

C8 : RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Exercice 1 : Nombres d'oxydation

Donner le nombre d'oxydation de l'élément...

1. chrome au sein des espèces suivantes : Cr , Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
2. phosphore au sein des édifices suivants : H_3PO_4 , P_4 , P_2O_5 ;
3. soufre au sein des édifices suivants : SO_3 , H_2SO_4 , SO_4^{2-} , SO_2 , S , H_2S .

Exercice 2 : Réaction de combustion

Écrire la réaction de combustion du méthane CH_4 dans le dioxygène O_2 , qui donne du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction et déterminer le nombre d'électrons échangés par molécule de CH_4 ayant réagi.

Exercice 3 : Équations de réaction et constantes d'équilibre

Pour chacun des couples ci-dessous :

- Écrire les demi-équations électroniques ainsi que l'équation-bilan. Préciser à chaque fois le nombre d'électrons échangés.
 - Calculer la constante d'équilibre.
1. réaction entre $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Zn}_{(\text{s})}$: on donne pour $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$: $E_1^\circ = 0,54 \text{ V}$ et pour $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$: $E_2^\circ = -0,76 \text{ V}$;
 2. réaction entre $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$ et $\text{Br}_{(\text{aq})}^-$: on donne pour $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}/\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$: $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$ et pour $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}_{(\text{aq})}^-$: $E_2^\circ = 1,09 \text{ V}$;
 3. réaction entre $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}$: on donne pour $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$: $E_1^\circ = 0,04 \text{ V}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$: $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$.

Exercice 4 : Étude d'une pile

On constitue une pile :

- Dans un premier bécher, on place un fil d'argent $\text{Ag}_{(\text{s})}$ de masse $m_1 = 1 \text{ g}$ et un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Dans un premier bécher, on place une plaque de fer $\text{Fe}_{(\text{s})}$ de masse $m_2 = 10 \text{ g}$ et un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de fer (II) de concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Les deux béchers sont reliés par un pont salin de nitrate de potassium ($\text{K}^+, \text{NO}_3^-$).

On donne $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^\circ(\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$, $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e \approx 96500 \text{ C/mol}$.

1. Quel est le nombre d'oxydation du fer dans l'ion Fe^{2+} ? De l'argent dans l'ion Ag^+ ?
2. Faire un schéma de la pile.
3. Donner les demi-équations correspondants aux deux couples rédox $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$.
4. Prévoir **qualitativement** dans quel sens se fait cette réaction. En déduire l'équation de réaction de la pile.
5. Identifier sur le schéma le sens du courant, des électrons, et des ions dans le pont salin. Placer l'anode et la cathode.
6. Donner à l'état initial les potentiels de chaque électrode E_{Fe} et E_{Ag} . En déduire la force électromotrice à vide de la pile. Indiquer son sens sur le schéma.
7. Lorsque la pile est épuisée, que peut-on dire de E_{Fe} et E_{Ag} ? En déduire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de la pile en fonction des deux potentiels standards fournis. Justifier que la réaction est totale.

- Dresser un tableau d'avancement de la réaction en y ajoutant une colonne présentant le nombre d'électrons échangés.
- En déduire la quantité d'électricité de la pile. Donner le résultat en coulomb puis en $A \cdot h$.
- Un dipôle impose que la pile débite un courant $I = 43 \text{ mA}$. Déterminer la durée de vie de cette pile.
- Calculer les concentrations en ions fer et en ions argent dans les béchers correspondants lorsque la pile est épuisée.

Exercice 5 : Dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium

On dose $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de la solution oxydante versée pour avoir une coloration violette persistante est $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$. On rappelle que les ions MnO_4^- en solution ont une coloration violette très prononcée alors que les ions Mn^{2+} sont incolores.

- Écrire la réaction de dosage.
- Calculer la constante de cette réaction. Est-elle adaptée à un dosage ?
- Déterminer la concentration c_0 de la solution d'eau oxygénée.

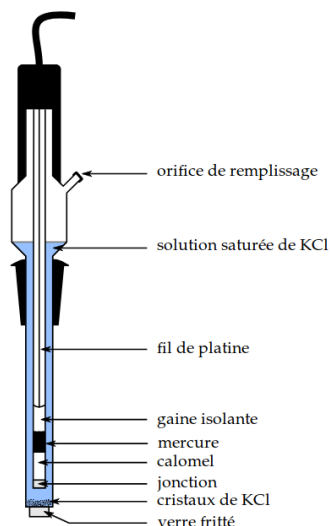
Données : $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$ et $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$.

Exercice 6 : Électrolyse du cadmium

Le cadmium solide est obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cadmium ($\text{Cd}^{2+}; \text{SO}_4^{2-}$) et d'acide sulfurique ($2\text{H}^+; \text{SO}_4^{2-}$). Les ions sulfate ne réagissent pas. La tension aux bornes de la cuve d'électrolyse est $U = 3 \text{ V}$ et l'intensité du courant vaut $I = 20 \text{ kA}$.

- Faire le schéma de la cellule d'électrolyse.
- Quel est le sens de déplacement des électrons ?
- Sur quelle électrode le cadmium se dépose-t-il ? Écrire la demi-équation correspondante. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?
- Il se produit un dégagement gazeux à l'autre électrode. Identifier le gaz formé.
- Exprimer la masse de cadmium formée pendant une journée en fonction de I , $\Delta t = 1,00 \text{ jour}$ et le Faraday $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. On donne $M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 7 : Étude de l'électrode au calomel saturé



L'électrode au calomel saturé est une électrode présentée ci-contre. Elle est constituée d'une solution de chlorure de potassium saturée en contact avec du mercure liquide $\text{Hg}_{(\text{liq})}$ et un précipité de calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{aq})}$. On donne $\text{p}K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 17,6$, $\text{p}K_s(\text{KCl}) = -1,53$, et $E^\circ (\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{(\text{liq})}) = 0,79$.

- Donner le degré d'oxydation du mercure dans les différents éléments contenant du mercure. On supposera que le chlore garde le même nombre d'oxydation.
- Donner la demi-équation du couple $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{(\text{liq})}$ et la formule de Nernst correspondante (équilibrer avec $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$).
- Faire de même $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{liq})}$.
- Écrire la réaction de dissolution du calomel (faisant intervenir les ions $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$). En déduire $E^\circ (\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{liq})})$.
- Calculer la concentration d'ions chlorure dans la solution de l'électrode. En déduire le potentiel de cette électrode.
- Expliquer le rôle des différents éléments de cette électrode.