

- Equilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse -

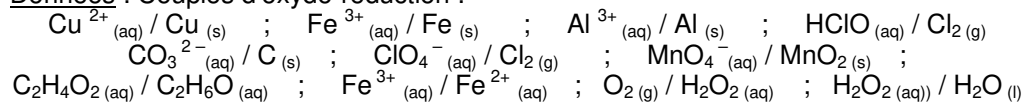
Donnée pour l'ensemble du TD : le Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

• EXERCICE 01 : Equilibrer une équation en milieu acide

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

- les ions Cu^{2+} (aq) et le fer Fe (s) ;
- l'aluminium Al (s) et l'acide hypochloreux HClO (aq) ;
- le carbone C (s) et l'ion perchlorate ClO_4^- (aq) ;
- l'éthanol et les ions permanganate MnO_4^- (aq) ;
- les ions Fe^{2+} (aq) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (aq) ;

Données : Couples d'oxydo-réduction :

**• EXERCICE 02 : 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 HO^- (aq) et non plus des ions H^+ .

Après avoir équilibré l'équation d'oxydoréduction en milieu acide, on fait donc disparaître les ions H^+ en rajoutant autant d'ions HO^- (aq) que d'ions H^+ présents (on rajoute évidemment la même quantité d'ions HO^- (aq) aux réactifs et aux produits, sans quoi l'équation n'est plus équilibrée). Les ions H^+ disparaissent alors en considérant que $\text{H}^+ + \text{HO}^-$ (aq) forment une molécule d'eau H_2O (l).

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

- BrO_3^- réagissant sur 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 03 : Nombres d'oxydation

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

- | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| a- ClO^- ; | b- ClO_3^- ; | c- OF_2 ; | d- NO_3^- ; |
| e- HCN ; | f- LiH ; | g- HCO_3^- ; | h- $\text{Al}(\text{OH})_3$; |
| i- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (enchaînement O_3SSSSO_3) | | | |

2) Quels sont les nombres d'oxydation extrêmes de l'élément soufre ? En déduire si le trioxyde de soufre SO_3 peut être oxydé et s'il peut être réduit ?

• EXERCICE 04 : 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 (Ag^+ (aq), NO_3^- (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) (Cr^{3+} (aq), 3Cl^- (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 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) Montrer qu'au bout de $\Delta t = 10$ minutes, l'avancement vaut $\xi = 1,50 \text{ mmol}$.

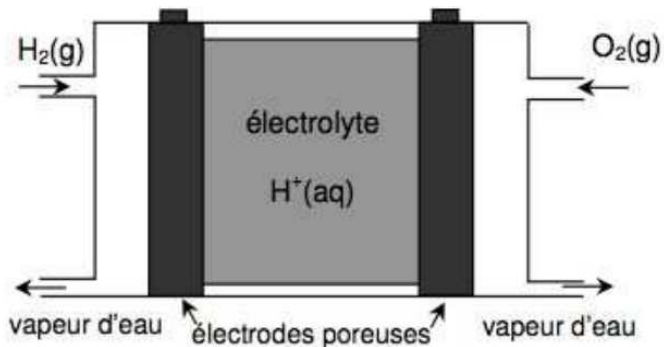
5) En déduire la masse finale m_1' de l'électrode d'argent, la masse finale m_2' de l'électrode de chrome et la concentration molaire finale C_1' en ions argent.

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

7) 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 05 : 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.



Le moteur électrique d'une voiture est muni d'une pile à hydrogène consommant $m_0 = 2,50$ kg de dihydrogène pour parcourir une distance $d = 500$ km en $\Delta t = 6$ h 40 min.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Masses molaires : $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25°C : $E^\circ_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$
 $E^\circ_2(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$

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 , Δt 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 $T_{\text{air}} = 20^\circ\text{C}$ et à une pression $P_{\text{atm}} = 1,0$ 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 06 : Comparaison de deux piles

L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement d'une pile réalisée au laboratoire et de comparer sa capacité électrique à celle d'une pile AA vendue dans le commerce

Données :

- Masses molaires : $M(\text{Cu}) = M_1 = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = M_2 = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25°C : $E^\circ_1(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = -1,66 \text{ V}$
 $E^\circ_2(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$

Pour réaliser la pile étudiée, on prépare une solution aqueuse de sulfate d'aluminium notée S, et une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) notée S', toutes les deux avec une concentration en soluté apporté $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le sulfate d'aluminium est un solide de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$.

1) Que valent les concentrations en quantité de matière des ions aluminium $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ et des ions sulfate $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ dans la solution S.

2) On réalise une pile avec $V = V' = 50,0$ mL de chacune des solutions S et S', ainsi qu'avec un fil d'aluminium de masse $m_1 = 19,2$ g et un fil de cuivre de masse $m_2 = 9,0$ g. Dessiner le schéma de cette pile.

3) Prévoir la polarité de cette pile (c'est-à-dire quelle sera sa borne positive et sa borne négative) ainsi que l'équation de fonctionnement de celle-ci.

4) Que vaut la force électromotrice de cette pile au début de son fonctionnement ?

5) Calculer la constante d'équilibre de cette pile. Conclure.

6) Déterminer la capacité électrique Q de cette pile.

7) Comparer cette capacité électrique à celle des piles « AA » vendues dans le commerce sur lesquelles il est mentionné 2800 m.Ah (milliampère.heure).

8) Quelle masse de cuivre se forme-t-il et quelle masse d'aluminium est consommée sur la durée totale de fonctionnement de la pile ?

EXERCICE 07 : Etat final d'un système

Données : Potentiels standards d'oxydo-réduction

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

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

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 $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ est mélangée à de la poudre de cobalt et de nickel. On envisage la réaction : $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$.

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 : $E_1^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,55 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

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 $E_1^{\circ*} - E_2^{\circ*} > 0,30 \text{ V}$ où $E_1^{\circ*}$ et $E_2^{\circ*}$ représentent les potentiels standards apparents des couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

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

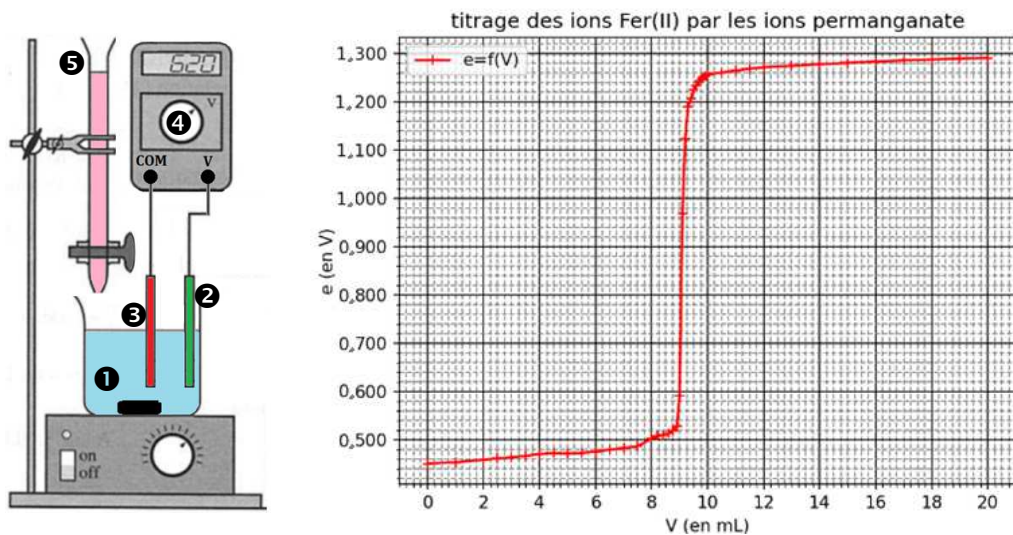
• EXERCICE 09 : Titration potentiométrique

La potentiométrie est une technique analytique consistant à mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans une solution à analyser : une électrode de référence et une électrode de platine. Le but de cet exercice est de mettre à profit cette technique pour déterminer la teneur en ions fer(II) dans une solution antimousse.

Etape 1 : on dilue 10 fois une solution commerciale S_0 d'antimousse dans laquelle la concentration en quantité de matière des ions fer(II) est notée C_0 : on obtient alors une solution S_1 dans laquelle la concentration en quantité de matière des ions fer(II) est notée C_1 .

Etape 2 : on introduit $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 dans un bécher ①. On y rajoute quelques gouttes d'acide sulfurique puis on introduit une électrode en platine ② et une électrode de référence au chlorure d'argent ③ reliées respectivement aux bornes V et COM d'un voltmètre ④. On dispose une burette graduée ⑤ contenant une solution aqueuse S_2 de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)}$, $MnO_4^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Etape 3 : On verse progressivement le contenu de la burette et on relève la différence de potentiel e indiquée par le voltmètre à chaque ajout. On obtient la courbe ci-dessous.



Potentiels standards à 25 °C : $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)} : E_1^\circ = 0,68 \text{ V}$

$MnO_4^- / Mn^{2+} : E_2^\circ = 1,51 \text{ V}$

Potentiel de l'électrode au chlorure d'argent à 25 °C : $E_{ref} = 0,20 \text{ V}$

Masse molaire du fer : $M(Fe) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

1) Ecrire l'équation chimique de la réaction support de ce titrage et calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

2) Pourquoi rajoute-t-on de l'acide sulfurique pour réaliser le titrage ?

3) De la même manière qu'un titrage pH-métrique, exploiter la courbe de titrage pour déterminer la valeur du volume équivalent V_E .

4) En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière C_0 .

5) Selon les recommandations, une solution antimousse doit avoir une concentration en masse en ions Fe^{2+} inférieure à 50 g.L^{-1} pour pouvoir être épandue sur les gazons. En déduire si la solution S_0 peut être épandue sur les gazons.

6) Exprimer la différence de potentiel « e » indiquée par le voltmètre en fonction du potentiel E_{ref} de l'électrode de référence et du potentiel E_{Pt} de l'électrode de platine.

7) E_{Pt} s'identifiant au potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , exprimer « e » à la demi-équivalence en fonction de $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ et de E_{ref} .

8) En déduire une méthode pour obtenir graphiquement la valeur de $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.

• EXERCICE 10 : Titration (voir TP Chimie 12)

L'acide ascorbique $C_6H_8O_6_{(aq)}$ et l'acide déshydroascorbique $C_6H_6O_6_{(aq)}$ forment un couple d'oxydo-réduction. On trouve par exemple l'acide ascorbique dans les agrumes. On souhaite déterminer la concentration molaire en acide ascorbique dans le jus de citron en réalisant un titrage indirect selon le protocole ci-dessous :

Etape A : On obtient $V_{jus} = 6,2$ mL de jus filtré à partir d'un seul citron. Ce jus est introduit dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 100,0$ mL que l'on complète avec de l'eau déminéralisée. On obtient la solution S_1 .

Etape B : On prélève un volume $V_1' = 20,0$ mL de solution S_1 que l'on introduit dans un erlenmeyer. On ajoute un volume $V_2 = 20,0$ mL de solution de diiode de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le diiode $I_{2(aq)}$ réagit alors avec l'acide ascorbique selon une réaction totale (1) : la couleur initiale brune du mélange réactionnel s'éclaircit peu à peu, mais ne disparaît pas.

Etape C : L'excès de diiode est titré par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2 Na^+_{(aq)}$, $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_3 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon. Il faut ajouter $V_3 = 14,5$ mL de solution de thiosulfate de sodium pour obtenir la décoloration complète du milieu réactionnel. On note (2) la réaction qui a lieu entre le diiode et les ions thiosulfate.

Potentiels standards à 25 °C : Couple associé à l'acide ascorbique : $E_1^\circ = 0,13 \text{ V}$

$I_{2(aq)} / I^-_{(aq)} : E_2^\circ = 0,67 \text{ V}$

$S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)} : E_3^\circ = 0,09 \text{ V}$

Masse molaire de l'acide ascorbique : $M_A = 176 \text{ g.mol}^{-1}$

1) Ecrire l'équation chimique de la réaction (1) et calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

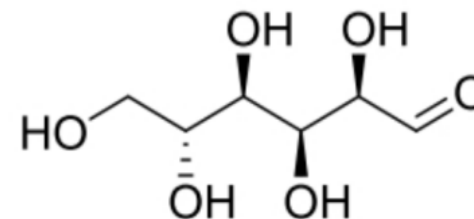
2) Quelle observation expérimentale prouve que le diiode est initialement introduit en excès ?

3) Ecrire l'équation chimique de la réaction (2) et calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

4) Exploiter les données précédentes pour déterminer la concentration en masse $C_{m,A}$ en acide ascorbique dans le jus de citron (démarche ci-dessous pour ceux qui ont besoin).

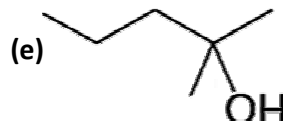
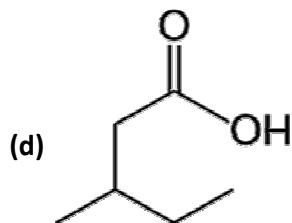
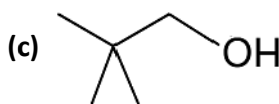
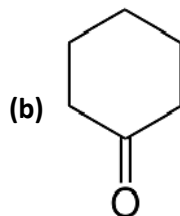
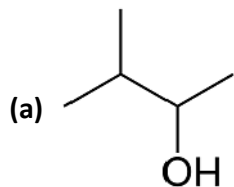
a- Exprimer la quantité de matière $n(I_2)$ de diiode introduite au début de l'Étape B.
 b- Exprimer la quantité de matière $n(I_2)_R$ de diiode qui est dosée lors de l'Étape C.
 c- En déduire l'expression de la quantité de matière $n(I_2)_R$ de diiode qui a réagi avec l'acide ascorbique lors de l'Étape B.
 d- En déduire l'expression de la quantité de matière n_A d'acide ascorbique qui a réagi avec le diiode lors de l'Étape B.
 e- En déduire l'expression de la quantité de matière $n_{A, jus}$ d'acide ascorbique présente dans le volume V_{jus} de jus de citron
 f- En déduire l'expression de $C_{m,A}$ en fonction de M_A , V_{jus} , V_2 , V_3 , C_2 et C_3 .

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.

• EXERCICE 11 : Oxydo-réduction en chimie organique



1) Dessiner la formule topologique des composés obtenus si on réalise une oxydation ménagée des composés précédents 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 ?