

**- Equilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse -**

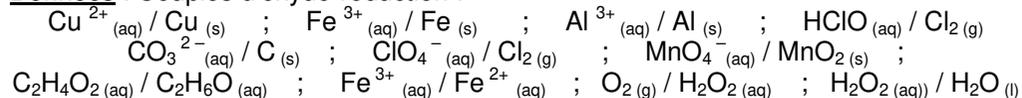
Donnée pour l'ensemble du TD : le Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

**• EXERCICE 00 : Equilibrer une équation en milieu acide**

Ecrire en milieu acide l'équation de la réaction se produisant entre :

- les ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et le fer  $\text{Fe}_{(\text{s})}$  ;
- l'aluminium  $\text{Al}_{(\text{s})}$  et l'acide hypochloreux  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$  ;
- le carbone  $\text{C}_{(\text{s})}$  et l'ion perchlorate  $\text{ClO}_4^{-}_{(\text{aq})}$  ;
- l'éthanol et les ions permanganate  $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}$  ;
- les ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  ;

Données : Couples d'oxydo-réduction :

**• EXERCICE 01 : Equilibrer une équation en milieu basique****Point méthode :**

Dans le cas de couples oxydant-réducteur évoluant en milieu basique, il est nécessaire d'équilibrer l'équation d'oxydoréduction en faisant intervenir des ions hydroxyde  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$  et non plus des ions  $\text{H}^{+}$ .

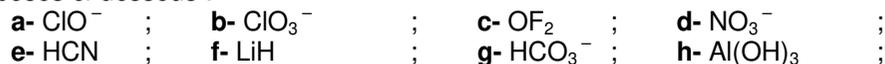
Après avoir équilibré l'équation d'oxydoréduction en milieu acide, on fait donc disparaître les ions  $\text{H}^{+}$  en rajoutant autant d'ions  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$  que d'ions  $\text{H}^{+}$  présents (on rajoute évidemment la même quantité d'ions  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$  aux réactifs et aux produits, sans quoi l'équation n'est plus équilibrée). Les ions  $\text{H}^{+}$  disparaissent alors en considérant que  $\text{H}^{+} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$  forment une molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

Equilibrer les équations chimiques des réactions d'oxydoréduction suivantes se produisant en milieu basique :

- $\text{BrO}_3^{-}$  réagissant sur  $\text{NO}_2^{-}$  (couples  $\text{BrO}_3^{-} / \text{Br}_2$  et  $\text{NO}_3^{-} / \text{NO}_2^{-}$ ) ;
- Médiamutation de l'élément manganèse (couples  $\text{MnO}_4^{-} / \text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$ ).

**• EXERCICE 02 : Nombres d'oxydation**

1) Déterminer les nombres d'oxydation de tous les éléments chimiques constitutifs des composés ci-dessous :



i-  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (enchaînement  $\text{O}_3\text{SSSSO}_3$ )

2) Quels sont les nombres d'oxydation extrêmes de l'élément soufre ? En déduire si le trioxyde de soufre  $\text{SO}_3$  peut être oxydé et s'il peut être réduit ?

**• EXERCICE 03 : Pile chrome/argent**

On dispose d'un fil d'argent de masse  $m_1 = 8,64 \text{ g}$ , d'une plaque de chrome de masse  $m_2 = 12,551 \text{ g}$ , d'un volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  de solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_1 = 6,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure de chrome (III) ( $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ ,  $3 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

1) Dessiner le schéma d'une pile réalisable à l'aide du matériel proposé et d'éventuels éléments supplémentaires.

On constate que si on branche un conducteur ohmique entre le fil d'argent et la plaque de chrome, un courant électrique d'intensité  $I$  constante circule d'une électrode à l'autre. On coupe le circuit au bout d'une durée  $\Delta t = 10$  minutes puis on analyse le contenu des solutions : on constate alors que la concentration molaire des ions  $\text{Cr}^{3+}$  vaut désormais  $C_2' = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2) Déduire de ces observations l'équation de la réaction de pile, l'électrode qui joue le rôle de cathode, d'anode, le sens de parcours des différents porteurs de charges dans le dispositif.

3) Donner l'écriture conventionnelle de la pile sous la forme :  $(-)\dots||\dots|(+)$

4) Que vaut la quantité de matière d'ions  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  qui s'est formée pendant l'étude ?

5) En déduire la quantité de matière d'électrons échangée, de  $\text{Cr}_{(\text{s})}$  consommée, de  $\text{Ag}_{(\text{s})}$  formée et de  $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$  consommée pendant la durée de l'étude.

6) En déduire la masse finale  $m_1'$  de l'électrode d'argent, la masse finale  $m_2'$  de l'électrode de chrome et la concentration molaire finale  $C_1'$  en ions argent.

7) Que vaut l'intensité  $I$  du courant électrique ayant circulé dans le conducteur ohmique pendant l'étude ?

8) Cette réaction étant totale, au bout de combien de temps la pile serait-elle « morte » si on suppose que l'intensité  $I$  du courant électrique est constante jusqu'à la fin ?

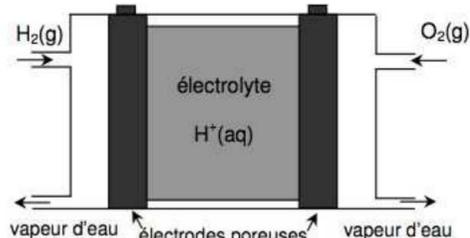
**• EXERCICE 04 : La pile à combustible à hydrogène**

Convertisseur d'énergie non polluant, la pile à hydrogène serait le générateur idéal des voitures à moteur électrique mais le coût de fabrication élevé (les électrodes contiennent du platine qui joue le rôle de catalyseur) et la difficulté de stocker le dihydrogène ont longtemps été un frein à son développement. Une cellule de pile à hydrogène est constituée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte acide dans le cas présent. Le schéma de principe de celle-ci est représenté ci-contre :

à l'une des électrodes, le dihydrogène est transformé en vapeur d'eau alors qu'à l'autre électrode, c'est le dioxygène qui est transformé en vapeur d'eau.

Une voiture munie d'un moteur électrique alimenté par une pile à hydrogène consomme  $m_0 = 2,50$  kg de dihydrogène pour parcourir la distance  $d = 500$  km en  $\Delta t = 6$  h 40 min.

**Données :**  $M_H = 1,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M_O = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $R = 8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.



1) Ecrire l'équation de pile de cette pile à combustible. Quelle électrode est la borne positive de cette pile ? la borne négative ?

2) Exprimer l'intensité  $I$  du courant électrique (supposée constante) débitée par cette pile pendant toute la durée du trajet en fonction de  $m_0$ ,  $F$ ,  $\Delta t$  et  $M_H$ . Faire l'application numérique.

**Remarque :** l'intensité calculée, très grande, ne correspond pas à la réalité car, dans une voiture, plusieurs éléments de pile sont montés en série).

3) Le dioxygène nécessaire au fonctionnement de cette pile est prélevé dans l'air à une température  $T_{air} = 20$  °C et à une pression  $P_{atm} = 1,0$  bar. Exprimer le volume d'air  $V_{air}$  nécessaire pour le fonctionnement de cette pile pendant toute la durée du trajet en fonction de  $m_0$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $M_H$ ,  $P_{atm}$  et  $T_{air}$ . Faire l'application numérique.

### • EXERCICE 05 : Les piles salines

Les piles salines cylindriques sont constituées de deux compartiments (voir ci-contre) :

- un 1<sup>er</sup> compartiment constitué de la coque de la pile (en zinc), au contact d'un électrolyte gélifié ;
- un 2<sup>ème</sup> compartiment constitué d'une tige en carbone (graphite) qui est en contact avec du dioxyde de manganèse  $MnO_2$  (s). Le graphite ne participe pas aux réactions.

Les couples rédox mis en jeu dans ce dispositif sont les couples  $Zn^{2+}$  (aq) /  $Zn$  (s) et  $MnO_2$  (s) /  $MnO(OH)$  (s)

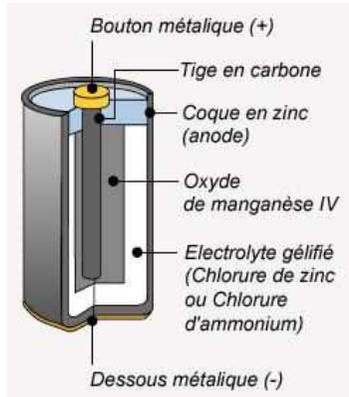
**Données :**  $M_H = 1,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M_O = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup> ;  
 $M_{Mn} = 54,9$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M_{Zn} = 65,4$  g.mol<sup>-1</sup> ;  
 $E_1^\circ$  ( $MnO_2$  (s) /  $MnO_2H$  (s)) = 1,16 V ;  $E_2^\circ$  ( $Zn^{2+}$  (aq) /  $Zn$  (s)) = - 0,76 V ;

1) Le schéma de la pile ci-contre mentionne le nombre (IV) à côté de l'oxyde de manganèse. Que représente ce nombre ? Justifier sa valeur.

2) Ecrire l'équation de pile associée au fonctionnement de la pile saline.

3) La quantité d'électricité maximale débitée par la pile est égale à 30 A.h. A quelle grandeur physique correspond ce « 30 A.h » ? En déduire les masses initiales minimales de Zn et de  $MnO_2$  nécessaires pour le fonctionnement de la pile.

4) Avant toute utilisation de la pile, l'électrolyte contient des ions zinc à une concentration de 32 mol.L<sup>-1</sup> et son pH vaut 4,0. En déduire la fem de la pile.



### • EXERCICE 06 : Pile de concentration

Une pile est formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, l'une plongeant dans un volume  $V_1 = 50$  mL à la concentration  $C_1 = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup> (demi-pile 1), l'autre dans un volume  $V_2 = 100$  mL à la concentration  $C_2 = 0,0100$  mol.L<sup>-1</sup> (demi-pile 2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifié assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chaque demi-pile.

**Données :**  $E^\circ$  ( $Cu^{2+}/Cu$ ) = 0,34 V ; le faraday  $F = 96500$  C.mol<sup>-1</sup> ;

1) Faire un schéma de cette pile puis déterminer sa polarité, les équations des réactions se déroulant dans chaque demi-pile et la réaction de pile.

2) Que vaut la fem de cette pile au début de son fonctionnement ?

3) On rappelle que l'état d'équilibre est caractérisé par l'égalité des potentiels des deux demi-piles. En déduire que l'avancement final de la réaction vaut  $\xi_F = 3,0$  mmol.

4) En déduire les concentrations finales en ions cuivre dans chaque béccher lorsque la pile cesse de débiter ainsi que le potentiel de chaque couple à l'équilibre.

5) Quelle est la capacité d'une telle pile.

### • EXERCICE 07 : Etat final d'un système

**Données :** Potentiels standards d'oxydo-réduction

$E_1^\circ$  ( $Co^{2+}/Co$ ) = - 0,28 V ;  $E_2^\circ$  ( $Ni^{2+}/Ni$ ) = - 0,25 V ;  $E_3^\circ$  ( $As^{3+}/As$ ) = 0,30 V ;

Une solution aqueuse initialement constituée d'ions  $As^{3+}$  et  $Ni^{2+}$  tous les deux à la concentration molaire  $C = 0,010$  mol.L<sup>-1</sup> est mélangée à de la poudre de nickel et d'arsenic. On envisage la réaction :  $2 As^{3+}$  (aq) +  $3 Ni$  (s)  $\rightleftharpoons$   $2 As$  (s) +  $3 Ni^{2+}$  (aq).

1) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer la concentration molaire des ions  $As^{3+}$  et  $Ni^{2+}$  dans l'état final (on supposera les solides en excès).

Une solution aqueuse initialement constituée d'ions  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  tous les deux à la concentration molaire  $C = 0,010$  mol.L<sup>-1</sup> est mélangée à de la poudre de cobalt et de nickel. On envisage la réaction :  $Co^{2+}$  (aq) +  $Ni$  (s)  $\rightleftharpoons$   $Co$  (s) +  $Ni^{2+}$  (aq).

2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction puis déterminer la concentration molaire des ions  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  dans l'état final (on supposera les solides en excès).

3) Donner deux méthodes pour justifier le sens d'évolution de cette réaction.

### • EXERCICE 08 : Potentiel standard apparent

**Données :**  $E_1^\circ$  ( $MnO_4^- / Mn^{2+}$ ) = 1,55 V ;  $E_2^\circ$  ( $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ ) = 0,77 V ;

Le titrage des ions  $Fe(II)$  par les ions permanganate nécessite des conditions de pH particulières pour être réalisé. Pour simplifier, on considère que le titrage n'est envisageable que si  $E_1^{o*} - E_2^{o*} > 0,30$  V où  $E_1^{o*}$  et  $E_2^{o*}$  représentent les potentiels standards apparents des couples  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .

En déduire dans quel intervalle de pH le titrage sera envisageable.

## • EXERCICE 09 : Titrages faisant intervenir le diiode

### A – Titration directe du diiode par le thiosulfate

La Bétadine® est un antiseptique à base de diiode utilisé pour lutter contre la multiplication des bactéries. La Bétadine® peut être considérée comme une solution aqueuse de diiode dont la concentration molaire est  $C_1 = 0,130 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On souhaite doser  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de cette solution par du thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration molaire en soluté apporté  $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . On précise que le diiode est la seule espèce colorée.

**Données :**  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  :  $E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  :  $E_2^\circ = 0,09 \text{ V}$

- 1) Écrire l'équation de titrage en justifiant sa faisabilité.
- 2) Expliquer comment repérer l'équivalence.
- 3) Que volume de réactif titrant sera versé pour atteindre l'équivalence ? Commenter le résultat obtenu et proposer un changement de protocole.

### B – Titration indirecte de l'eau de Javel

Soit **A** une espèce chimique dont on cherche à déterminer la quantité dans un échantillon donné. Pour cela, on peut réaliser deux types de titrages :

- un titrage DIRECT : ce type de titrage ne met en jeu qu'une seule réaction chimique ; celle-ci fait réagir le composé **A** avec un réactif **B** (réactif titrant) jusqu'à atteindre l'équivalence ;

- un titrage INDIRECT (ou titrage EN RETOUR) : ce type de titrage met en jeu au moins deux réactions ; la première réaction consiste à détruire totalement le composé **A** en le faisant réagir avec un excès d'un réactif **B** ; la deuxième réaction consiste à doser, soit un des produits formés lors de la première réaction (titrage INDIRECT), soit l'excès de réactif **B** n'ayant pas réagi par la première réaction (titrage EN RETOUR). Dans les 2 cas, on peut ensuite remonter à la quantité d'espèce **A** initialement détruite.

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Cette solution basique est composée d'hypochlorite de sodium pur ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ ) en solution aqueuse avec du chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) résiduel du procédé de fabrication.

Un échantillon de volume  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  d'un berlingot d'eau de Javel (de concentration molaire  $C_0$  en ions hypochlorite) est dilué d'un facteur 10 pour obtenir une solution  $S_1$  (de concentration molaire  $C_1$  en ions hypochlorite). On en prélève un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  que l'on fait réagir avec un excès d'ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ . On dose ensuite le diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  formé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  : le volume à l'équivalence est  $V_{2E} = 8,00 \text{ mL}$ .

**Données :**  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  :  $E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  :  $E_2^\circ = 0,09 \text{ V}$  ;  $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$  :  $E_3^\circ = 0,81 \text{ V}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

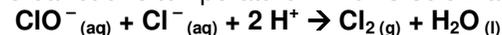
1) Écrire l'équation des deux réactions mises en jeu et calculer leur constante d'équilibre.

2) Déterminer la quantité de matière  $n'$  de diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  formée lors de la 1<sup>ère</sup> réaction.

3) En déduire la quantité de matière  $n''$  d'ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  qui était présente dans le volume  $V_1$ .

4) En déduire que la concentration molaire  $C_0$  en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  dans un berlingot d'eau de Javel vaut  $C_0 = 0,160 \text{ mol.L}^{-1}$ .

5) En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel étudiée, définie comme étant le volume de dichlore gazeux (exprimé en L) produit par un litre d'eau de Javel sous une pression  $P = 1,013 \text{ bar}$  et une température  $T = 0^\circ \text{C}$  selon la réaction totale :



## • EXERCICE 10 : Titration en retour de l'alcool dans un vin

Le but de cet exercice est de déterminer le degré alcoolique d'un vin, c'est-à-dire le **volume d'éthanol présent dans 100 mL de vin**.

Pour cela, on prélève  $V_{\text{VIN}} = 10,0 \text{ mL}$  de vin auxquels on ajoute environ 50 mL d'eau. On distille ce mélange et on récupère le distillât obtenu dans une fiole jaugée de volume  $V_{\text{fiole}} = 100,0 \text{ mL}$ .

On complète alors cette fiole jaugée avec de l'eau distillée : on obtient ainsi une solution notée  $S_0$  qui contient tout l'éthanol présent dans le volume  $V_{\text{VIN}} = 10 \text{ mL}$  de vin étudié.

**Données :**

Masse volumique de l'éthanol :  $0,78 \text{ g.mL}^{-1}$   
Masse molaire de l'éthanol :  $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

- Acide éthanoïque / Éthanol  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
(incoloré) (incoloré)
- Ion dichromate / Ion chrome  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  /  $\text{Cr}^{3+}$   
(orange) (vert)
- Ion fer III / Ion fer II  
 $\text{Fe}^{3+}$  /  $\text{Fe}^{2+}$   
(rouille) (verdâtre)

### Première étape : Réaction entre l'éthanol et les ions dichromate

Dans un erlenmeyer, on mélange  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $S_2$ ,  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $C_1 = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes.

Lors de cette étape, l'éthanol est oxydé quantitativement (= totalement) en acide éthanoïque par les ions dichromate : on obtient alors une solution verdâtre appelée  $S'$ .

1) Écrire l'équation chimique de la réaction se produisant lors de cette étape. Justifier la couleur de la solution  $S'$ .

2) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

3) Montrer que la relation entre la quantité de matière  $n_0$  d'éthanol oxydé et la quantité de matière  $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}}$  d'ions dichromate restant après cette oxydation est :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 \cdot V_1 - \frac{2}{3} n_0.$$

### Deuxième étape : Titrage des ions dichromate restants

On dose les ions dichromate n'ayant pas réagi par la première réaction avec une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  à la concentration  $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume de solution titrante nécessaire pour atteindre l'équivalence est  $V_2 = 7,6 \text{ mL}$ .

4) Déterminer l'équation chimique de la réaction se produisant lors de cette dernière étape.

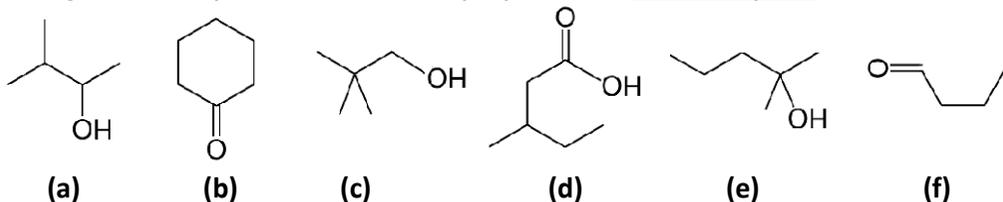
5) En déduire que :  $n_0 = \frac{3}{2} C_1 \cdot V_1 - \frac{1}{4} C_2 \cdot V_2$

6) Faire l'application numérique.

7) Déterminer le degré alcoolique du vin étudié en vous référant à la définition du début d'énoncé.

### **• EXERCICE 11 : Oxydo-réduction en chimie organique**

1) Dessiner la formule topologique des composés obtenus si on réalise une oxydation ménagée des composés ci-dessous en y rajoutant un excès d'oxydant.

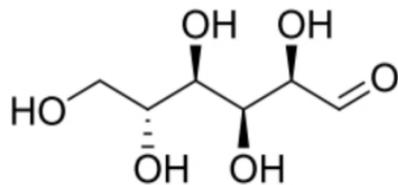


2) Quel alcool a été oxydé pour obtenir les composés (b), (d) et (f) ?

3) Le(s)quel(s) des composés (a), (b), (c), (d), (e) et (f) peu(ven)t être obtenu(s) par oxydation d'un aldéhyde ? Ecrire la formule de l'aldéhyde en question.

4) Le(s)quel(s) des composés (a), (b), (c), (d), (e) et (f) peu(ven)t être obtenu(s) par réduction d'un acide carboxylique (avec excès de réducteur) ? par réduction d'un aldéhyde ? par réduction d'une cétone ?

5) Donner la formule topologique du produit obtenu par oxydation ménagée de la forme ouverte du D-glucose (représentée ci-contre) réalisée avec un excès d'oxydant.



6) Donner la formule topologique du produit obtenu par réduction de la forme ouverte du D-glucose réalisée avec un excès de réducteur.