

TD : Oxydoréduction

1 Applications directes du cours

App1 : Nombre d'oxydation

Toutes les questions sont indépendantes les unes des autres.

- Le chrome Cr a pour numéro atomique $Z = 24$, et il est moins électronégatif que l'oxygène. Quels sont les n.o. extrêmes de l'élément chrome ?
Donner le n.o. du chrome au sein des espèces $\text{Cr}(s)$, Cr^{2+} et Cr^{3+} .
Déterminer le n.o. du chrome dans les espèces CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- Le soufre S est situé juste en dessous de l'oxygène dans le tableau périodique.
Déterminer le n.o. du soufre dans les espèces chimiques SO_2 , SO_4^{2-} , SO_3 .
Calculer par la même méthode le n.o. du soufre dans $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.
- On considère les espèces O_2 , H_2O_2 et H_2O .
Donner le n.o. de l'élément oxygène dans chaque espèce.
Quels sont les couples redox envisageables entre les différentes espèces ?

App2 : Demi-équations redox et potentiel de Nernst

Écrire les demi équations électroniques pour les couples suivants en solution et en déduire les formules de Nernst correspondantes :

- | | | |
|--|---|---|
| a. $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ | d. $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ | g. $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}/\text{SO}_{2(\text{g})}$ |
| b. $\text{ClO}_{4(\text{aq})}^-/\text{HClO}_{(\text{aq})}$ | e. $\text{BrO}_{3(\text{aq})}^-/\text{Br}_{2(\text{aq})}$ | h. $\text{PtCl}_{4(\text{aq})}^{2-}/\text{Pt}_{(\text{s})}$ |
| c. $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}$ | f. $\text{PbSO}_{4(\text{s})}/\text{Pb}_{(\text{s})}$ | i. $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ |

App3 : Médiatisation du fer II

Le fer présente deux ions stables en milieu acide, l'ion ferreux Fe^{2+} et l'ion ferrique Fe^{3+} . Les tables nous donnent les valeurs des potentiels standard (à $\text{pH}=0$) : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(s)) = -0,440 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(s)) = -0,0370 \text{ V}$.

- Calculer le potentiel standard $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.
- Tracer le diagramme de prédominance ou d'existence du fer et de ses ions en milieu acide pour une concentration de tracé de $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Décrire l'état final (sans aucun calcul) si l'on dépose une plaque de fer dans une solution de chlorure ferrique à $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ à pH nul.

App4 : Dismutation du cuivre I

On donne les potentiels standards des couples rédox du cuivre Couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}(s)$: $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$
Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

- Pour les deux couples précédents, écrire la demi-équation électronique et écrire la formule de Nernst pour ces différents couples.
- En déduire les diagrammes de prédominance des deux couples pour une concentration de tracé $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
- Justifier le fait que l'ion cuivreux n'est pas stable en solution. Écrire l'équation bilan de sa dismutation et sa constante d'équilibre.
- Calculer $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s))$.

App5 : Étude de la pile Daniell

Considérons différentes piles Daniell (introduite en cours). Un voltmètre (d'impédance $1\text{M}\Omega$) relié à cette pile nous permet de déterminer la différence de potentiel entre les deux demi-piles.

$[\text{Zn}^{2+}]$ (mol/L)	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol/L)	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ (V)				
$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ (V)				
f.e.m. théorique (V)				
f.e.m. expérimentale (V)	1,16	1,11	1,09	1,04

1. Écrire le potentiel de chacun des demi-piles.
2. On branche désormais cette pile sur une résistance, l'existence d'une différence de potentiel entraîne un courant non nul : on dit que la pile débite. Écrire la différence de potentiel associée à la pile Daniell.

Dans la suite on considèrera la pile Daniell constituée d'une demi-pile Zn^{2+}/Zn (plaque de zinc plongé dans 50mL de solution de concentration $5,00 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$) et d'une demi-pile Cu^{2+}/Cu (plaque de cuivre plongé dans 50mL de solution de concentration $5,00 \cdot 10^{-1}\text{mol/L}$).

3. Déterminer les concentrations des solutions de chacune des demi-piles à l'équilibre.
 4. Dédire de la question précédente le nombre d'électrons ayant circulé durant la décharge de la pile.
- Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$

2 Exercices

EX1 : Éthylotest



Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang.

alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orangés de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

Données :

- Potentiels standard : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $E_1^\circ = 1,33\text{V}$ et couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $E_2^\circ = 0,16\text{V}$.
 - Masses molaires atomiques : $M_H = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_K = 39\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{Cr} = 52\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
1. Écrire l'équation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
 2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
 3. Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,50g d'alcool par litre de sang.
 4. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des 0,50g d'alcool par litre de sang.

EX2 : Stabilisation du cuivre II par précipitation

Données :

- Couple Cu^+/Cu : $E_1^\circ = 0,52\text{V}$
 - Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16\text{V}$
 - Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure le précipité $\text{CuI}(s)$ de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$
1. Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra 1mol/L comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

- Écrire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de K_s et E_1° , et de même E_4° en fonction de K_s et E_2°

EX3 : Détermination d'un produit de solubilité à partir de la mesure d'une f.e.m.

Dans un bécher contenant une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on plonge une électrode d'argent et une électrode de référence au sulfate mercureux notée SM. Après ajout d'une goutte de nitrate d'argent, qui ne modifie pas le volume de la solution initiale, le chlorure d'argent précipite et la force électromotrice mesurée ($e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ref}}$) vaut $0,33 \text{ V}$. Déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}(s)$.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$ $E_{\text{ref}} = 0,65 \text{ V}$

EX4 : Pile à combustible

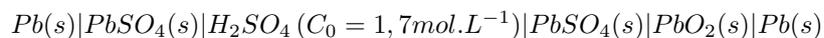
Les ressources énergétiques ont été largement axées, dans les décennies passées, sur l'utilisation des composés carbonés fossiles (char- bon, pétrole, gaz...) avec des inconvénients majeurs : épuisement des réserves naturelles en combustibles fossiles et pollution notamment. Nous nous intéressons ici à la pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène en tant que comburants, et qui présente donc des avantages écologiques.

- Considérons une "demi-pile à hydrogène" à la température $T = 298 \text{ K}$. Écrire la demi-équation électronique associée puis l'expression de son potentiel E_1 .
- Considérons une "demi-pile à oxygène" à la température $T = 298 \text{ K}$. Écrire la demi-équation électronique associée puis l'expression de son potentiel E_2 .
- La pile globale est formée par l'association de ces deux demi-piles. Écrire l'équation de la transformation globale qui se produit dans cette pile, puis exprimer sa f.e.m. e en fonction des potentiels standard, et des pressions partiels $P(\text{O}_2)$ et $P(\text{H}_2)$. Calculer e pour $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1,0 \text{ bar}$.

Données : $E^\circ_{\text{irc}}(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{irc}}(\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}) = 1,12 \text{ V}$; constante d'équilibre de la synthèse de l'eau à partir d'ion hydrogène et oxygène $K = 10^{7,4}$.

EX5 : Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb, plus couramment appelé batterie, est utilisé dans les automobiles comme source d'énergie électrique. Lorsque l'automobile a besoin d'électricité, l'accumulateur fonctionne comme une pile ordinaire. Puis, il se recharge grâce à l'énergie cinétique de l'automobile. C'est le fonctionnement en pile que nous allons étudier. On peut symboliser l'accumulateur au plomb par le schéma suivant :



On considérera l'acide sulfurique comme un diacide fort.

- En appliquant le formule de Nernst au couple Pb^{2+}/Pb , exprimer le potentiel E_1 de l'électrode de gauche, en déduire sa valeur numérique.
- Étude de l'électrode de droite : le plomb n'est pour cette électrode qu'un conducteur électrique. Le couple à considérer est $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$. Exprimer alors le potentiel E_2 de l'électrode et le calculer.
- En déduire la polarité de la pile et calculer alors la différence de potentiel à ses bornes. En déduire le nombre de piles identiques à monter en série pour obtenir une tension de 12 V .

Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,46 \text{ V}$; $pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,0$

EX6 : Détermination de la composition d'un mélange à l'équilibre

- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}$ sachant que $E(\text{MnO}_4/\text{MnO}_2(s)) = 1,7 \text{ V}$ et $E(\text{MnO}_2(s)/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.

2. On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à $\text{pH} = 0$.
3. On plonge un fil d'argent dans une solution de sulfate de fer (III) à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de formule $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Quelle est la composition finale du système ?

Données : $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g/mol}$, $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}(s)) = 0,80 \text{ V}$