

# Classification des couples oxydoréducteurs

## EXERCICE CORRIGE

### Enoncé

On associe par un pont ionique au chlorure de potassium les deux demi-piles correspondant aux couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Chaque demi-pile contient 150ml d'une solution de sulfate de zinc ou de sulfate de cuivre II telles que  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ mol.l}^{-1}$

a) Quelles masses de sulfate zinc ou de sulfate de cuivre anhydre purs a-t-il fallu dissoudre dans chaque demi-pile?

b) Quel est le pôle positif de la pile obtenue? Que vaut sa force électromotrice?

Indiquer les équations des demi-réactions produites dans chaque demi-pile, puis l'équation de la réaction bilan traduisant le fonctionnement de la pile.

c) La pile fonctionne pendant 10 heures en débitant un courant de 0.20 A.

Quelles sont alors les concentrations molaires  $[\text{Zn}^{2+}]$  et  $[\text{Cu}^{2+}]$  dans chaque demi-pile?

(On suppose que le volume n'a pas varié)

d) En supposant que la diminution de la f.é.m. E de la pile est inférieure à 0.01 V tant que le rapport  $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$  est inférieur à 2, que peut-on penser de la f.é.m. de la pile étudiée pendant les 10 heures de fonctionnement?

e) Quelle devra être la masse minimale de l'électrode de zinc pour que la solution de sulfate de cuivre II puisse être totalement décolorée? Dans une pile Daniell, la solution de sulfate de cuivre II est saturée. Peut-on le justifier?

N.B.: charge élémentaire  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

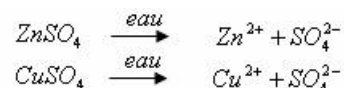
Nombre d'Avogadro  $N = 6.02 \cdot 10^{23}$ .

### Corrigé

1° 150 ml de chaque solution contiennent

$1 \times 0.150 = 0.150 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Dans l'eau:



Pour obtenir 0.150 mol d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , il a fallu dissoudre 0.150 mol de sulfate  $\text{ZnSO}_4$  de masse molaire  $65.4 + 32 + 4(16) = 161.4 \text{ g.mol}^{-1}$ , soit la masse m:

$$m = 0.150 \times 161.4 = 24.2 \text{ g} \approx 24 \text{ g}$$

Pour obtenir 0.150 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  il a fallu dissoudre 0.150 mol de sulfate  $\text{CuSO}_4$  de masse molaire  $63.5 + 32 + 4(16) = 159.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit la masse  $m'$ :

$$m' = 0.150 \times 159.5 = 23.9 \text{ g} \approx 24 \text{ g}$$

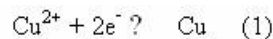
2° .Le métal le moins réducteur constitue la borne positive de la pile: c'est le cuivre.

.La f.e.m. de la pile est

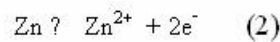
$$E = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76)$$

$$E = 1.1 \text{ volt.}$$

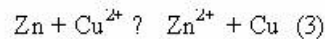
.L'ion cuivre II est réduit à la borne positive:



. Le métal zinc est oxydé à la borne négative:



.Le bilan de fonctionnement de la pile se traduit par:



3° Pendant  $\Delta t = 10\text{h}$  un courant d'intensité  $I = 0.20 \text{ A}$  transporte une quantité d'électricité  $Q$ , exprimée en coulombs:

$$Q = I \Delta t = 0.20 \times 10 \times 3600,$$

Soit un nombre  $n$  de moles d'électrons:

$$Q = \frac{Q}{Ne} = \frac{0,20 \times 10 \times 3600}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,610^{-19}} = 0,075 \text{ mol.}$$

Les demi-équations montrent que pour obtenir 2 mol d'électrons dans le circuit, 1 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  a dû réagir et 1 mol d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  se former.

Pour faire circuler  $n = 0.075 \text{ mol}$  d'électrons dans le circuit, il faut que disparaissent  $\frac{n}{2} = \frac{0,075}{2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , et que se forment  $\frac{n}{2} = \frac{0,075}{2} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , or dans 150 ml de chacune des solutions il y avait 0.150 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ou d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

Après 10h de fonctionnement on trouve:

Dans la solution de  $\text{CuSO}_4$ :

$$0,150 - \frac{0,075}{2} = 0,1125 \text{ mol } \text{Cu}^{2+}$$

Dans la solution de  $\text{Zn SO}_4$ :

$$0,150 + \frac{0,075}{2} = 0,1875 \text{ mol } \text{Zn}^{2+}$$

Les nouvelles concentrations molaires des solutions sont:

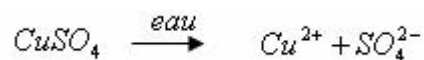
$$[Cu^{2+}]_{10} = \frac{0,1125}{0,150} = 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[Zn^{2+}]_{10} = \frac{0,1875}{0,150} = 1,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

4° Le rapport  $\frac{[Zn^{2+}]_{10}}{[Cu^{2+}]_{10}} = \frac{1,25}{0,75} = 1,7$  est inférieur à 2, le f.e.m. de la pile a diminué de moins de 0,01 volt, elle peut donc être considérée comme constante pendant cette durée.

5° Lorsque la solution de sulfate de cuivre. Il est totalement décolorée, tous les ions  $Cu^{2+}$  ont disparu, soit 0,150 mol d'ions  $Cu^{2+}$ .

L'équation-bilan (3) montre que 0,150 mol d'atomes de zinc ont aussi réagi soit:



La concentration  $[Cu^{2+}]$  de la demi-pile est donc maintenue constante.

**Remarque:** A 20°C la solubilité du sulfate de cuivre. Il est très voisine de 1 mol.l<sup>-1</sup>. La présence des cristaux en excès maintient donc la solution de  $CuSO_4$  sensiblement à la concentration 1 mol.l<sup>-1</sup>.

## EXERCICES PROPOSES

**1-** Dans chacun des exemples ci-dessous, on plonge une lame du métal cité dans la solution indiquée:

- magnésium et chlorure d'étain II,
- zinc et sulfate de fer II,
- cuivre et nitrate de nickel II.

Dans chaque cas:

1° Écrire la demi-équation électronique de chacun des deux couples qui interviennent et donner le potentiel normal de chaque couple.

2° Préciser si une réaction peut avoir lieu.

3° S'il y a réaction, en écrire l'équation-bilan.

Indiquer quel est le réducteur et quel est l'oxydant.

**2-** Compléter les phrases suivantes:

La demi-pile associée au couple oxydoréducteur  $M^{n+}/M$  est constituée par une électrode en.....plongeant dans une solution contenant des .....

L'association de deux demi-piles forme une pile: la mesure de la différence de potentiel en circuit..... Entre la borne positive et la borne négative de la pile donne la ..... Le métal le plus..... est la borne..... de la pile. Pour la définition du potentiel normal  $\varepsilon^0$  d'un couple oxydoréducteur  $M^{n+}/M$  on fait intervenir des concentrations molaires égales à ..... Le potentiel normal  $\varepsilon^0$  est ..... si le métal est moins réducteur que l'hydrogène.

Plus de potentiel normal du couple  $M^{n+}/M$  est..... Plus le métal  $M$  est réducteur et ..... L'ion par une  $M^{n+}$  est oxydant. Le potentiel normal du couple  $Ag^+/Ag$  est ....., celui du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est .....

**3-** Citer un métal capable de transformer

Des ions  $Fe^{2+}$  en métal fer, des ions  $Pb^{2+}$  en métal plomb, des ions  $Sn^{2+}$  en métal étain.

**4-** Citer un couple  $M^{n+}/M$  dont l'ion  $M^{n+}$  est capable d'oxyder: le zinc en ion  $Zn^{2+}$ , l'argent en ion  $Ag^+$ , le chrome en ion  $Cr^{3+}$ .

Écrire chaque fois l'équation-bilan traduisant la réaction.

**5-** 1°Le cobalt métallique est-il attaqué par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ?

2°Le cobalt métallique réagit-il avec: une solution de sulfate de zinc, une solution de nitrate de nickel II, une solution de chlorure d'étain II?

**6-** Peut-on observer une réaction si on plonge une pièce de cuivre métallique dans une solution contenant des ions  $Cr^{3+}$ ? Une pièce de zinc dans la même solution? S'il y a réaction, en donner l'équation-bilan.

**7-** On fabrique des piles par association des couples oxydoréducteurs suivants:

$Zn^{2+}/Zn$	et	$Ag^+/Ag$
$Fe^{2+}/Fe$	et	$Sn^{2+}/Sn$
$Ag^+/Ag$	et	$Cu^{2+}/Cu$
$Hg^+/Hg$	et	$H_3O^+/H_2$ (platine)
$Fe^{2+}/Fe$	et	$Cu^{2+}/Cu$
$Cu^{2+}/Cu$	et	$Pb^{2+}/Pb$

1°Faire le schéma d'une pile  $M^{n+} / M$  et  $M'^{n+} / M'$  en supposant que le métal  $M$  est à la borne positive de la pile.

Un résistor et un ampèremètre sont montés en série avec la pile. Indiquer le sens de circulation des électrons, puis le sens du courant dans la partie de circuit extérieure à la pile.

2°Pour chacune des associations citées:

a)Indiquer l'électrode qui sera la borne positive de la pile;

b)Donner la f.e.m. de la pile dans le cas de solutions de concentrations molaires;

c)Indiquer les deux équations des réactions produites à chaque électrode, et l'équation de la réaction traduisant le bilan de fonctionnement de la pile.

**8-** Un morceau de ruban de magnésium est attaqué par une solution d'acide sulfurique avec dégagement de dihydrogène.

Cette observation permet-elle de prévoir quelle sera l'électrode positive d'une pile associant les couples  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Mg^{2+}/Mg$  ?

**9-** Une demi-pile comportant une tige de palladium plongeant dans une solution de nitrate de palladium  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  est associée à une demi-pile normale à hydrogène. La mesure de la f.e.m. de la pile donne 0,99 V, l'électrode de platine est la borne positive.

Donner la demi-équation électronique associée au couple faisant intervenir la palladium. Quel est son potentiel normal? Donner l'équation de la réaction traduisant le bilan de fonctionnement de la pile.

10- On associe chacune des demi-piles correspondant aux couples  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  et  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  à l'électrode normale à hydrogène :

Les f.e.m. des piles obtenues sont respectivement  $E_1 = 0,25 \text{ V}$  et  $E_2 = 0,75 \text{ V}$ .

1° L'électrode de platine étant la borne positive de chaque pile, quel est le potentiel normal de chaque couple étudié? Quel est le métal le plus réducteur?

2° On relie les deux demi-piles l'une à l'autre. Quelle est l'électrode positive de la nouvelle pile obtenue? quelle est la f.e.m.? Donner l'équation de la réaction traduisant le bilan de fonctionnement de cette pile.

**11-** Les piles constituées par l'association des deux couples  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  d'une part, et par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  d'autre part, ont respectivement des f.e.m. de 0,90 V et 1,56 V.

Dans les deux cas l'électrode d'argent est la borne positive de la pile.

1° le potentiel normal de l'argent étant  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V}$

Donner celui de plomb et du zinc.

2° Classer ces métaux par pouvoir réducteur croissant.

3° Calculer la f.e.m. de la pile obtenue en associant les deux couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ .

Quel en est le pôle positif?

**12-** Les équations des réactions qui se produisent aux électrodes d'une pile sont:

$$\begin{array}{l} \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^- \\ \text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} \end{array}$$

1° Quel est le métal qui constitue la borne positive de la pile?

2° Quelle masse de plomb se sera déposée lorsque la perte de masse de l'électrode de chrome sera 1,56 g?

13- A l'aide d'un voltmètre on mesure la différence de potentiel  $V_{\text{Ni}} - V_{\text{Cu}}$  aux bornes d'une pile associant les couples  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

On trouve  $V_{\text{Ni}} - V_{\text{Cu}} = -0,6 \text{ V}$ .

1° Quel est le potentiel normal du couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ? ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$ .)

2° Si l'on plonge un fil de nickel dans une solution de nitrate de cuivre II, y aura-t-il réaction? Peut-on l'observer facilement (les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ont une couleur verte en solution)?

**14-** Une solution de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  de couleur verte est décoloré par le zinc. Le nickel métallique peut réagir sur une solution d'acide chlorhydrique avec dégagement de dihydrogène.

1° Quels sont les couples oxydoréducteurs mis en jeu?

Ces expériences permettent-elles de les classer qualitativement par pouvoir réducteur croissant?

2° si l'on réalise une pile par association des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ , quelle électrode trouvera-t-on à la borne positive?

3° Quelle serait la variation de masse de l'électrode en nickel au bout de 2 h de fonctionnement, la pile débitant un courant constant de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ A}$ ?

S'agit-il d'une augmentation ou d'une diminution de masse?

4° A quel couple oxydoréducteur peut-on associer le couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  pour que l'électrode en nickel soit la borne positive de la pile formée?

*On donne :  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ ,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .*

**15-** Une demi-pile est constituée par une lame de chrome plongeant dans une solution de nitrate de chrome  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  de concentration  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  contenue dans un bécher.

Une autre demi-pile est constituée par une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . L'association des deux demi-piles est faite par un pont ionique.

On relie les électrodes par un circuit électrique simple comportant un interrupteur et une résistance.

1° Quels sont les couples étudiés?

2° Lorsqu'on ferme l'interrupteur, à quelle électrode (chrome ou argent) se produit-il une oxydation?

3° Quelle est la borne positive de la pile?

4° dans quel sens circulent les électrons dans le circuit extérieur?

5° Lorsqu'une mole d'électrons aura traversé une section de conducteur du circuit, quelle sera la variation de masse de chaque électrode ? Indiquer s'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution de masse.

**16-** Une pile est constituée par l'association de deux demi-piles contenant les couples  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Les concentrations molaires des composés ioniques utilisés sont  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Le potentiel normal du couple  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  est  $\varepsilon_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,28 \text{ V}$ . Les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont roses en solution.

1° Quel est le métal constituant la borne négative de la pile?

2° Quelle est la f.e.m. de la pile?

3° la demi-pile correspondant au couple  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  contient  $80 \text{ cm}^3$  de solution. Quelle est l'augmentation de masse de l'électrode de cobalt lorsque la solution est décolorée? (On suppose alors qu'elle ne contient plus d'ions  $\text{Co}^{2+}$ .)

4° Quelle doit être la masse minimale de l'électrode de zinc pour que cette électrode ne limite pas le fonctionnement de la pile?