 96,5 \text{ C}$

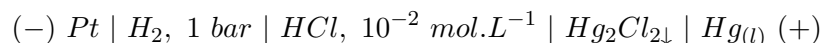
**Ex-SA4.8** Pile à combustible [ENSTIM 2000]

1) Compréhension de la pile :



- 1.a) Dessiner la pile
  - 1.b) Préciser sur ce schéma sa polarité et le sens de déplacement des électrons.
  - 1.c) Noter sur le schéma la cathode, l'anode et leurs définitions. Calculer le potentiel de chaque électrode.
  - 1.d) Quel type de conduction a-t-on dans la potasse ?
  - 2) Étude de la pile :
    - 2.a) Écrire les deux demi réactions ayant lieu aux deux électrodes dans le milieu électrolytique contenant la potasse.
    - 2.b) Déterminer la formule de la force électromotrice de cette pile pour des pressions en dihydrogène et dioxygène de 1 bar.
    - 2.c) Pour une pile de 10 kW, calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en  $\text{g.h}^{-1}$  en dihydrogène, puis en dioxygène.
- Données :** Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ; charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ; masses molaires :  $M_{\text{H}_2} = 2 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ ; potentiel standard de  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  :  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$
- Rép : 1)** Cathode :  $E_+ = 0,39 \text{ V}$ ; anode :  $E_- = -84 \text{ V}$ ; **2)** *f.e.m.* =  $E_+ - E_- = 1,23 \text{ V}$ ;  $i = 8130 \text{ A}$ ;  $Q = 2,93 \cdot 10^7 \text{ C}$ ;  $D(\text{O}_2) = 2,4 \text{ kg.h}^{-1}$  et  $D(\text{H}_2) = 0,3 \text{ kg.h}^{-1}$ .

**Ex-SA4.9** À  $25^\circ\text{C}$ , on réalise la pile suivante :



- 1) On mesure  $E = 510 \text{ mV}$ . En déduire le potentiel normal  $E^0$  du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2\downarrow}/\text{Hg}_{(\text{l})}$ .
- 2) Écrire la réaction qui se produit lorsque cette pile débite.

**Ex-SA4.10** Soit la pile suivante :



- 1) Écrire les réactions qui se produisent aux électrodes et la réaction globale.
- 2) Montrer que la *f.e.m.* de cette pile est indépendante de  $c$ .

**Ex-SA4.11** Soit la pile suivante :  $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ \text{ à } 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \mid \text{Ag}^+ \text{ à } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \mid \text{Ag}$

- 1) Calculer le potentiel de chaque électrode et en déduire la polarité des électrodes.
- 2) Calculer la *f.e.m.* de la pile.
- 3) Quel est le bilan de matière lorsque la pile débite? Calculer la valeur de  $[\text{Ag}^+]$  à l'équilibre.

## SA4

## ■ Exercices supplémentaires

**Ex-SA4.12** On observe la réaction rédox  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ . Quelles sont les deux couples rédox mis en jeu ? Déterminer les nombres d'oxydation des différents atomes.

**Ex-SA4.13** En milieu basique, une solution violette de d'ions permanganate  $MnO_4^-$  est transformée en une solution verte d'ions manganate  $MnO_4^{2-}$ . Que s'est-il passé ? Quels sont les couples rédox mis en jeu ?

**Ex-SA4.14** En milieu basique, le chrome(III), sous forme de  $Cr(OH)_4^-$ , est oxydé par l'eau oxygénée  $H_2O_2$  en une espèce bleue de formule  $CrO_5^{2-}$  (le nombre maximal d'oxydation du chrome étant de VI). Interpréter cette réaction.

**Ex-SA4.15** une électrode d'argent ( $E^\circ(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80 V$ ) plonge dans une solution de  $AgNO_3$  décimolaire. Calculer le potentiel  $E$  de cette électrode. La solution est diluée 1000 fois ; que devient le potentiel ?

**Ex-SA4.16** calculer le potentiel d'une électrode à hydrogène dans les conditions suivantes :  $\theta = 50^\circ C$ ,  $pH = 4$  et  $P(H_2) = 10 bar$ .

**Ex-SA4.17** Montrer que le cuivre ne réduit pas l'eau acidulée. Montrer par contre qu'il y a oxydation du cuivre si l'eau acidulée (on prendra  $pH = 0$ ) contient du dioxygène. écrire la réaction ayant lieu. Le cuivre est-il oxydé en ion cuivre(I) ou en ion cuivre(II) ?

**Données :**  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 V$  ;  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34 V$  et  $E^\circ(Cu^+/Cu_{(s)}) = 0,52 V$ .

## SA4

■ Influence de la solubilité et du  $pH$ 

**Ex-SA4.18** À une solution contenant  $CuSO_4$  et  $NaCl$  telle que  $[Cu^{2+}] = \frac{[Cl^-]}{2} = 0,1 mol.L^{-1}$ , on ajoute du cuivre en excès.

Montrer qu'il se produit la réaction  $Cu_{(s)} + Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow 2CuCl_{(s)}$ .

Calculer la constante  $K$  de cette réaction et en déduire l'état final.

**Données :**  $pK_s(CuCl_{(s)}) = 7$  ;  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34 V$  et  $E^\circ(Cu^+/Cu_{(s)}) = 0,52 V$ .

**Ex-SA4.19** On donne :  $E^\circ(I_{2(s)}/I^-) = 0,53 V$  ;  $E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62 V$  et  $E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,54 V$ .

1) Calculer  $K$  pour la réaction :  $I_{2(aq)} + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ .

2) Calculer la solubilité du diiode dans une solution de  $KI$  à  $0,2 mol.L^{-1}$ .

**Ex-SA4.20** Comportement de l'éthanal dans l'eau <sup>[E3A]</sup>

L'éthanal est oxydable en acide éthanoïque et sa réduction conduit à l'éthanol.

1) Écrire les deux demi-équations redox relatives aux couples (1) ethanel/éthanol et (2) acide éthanoïque/éthanal.

2) Pour un domaine de  $pH$  inférieur à 4,8, exprimer  $E_1(pH)$  et  $E_2(pH)$  relatifs aux deux couples à la température 298 K. On prendra, pour la frontière, des concentrations en espèces organiques égales à  $0,10 mol.L^{-1}$ .

**Données :**

- Potentiels standards d'oxydoréduction à 298 K :  $E_1^\circ(CH_3CHO/CH_3CH_2OH) = 0,19 V$  et  $E_2^\circ(CH_3COOH/CH_3CHO) = -0,10 V$

- On fera l'approximation suivante :  $\frac{RT}{F} \ln[X] = 0,059 \log[X]$ .

- Constante d'acidité :  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ .

3) Pour un domaine de  $pH$  supérieur à 4,8, écrire la demi-équation redox relative au couple (2')  $CH_3COO^-/CH_3CHO$  dont le potentiel standard est  $E_2'^\circ$ . Déterminer  $E_2'^\circ$ .

4) Représenter le potentiel frontière de chaque couple en fonction du  $pH$ . Quelle conséquence peut-on déduire quant au solutions aqueuses d'éthanal ?

## ■ Domaines de prédominance et d'existence

D'après la méthode des diagrammes de prédominance et/ou d'existence :

- on calcule grâce aux conventions choisies le potentiel de la frontière des domaines
- lorsque  $E > E_f$ , il s'agit du domaine de l'oxydant
- lorsque  $E < E_f$ , il s'agit du domaine du réducteur.

**Ex-SA4.21**  $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$ . Déterminer les diagrammes de prédominance avec les deux conventions. On prendra  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Ex-SA4.22** **Dismutation de l'eau oxygénée** Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) appartient à deux couples rédox :  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$  (noté  $E_1^\circ$ ) et  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$  (noté  $E_2^\circ$ ).

Déterminer les différents domaines de prédominance des composés oxygénés si  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $pH = 4$ , le dioxygène étant dans son état standard.

Quelle conclusion peut-on en tirer ? Si le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable, écrire l'équation de sa réaction de dismutation et calculer la constante d'équilibre.

**Rép :**  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  et  $\log K^\circ = 36$

**Ex-SA4.23** Le tungstène admet plusieurs degrés d'oxydation. Pour le couple  $\text{WO}_2(\text{s})/\text{W}(\text{s})$ , on a  $E^\circ = -0,12 \text{ V}$ . Comment définir les domaines de prédominance ?

**Ex-SA4.24**  $\text{Au}^{3+}$  donne avec les ions chlorure le complexe  $\text{AuCl}_4^-$ . Connaissant  $E^\circ(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}(\text{s})) = 1,00 \text{ V}$ , définir les domaines de prédominance si  $pCl = 1$ .

## ■ Courbes de dosage rédox

**Ex-SA4.25** Pour déterminer la quantité de cuivre déposée sur une lame de verre, on plonge celle-ci dans  $10 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse convenable et on ajoute à l'aide d'une burette du chlorure de fer III ( $\text{FeCl}_3$ ) à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Écrire la réaction et calculer sa constante.

2) Étudier et tracer  $E = E(v)$ ,  $v$  étant le volume de solution oxydante ajoutée.

**Données :** la masse de cuivre déposée sur le verre correspond à  $0,1 \text{ mmol}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$  ( $E_1^0$ ) et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ( $E_2^0$ ).

**Ex-SA4.26** On dose  $10 \text{ mL}$  d'un mélange d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{Sn}^{2+}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) par l'oxydant  $\text{Ce}^{4+}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenu dans une burette.

Étudier et tracer  $E = E(v)$ ,  $v$  étant le volume de solution oxydante versée.

**Données :**  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$  ( $E_1^0$ ) ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ( $E_2^0$ ) , et  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,7 \text{ V}$  ( $E_3^0$ ).

**Ex-SA4.27**  $10 \text{ mL}$  d'une solution de  $\text{FeSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , maintenue à  $pH = 0$ , est titrée par une solution de chromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Étudier et tracer  $E = E(x)$  avec  $x = \frac{v}{v_e}$ ,  $v_e$  étant le volume à l'équivalence que l'on calculera. On calculera également les valeurs de  $E$  pour  $x = 0,5$  ;  $0,99$  ;  $1,00$  ;  $1,01$  et  $2$ .

**Données :**  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ , noté  $E_1^0$  ; et  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ , noté  $E_2^0$ .