

TDN° 6 : Oxydo-réductions & électrochimie

Exercice 01 :

1) Appliquer la formule de Nernst (à 25°C) aux couples redox suivants :

a) Cu^{2+}/Cu ; b) IO_3^-/I^- ; c) $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$; d) HClO/Cl_2

2) Calculer les potentiels redox des couples suivants aux concentrations indiquées :

(a) $\text{Sn}^{4+}(1\text{M})/\text{Sn}^{2+}(10^{-4}\text{M})$ $E^\circ = 0,15\text{ V}$

(b) $\text{Zn}^{2+}(0,1\text{M})/\text{Zn}$ $E^\circ = -0,76\text{ V}$

(c) $\text{H}^+(10^{-4}\text{M})/\text{H}_2$ (p = 2 bar) $E^\circ = ?$

(d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(1\text{M})/\text{Cr}^{3+}(1\text{M})$ (pH = 7) $E^\circ = 1,33\text{ V}$

Exercice 02 :

a. Indiquer la réaction spontanée qui a lieu lorsque, dans une solution à pH = 0, on mélange à 25°C de l'acétaldéhyde, de l'alcool éthylique, du pyruvate de sodium et de lactate de sodium aux concentrations suivantes :

[Pyruvate] = 10^{-1} mol/l , $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 10^{-1}\text{ mol/l}$

[Lactate] = 10^{-2} mol/l , $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 10^{-4}\text{ mol/l}$

On donne :

1. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $E^\circ_1 = -0,163\text{ V}$

2. $\text{Pyruvate} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Lactate}$ $E^\circ_2 = -0,190\text{ V}$

b. Calculer la variation d'enthalpie libre dans les conditions initiales, déterminer la constante d'équilibre.

Exercice 03 :

1- Ecrire et équilibrer les demi-réactions correspondant aux couples suivants :

$(\text{HClO}/\text{Cl}_2)$ $E^\circ_1 = 1,60\text{ V}$; $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ $E^\circ_2 = 1,40\text{ V}$

$(\text{HClO}/\text{Cl}^-)$ $E^\circ_3 = ?$; $(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ $E^\circ_4 = ?$

Le pKa de l'acide hypochloreux est 7,5.

2- Ecrire l'expression des potentiels normaux apparents (en fonction du pH) des quatre couples : $E^{\circ\prime}_1$, $E^{\circ\prime}_2$, $E^{\circ\prime}_3$, $E^{\circ\prime}_4$.

3- Quels sont les potentiels normaux des couples : HClO/Cl^- ; ClO^-/Cl^- .

4- Ecrire la réaction de dismutation du chlore.

Exercice 04 :

L'oxydation, en milieu sulfurique, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), contenu dans 2 ml d'une solution officinale d'eau oxygénée, a nécessité 32 ml de KMnO_4 (0,1 N) et transforme le H_2O_2 en O_2 :

1- Ecrire l'équation de la réaction.

2- Déterminer la molarité en H_2O_2 de l'eau oxygénée.

3- Déterminer le titre massique (en g de H₂O₂ par 100 ml de solution).

4- Déterminer le volume (en ml) d'oxygène gazeux (mesuré dans les conditions où 1 mol de gaz occupe

22,4 litre) susceptible d'être dégagé par 1 ml de la solution d'eau oxygénée, le H₂O₂ se décomposant selon la réaction : H₂O₂ → H₂O + 1/2O₂

Exercice 05 :

On réalise la pile Daniell en utilisant :

- un bécher renfermant 100 cm³ d'une solution molaire de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une plaque de cuivre ;

- un autre bécher renfermant 100 cm³ d'une solution molaire de sulfate de zinc dans laquelle plonge une lame de zinc.

1- on intercale un milliampèremètre entre deux fils conducteurs reliant les deux plaques de cuivre et zinc. Que se passe-t-il ?

2- on ajoute un tube en U renversé rempli d'une solution de sulfate de sodium. Que se passe-t-il ?

Remarque pour cette question : s'il y a un courant électrique :

- indiquer son sens,

- préciser la nature et le sens du déplacement des porteurs de charges assurant le courant électrique dans les différents éléments de la chaîne conductrice ; mettre en évidence la continuité du courant électrique,

- indiquer les pôles de la pile.

3- calculer la force électromotrice de la pile, en précisant nettement sa définition.

$$E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,337 \text{ volt}$$

$$E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,763 \text{ volt}$$

Exercice 06 :

- Calculer le potentiel de la demi-cellule suivante : Ag⁺(0,0152 M) | Ag

- Une cellule est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel saturé développe une tension de - 41.2 mv en présence d'un tampon à pH 6. En présence d'une solution inconnue, la tension vaut - 200.4 mv. Calculer le pH et la concentration en H⁺ de la solution inconnue.

Donnée : E⁰ (Ag⁺/Ag) = 0.799 v

Exercice 07 :

Nous proposons de réaliser le dosage des ions chlorure dans un sérum physiologique (0,9 %) par les ions argent en effectuant un suivi conductimétrique. La réaction (supposée totale) qui se produit au cours du dosage est : Ag⁺ + Cl⁻ → AgCl

Pour cela, nous allons suivre l'évolution de la conductance G de la solution en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé. On fait réagir v = 10,0 ml de sérum physiologique avec une solution de nitrate d'argent de concentration : C = 0,10 mol/l.

Donnés :

| Ions | Na ⁺ | Cl ⁻ | Ag ⁺ | NO ₃ ⁻ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| Conductivité molaire ionique (S.m ² .mol ⁻¹) | 0,501 | 0,763 | 0,619 | 0,714 |

Résultat des mesures effectuées au cours du dosage :

| | | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V (ml) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 |
| G (mS) | 1,88 | 1,83 | 1,78 | 1,74 | 1,69 | 1,64 | 1,59 | 1,55 | 1,54 | 1,61 | 1,68 |

- Tracer la courbe $G = f(V)$
- Tant qu'il y a réaction lors de chaque millilitre de nitrate d'argent ajouté :
 Quel ion disparaît dans le bécher ? Avec quoi ?
 Par quel ion est-il remplacé ?
 Comparer les conductivités molaires ioniques de ces deux ions ; comment varie la conductance de la solution ?
- Lorsque la réaction est terminée et qu'on continue à ajouter de la solution de nitrate d'argent :
 Des ions disparaissent-ils ?
 Comment varie la conductance de la solution ?
- Quel volume V_{eq} de nitrate d'argent a-t-on ajouté alors ?
- Déterminer la concentration en ions chlorure du sérum physiologique.
- Déterminer le pourcentage massique en NaCl du sérum physiologique, en supposant que la densité du sérum physiologique est égale à 1. Comparer avec la valeur indiquée sur l'étiquette.

