

CHIMIE3 - Réactions d'oxydoreduction

Travaux dirigés

Exercice 1: Potentiel d'électrode ★

On donne ci-après quelques couples oxydant/réducteur, en précisant l'état physique ci-besoin. Pour chacun de ces couples, on demande de déterminer le nombre d'oxydation de l'élément principal, d'identifier l'oxydant et le réducteur, d'écrire la demi-équation électronique et la formule de Nernst associée pour le potentiel de l'électrode, puis de faire l'application numérique en prenant si besoin la concentration des espèces solubles - sauf H^+ - égales à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et le pH égal à 4.

1. Ni^{2+} et Ni(solide) ($E^\circ = -0,23 \text{ V}$)
2. $Cl^-(aq)$ et $ClO^-(aq)$ ($E^\circ = 0,81 \text{ V}$)
3. $BrO_3^-(aq)$ et $HBrO(aq)$ ($E^\circ = 1,45 \text{ V}$)
4. $Cu_2O(s)$ et $Cu(s)$ ($E^\circ = -0,36 \text{ V}$)

Exercice 2: Transformation redox et état final ★

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II) à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III) également à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

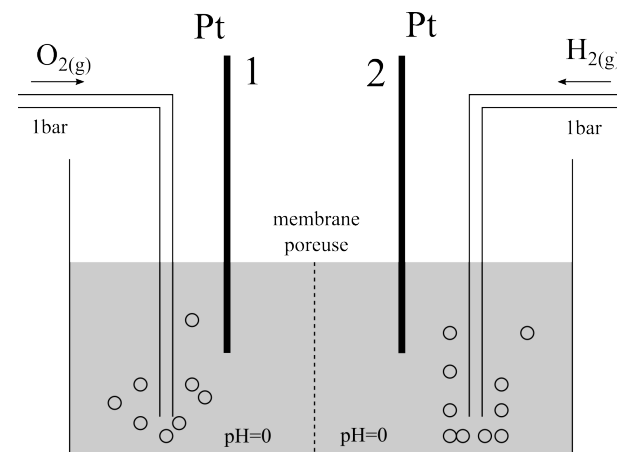
1. Déterminer l'équation de réaction qui modélise la transformation ayant lieu.
2. Déterminer par un calcul la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K° .
3. Retrouver la conclusion de la question précédente en raisonnant sur des diagrammes de prédominance des espèces.
4. Déterminer la composition du système (en concentration) à l'équilibre chimique.
5. En déduire la valeur du potentiel de la solution à l'équilibre chimique.

Exercice 3: Pile à combustible ★★

Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(H^+/H_2) = 0,0 \text{ V}$

On réalise une pile à combustible fonctionnant à l'aide de dioxygène et de dihydrogène.

On en donne le schéma ci-dessous :



On précise que les activités des espèces gazeuses sont toutes supposées égales à 1.

1. Écrire les demi-équations modélisant le processus se déroulant à chaque électrode. Identifier l'anode et la cathode.
2. Qu'est-ce qui joue ici le rôle de pont salin ? Quels ions assurent la conduction au sein de celui-ci ?
3. Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise la transformation qui se déroule lorsque la pile fonctionne. En déduire un avantage de cette pile à combustible.
4. Calculer la force électromotrice de la pile dans les conditions de fonctionnement du schéma.
5. Cette cellule doit délivrer une intensité de $0,1 \text{ A}$ pendant 1 heure. Déterminer les masses minimales de dihydrogène et de dioxygène nécessaires.

Exercice 4: Décomposition de l'eau oxygénée ★★

Données : $E^\circ(O_2/H_2O_2) = +0,68 \text{ V}$, $E^\circ(H_2O_2/H_2O) = +1,78 \text{ V}$.

1. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est-il stable en solution aqueuse ? Justifier en écrivant l'équation de réaction susceptible de se produire et calculer sa constante d'équilibre.
2. Pourquoi vend-on pourtant des solutions de peroxyde d'hydrogène ?

3. Sur Internet, on trouve :

La concentration des solutions de peroxyde d'hydrogène est parfois indiquée « en volumes ». Une solution à x volumes correspond au dégagement de x litres d' O_2 par la dismutation totale du peroxyde d'hydrogène présent dans un litre de solution d'eau oxygénée. La correspondance est approximativement de 10 volumes pour une concentration en peroxyde d'hydrogène de 1 mol.L^{-1} .



Vérifier quantitativement la dernière phrase, en supposant que O_2 est un gaz parfait.

Exercice 5: Titrage d'une solution de vitamine C ★★★

La vitamine C, ou acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$, dont les sources principales sont les légumes et les fruits frais, intervient dans l'assimilation des glucides et la synthèse du glycogène musculaire; elle a un rôle anti-hémorragique et anti-infectieux. Sa carence provoque le scorbut. La vitamine C est aussi utilisée comme additif alimentaire (sous le code E300), pour ses propriétés anti-oxydantes.

On souhaite doser l'acide ascorbique présent dans un comprimé grâce à un titrage d'oxydoréduction indirect. Pour cela on écrase un comprimé de vitamine C et on place la poudre obtenue dans une fiole jaugée de 200,0mL. Après dissolution du solide, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Soit S_1 la solution obtenue. On prélève alors $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 à laquelle on ajoute $V = 30,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions triiodure I_3^- à la concentration $c = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après 20 minutes d'agitation sur agitateur magnétique, on titre l'excès d'ions triiodures par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A proximité de l'équivalence, on introduit quelques gouttes d'empois d'amidon dans le milieu réactionnel. L'équivalence du titrage est observée pour un volume de solution versée égal à $V_E = 19,6 \text{ mL}$.

1. Pourquoi ce titrage est-il qualifié de titrage « indirect » ?
2. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu entre les ions triiodure et l'acide ascorbique. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_1° .
3. Établir l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_2° .
4. Expliquer pourquoi l'utilisation d'empois d'amidon permet de détecter l'équivalence.
5. Déterminer numériquement la masse d'acide ascorbique présent dans le comprimé étudié.

Données :

- L'empois d'amidon forme un complexe bleu sombre avec les ions triiodure I_3^- .
- $E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$; $E^\circ(C_6H_6O_6/C_6H_8O_6) = 0,13 \text{ V}$
- Masses molaires : $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$