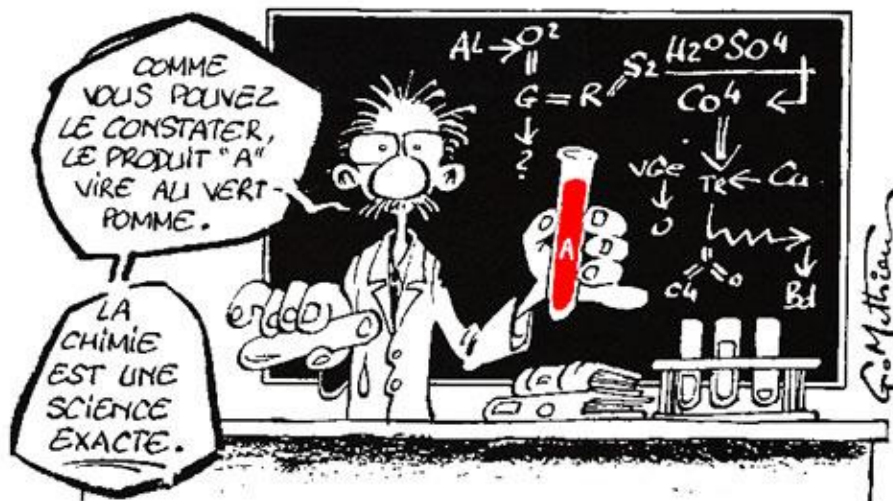


TD Réactions d'oxydo-réduction



Utiliser le tableau des potentiels standard donné en cours pour les données nécessaires à la résolution des exercices.
Exercices en auto-correction : 1 à 4

Exercice 1 : Demi-équations électroniques

Pour chaque couple rédox suivant, établir la demi-équation :

- 1°) $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$
- 2°) $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
- 3°) $\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 4°) $\text{NO}_3^- / \text{N}_2(\text{g})$ et $\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{g})$
- 5°) $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et $\text{HClO} / \text{Cl}_2(\text{g})$
- 6°) $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$
- 7°) $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_2$ et $\text{S}(\text{s}) / \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$
- 8°) $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}^{2+}$

Exercice 2 : Réactions d'oxydo-réduction

Equilibrer les réactions d'oxydo-réduction engageant les couples suivants :

- 1°) $\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{g})$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{s})$ où le cuivre est oxydé par les ions nitrate.
- 2°) $\text{BrO}_3^- / \text{BrO}^-$ et $\text{IO}_3^- / \text{I}_2(\text{s})$ où le diiode est oxydé par les ions bromate
- 3°) $\text{OsO}_4 / \text{OsO}_2$ et $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3$ où le tétraoxyde d'osmium oxyde l'acide orthoarsénieux H_3AsO_3 .

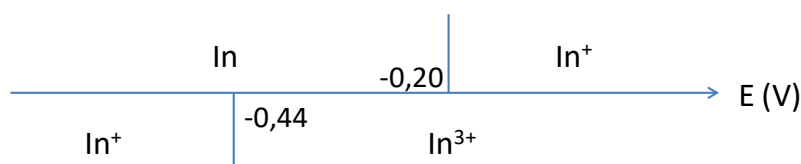
Exercice 3 : Réactions d'oxydo-réduction et constante de réaction

Equilibrer les réactions d'oxydo-réduction suivantes et déterminer l'expression puis la valeur de la constante de réaction associée en cherchant les potentiels standards sur le net :

- 1°) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$
- 2°) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$
- 3°) $\text{NO}_3^- + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+}$

Exercice 4 : L'indium et ses ions

On donne le tracé des domaines d'existence et de prédominance pour les espèces In^{3+} , In^+ et $\text{In}(\text{s})$.



Que peut-on en déduire ? Ecrire la réaction pouvant avoir lieu et calculer sa constante. Comment nomme-t-on cette réaction ?

Couple	$\text{In}^{3+} / \text{In}^+$	In^+ / In	$\text{In}^{3+} / \text{In}$
E° (V)	-0,44	-0,14	-0,34

Exercice 5 (en allant chercher les potentiels standards dans des tables)

Observe-t-on une réaction, et si oui laquelle,

1°) si l'on plonge :

- Une lame de fer dans une solution de chlorure de zinc $ZnCl_2$?
- Une lame de cuivre dans une solution de chlorure de potassium KCl ?
- Une lame de cadmium dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$?
- Une lame d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$?

2°) si l'on met en présence :

- Du dibrome Br_2 et une solution d'iodure de potassium KI ?
- Une solution de chlorure de fer (III) $FeCl_3$ et une solution de chlorure d'étain (II) $SnCl_2$?
- Du dichlore Cl_2 et du fer ?

Exercice 6

Dans un bécher sont introduits une solution de nitrate de fer (III) de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'argent métallique en excès.

1°) Ecrire la réaction chimique se déroulant dans le bécher.

2°) Calculer sa constante de réaction.

3°) Déterminer l'état final du système. Commenter.

Exercice 7

On considère la pile schématisée par :



Les deux compartiments ont le même volume $V = 1,0 \text{ L}$.

1°) Déterminer les pôles de la pile, l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement et la constante de réaction associée.

2°) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

3°) Calculer la quantité totale d'électricité qui a parcouru le circuit.

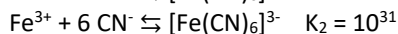
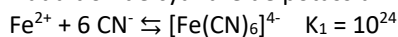
4°) Dans l'hypothèse où la pile fournit une intensité $I = 5,0 \text{ A}$ constante pendant toute la durée τ de fonctionnement, en déduire la valeur de τ .

Données : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 8

L'influence des réactions de complexation sur le potentiel d'oxydo-réduction de solutions contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est parfois très importante.

L'addition de cyanure de potassium KCN à une solution du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} entraîne les équilibres :



1°) Ecrire la demi-équation électronique du couple oxydant-réducteur $Fe(III) / Fe(II)$ en l'absence et en présence de cyanure de potassium.

2°) Interpréter les deux expériences suivantes et calculer les constantes de réactions associées :



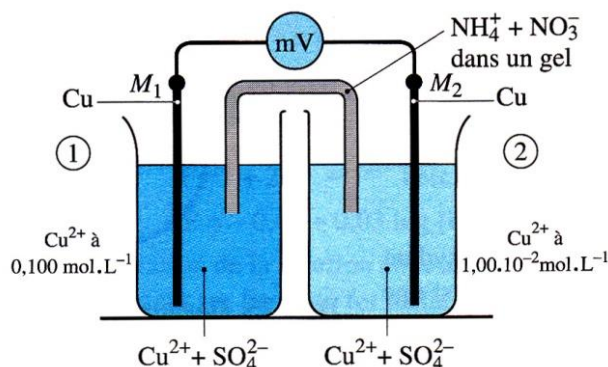
3°) Commenter qualitativement l'évolution du potentiel standard du couple $Fe(III) / Fe(II)$ avec la complexation.

Couple	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$	$I_2(s) / I^-$	$Ag^+ / Ag(s)$	$AgCl(s) / Ag(s)$
$E^\circ (V)$	0,77	0,36	0,62	0,80	0,22

Réaction de précipitation de l'ion argent : $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) \quad K_3 = 10^{9,8}$.

Exercice 9 : Pile de concentration

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre, l'une à $C_1 = 0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile n°1) et l'autre à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile n°2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des deux demi-piles.



1°) Par un raisonnement qualitatif, déterminer :

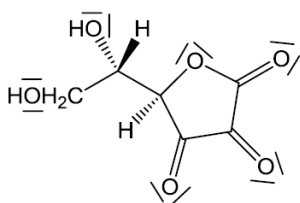
- Les équations des réactions se déroulant dans chaque demi-pile
- L'équation globale de fonctionnement de la pile
- Les pôles de la pile.

2°) Déterminer les concentrations finales dans chaque compartiment lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité ayant traversé le circuit.

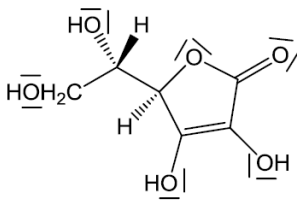
3°) Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont.

Exercice 10 : Réaction en milieu tamponné

On s'intéresse au couple rédox (ou vitamine C) :



acide déshydroascorbique (DHA)



acide L-ascorbique (ASC)

A pH = 0, les potentiels standards des couples DHA/ASC et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sont respectivement : $E^{\circ}_1 = 0,39\text{V}$ et $E^{\circ}_2 = 0,77\text{V}$.

1. Écrire à pH = 0, la demi-équation redox associée au couple DHA/ASC.

Dans le milieu réactionnel tamponné à pH = 0, les concentrations introduites dans un système fermé sont :

$$[\text{DHA}]_i = 0 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{ASC}]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_i = 0 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}]_i = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2. Déterminer les concentrations à l'équilibre.

Exercice 11 : Oxydoréduction pour une permanente

Les thiols RSH et les thiolates RS^- peuvent être facilement oxydés en disulfure RS-SR. En milieu biologique, l'oxydation de la fonction thiol de la cystéine conduit le plus souvent à la formation d'un « pont disulfure », très important par exemple pour la structure spatiale des protéines.

De même, la chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient 15% de cystéine et de forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine du cheveu entre elles.

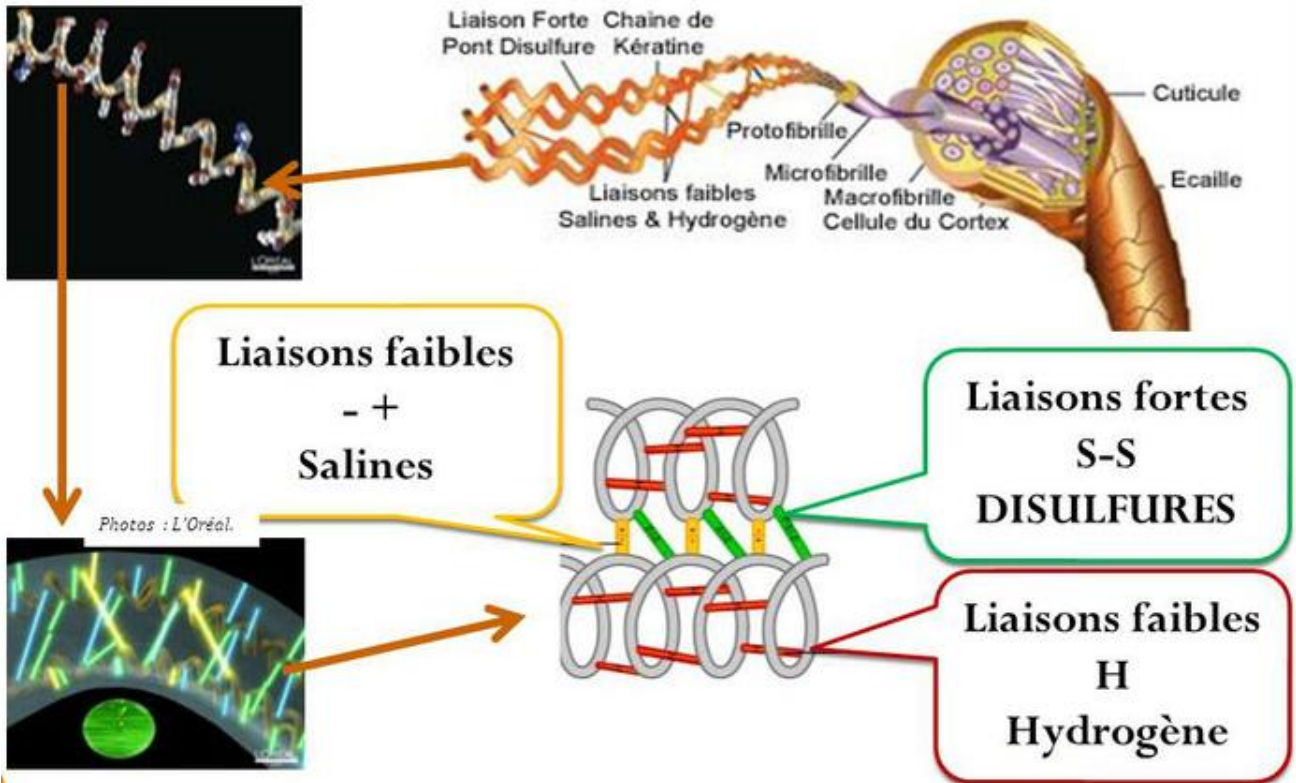
Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés rédox de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine. L'action des solutions liquides commerciales pour permanentes à froid se déroule en deux étapes : une rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur sélectif (solution de thioglycolate d'ammonium $\text{HS-CH}_2\text{-COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$) pour permettre une nouvelle mise en forme, suivie d'une oxydation par de l'eau oxygénée en milieu acide pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la déformation.

1. Écrire l'équation de la réaction supposée totale et en milieu basique permettant de rompre les ponts disulfures de la cystine du cheveu. On simplifiera l'écriture de la cystéine par Cys-SH et celle de la cystine par Cys-S-S-Cys .

2. Écrire l'équation de la réaction permettant d'imprimer aux cheveux des formes permanentes et calculer la constante d'équilibre correspondante à 298 K. Conclure.

La solution oxydante contient du peroxyde d'hydrogène, à un pourcentage massique de 9,0 % ; on assimilera la masse volumique de la solution oxydante à celle de l'eau.

3. Calculer le nombre de ponts disulfures créés lors de la mise en forme des cheveux permanentés en utilisant un volume de solution $V = 50 \text{ mL}$.



Données : Structure du cheveu ci-dessus (les liaisons Hydrogènes et ioniques seront vues plus tard dans l'année).

Couple $\text{Cys-S-S-Cys(aq)} / \text{Cys-SH(aq)}$: $E^\circ_1 = 0,20 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$.

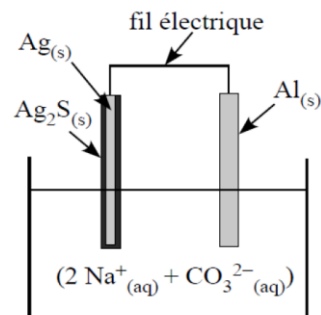
Couple $\text{OOCCH}_2\text{C-S-S-CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) / \text{HS-CH}_2\text{COO}^-(\text{aq})$ E°_2 non utile ici.

Couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O(l)}$: $E^\circ_3 = 1,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$.

$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 12 : Comment nettoyer des couverts en argent ?

Sous l'action combinée du dioxygène et du sulfure d'hydrogène présents dans l'air, les couverts en argent se recouvrent d'un dépôt noir de sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ composé ionique contenant des ions sulfure S^{2-} . Il est possible de les débarrasser de ce dépôt en réalisant une pile modélisée ci-dessous. Pour cela, on plonge une cuillère en argent noircie dans une bassine en aluminium remplie d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 .



1. Écrire les demi-équations électroniques se déroulant à chaque électrode. On précisera le nom de chaque électrode et leur polarité. Écrire l'équation de réaction d'oxydo-réduction se déroulant dans la bassine.
2. Compléter le schéma de la pile en indiquant le déplacement des porteurs de charge et la polarité des électrodes.
3. Justifier le fait qu'un pont salin n'est pas nécessaire pour le fonctionnement de cette pile.

Données : potentiel rédox standard :

$$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) = - 0,69 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(aq)} / \text{Al}_{(s)}) = - 1,67 \text{ V}$$