

TD n°5 réactions d'oxydoréduction

On prendra $RT \cdot \ln(10)/F = 0,059 \text{ V}$

Exercice 1 : nombres d'oxydation et demi équations

- Donner les nombres d'oxydation des différents éléments des espèces suivantes : ClO_4^- (Cl est l'atome central) ; Cl_2O (O est l'atome central) ; SO_2Cl_2 (S est l'atome central) ; FeO_4^{2-} (Fe est l'atome central) ; CHCl_3 (C est l'atome central).
- Ajuster les nombres stœchiométriques des équations de réaction suivantes :
 - $\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_3^- + \text{O}_2$ (en milieu acide)
 - $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 = \text{MnO}_4^{2-}$ (en milieu basique)

Données : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl})$; $\chi(\text{C}) > \chi(\text{H})$

Exercice 2 relation de Nernst

1) Ecrire les relations de Nernst pour les couples suivants :

- $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CH}_3\text{OH}$
- $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}_{(\text{s})}$

2) Ecrire les $\frac{1}{2}$ équations correspondantes en milieu basique pour les 2 premiers couples.

Exercice 3 : constantes d'équilibre

Calculer la constante des équilibres suivants :

- $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Ag}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$
- $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Sn}_{(\text{s})} = \text{H}_{2(\text{g})} + \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$
- $4\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- + 12\text{H}_{(\text{aq})}^+ = 4\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 5\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$

Couple	$E^\circ(\text{V})$ à 25 °C
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34
$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Sn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,14

Exercice 4 état d'une pile « usée »

Soit la pile suivante :

$\text{Zn}_{(\text{s})} | \text{Zn}^{2+} (\text{C}_{\text{Zn}^{2+}} = 15 \text{ mmol/L} ; 200 \text{ mL}) || \text{Ag}^+ (\text{C}_{\text{Ag}^+} = 10 \text{ mmol/L} ; 100 \text{ mL}) | \text{Ag}_{(\text{s})}$

- Dessiner la pile en question et dire si la représentation conventionnelle précédente de cette pile est compatible avec le sens d'évolution spontané de cette pile à son début de vie.
- Calculer la fem de la pile. Comment la mesurer ?
- Que signifie, chimiquement parlant, que la pile est morte ? Quelles sont les concentrations résiduelles lorsque la pile ne débite plus (on fera un calcul d'équilibre) ? (les solides sont en excès)
- Quels sont les potentiels d'électrodes à l'équilibre ?
- Quelle quantité d'électricité maximale la pile peut-elle débiter ?
- En considérant une intensité débitée de 85 mA, quelle est la durée de vie de cette pile ?

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $1 \text{ F} = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 5 médiamutation du manganèse

- Calculer les potentiels des frontières de stabilité pour les espèces du manganèse citées dans les données à $\text{pH} = 0$. S'agit-il de frontières de prédominance ou d'existence ? Justifier. Tracer le diagramme.

On pourra choisir comme concentration de travail $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ_3(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$.
- On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de manganèse et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium, toutes deux à $C_1 = C_2 = 0,100 \text{ mol/L}$, déterminer la composition finale de la solution ainsi que la masse de solide formé à $\text{pH} = 0$.

Données : $E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g/mol}$