



Réactions d'oxydoréduction

Les différents exercices de ce recueil sont agencés selon la progression des différents paragraphes du cours. Le niveau de difficulté approximatif est mentionné pour chacun d'eux à travers un nombre d'étoiles (★), sauf pour les exercices type résolution de problème (♣♥♦).

La résolution d'un exercice nécessite un temps de lecture, un temps de recherche et un temps de rédaction. Aucun de ces trois ne doit être négligé. Pour favoriser votre apprentissage, il est vivement recommandé de réaliser les phases de lecture et de recherche en amont de la séance, le minimum exigé étant un schéma de situation et les lois à mettre en œuvre.



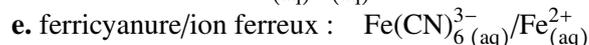
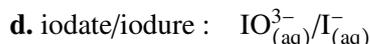
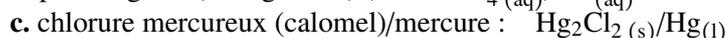
Flashez ce code pour accéder aux réponses des exercices

Couples oxydant/réducteur

Exercice 1 : Demi-équations électroniques

★ ☆ ☆

1. Établir les demi-équations électroniques des couples oxydo-réducteurs suivants en milieu acide :



2. Établir les demi-équations électroniques des couples oxydo-réducteurs suivants en milieu basique :

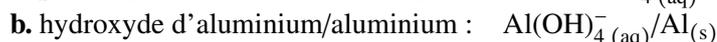
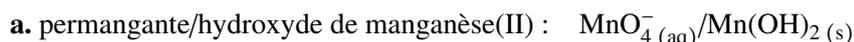


Diagramme de prédominance et d'existence

Exercice 2 : Stabilisation du cuivre

★ ★ ☆

En étudiant une table de potentiel de référence E^0 , on constate que l'ion cuivreux (Cu^+) est un ampholyte : $E_1^0 = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$ et $E_2^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$. Après recherche, on apprend que cet ion précipite en présence d'iodure pour précipiter en iodure de cuivre ($\text{CuI}_{(\text{s})}$) selon une constante d'équilibre $K_s = 10^{-11}$.

1. Donner la définition d'un ampholyte (l'adjectif associé est amphotère : un ampholyte est une espèce amphotère), puis d'une réaction de précipitation.

2. Montrer à l'aide de diagrammes de stabilité que l'ion cuivreux est instable en considérant une concentration frontière $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la réaction chimique qui se produit.

3. Calculer $E_1^0 = E^0(\text{CuI}/\text{Cu})$ et $E_2^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$. Commenter la stabilité de l'ion cuivreux en présence d'iodure.

Réactions prépondérantes

Exercice 3 : Eau oxygénée

★ ☆ ☆



L'eau oxygénée est un antiseptique¹ léger hémostatique², qui est constituée de peroxyde d'hydrogène dont la formule chimique est H_2O_2 . Une solution aqueuse de peroxyde d'oxygène contient, en plus du peroxyde d'oxygène, de l'eau liquide et du dioxygène gazeux.

On rappelle qu'à 25°C , le potentiel de Nernst d'une demi-équation électronique d'un couple Ox/Red impliquant n électrons et de quotient de réaction Q s'exprime :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log(Q)$$

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'oxygène dans la molécule de dioxygène, dans la molécule d'eau et dans la molécule de peroxyde d'oxygène.
2. En considérant ces trois espèces, identifier les couples oxydo-réducteurs mettant en jeu le peroxyde d'oxygène.
3. Justifier que le peroxyde d'oxygène se dismute en solution aqueuse.
4. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction de dismutation du peroxyde d'oxygène.

Données :

Potentiels de référence à 25°C $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$ et $E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$

Cellules électrochimiques

Exercice 4 : Etude d'une pile Daniell

★ ☆ ☆

Une pile Daniell est caractérisé par une réaction d'oxydoréduction entre le couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et le couple $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$. Pour réaliser une telle pile, on plonge une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre et une électrode de zinc dans une solution de sulfate de zinc. Les deux solutions, qui sont dans des contenants distincts, sont reliés par l'intermédiaire d'un pont salin constitué d'ions chlorure et d'ions potassium.

On réalise une pile Daniell à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de sulfate de zinc de concentration $c_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Réaliser un schéma du montage d'une pile Daniell.
2. Établir l'équation d'oxydo-réduction caractérisant cette pile
3. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction obtenue précédemment en fonction des potentiel de référence des couples oxydo-réducteur en jeu.
4. Calculer la constante d'équilibre et commenter la cohérence de la valeur obtenu vis-à-vis de l'équation bilan déterminée précédemment.
5. Exprimer puis calculer la force électromotrice générée par la pile réalisée.
6. Exprimer la charge Q totale débitée par la pile de son déclenchement à son arrêt en considérant la réaction totale.
7. Déterminer la durée de fonctionnement Δt de la pile réalisée, sachant qu'elle débite une intensité constante I valant 1 mA .

1. Produit qui détruit ou s'oppose à la multiplication de micro-organismes, ce qui permet de traiter ou de prévenir les infections.

2. Capacité à arrêter les hémorragies, autrement dit la fuite de sang hors d'un vaisseau sanguin.

Exercice 5 : Pile à combustible



Parmi les piles à combustible à base de méthanol, certaines l'utilisent comme réducteur, l'oxydant étant alors du dioxygène. La puissance de ces piles est limitée mais leur grande autonomie les rend toute indiquée pour équiper des appareils portables (microordinateurs, téléphones,...). Elles fonctionnent à des températures relativement basses de l'ordre de 70°C. Le biométhanol est obtenu à partir de la biomasse lignocellulosique en deux étapes : conversion en gaz de synthèse (mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène) puis recombinaison en méthanol. Les électrodes sont en graphite, en métal ou en matériaux composites. La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions.

1. Établir la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (I) contenant le méthanol et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_1 .
2. Établir la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile (II) contenant le dioxygène et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_2 .
3. Sachant que le courant circule, à l'extérieur de la pile, de la demi-pile (II) vers la demi-pile (I), déterminer les polarités de la pile et la force électromotrice qui la caractérise.
4. Identifier la cathode et l'anode en justifiant votre réponse. En déduire la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite un courant.
5. En admettant que le rendement de la pile est de 80%, exprimer la charge Q fournie par 10 mL de méthanol.
6. Déterminer la durée de fonctionnement de la pile lorsqu'elle délivre un courant d'intensité $I = 10$ A.

Données :

Potentiels de référence à 25°C : $E^0(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,02$ V ; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V

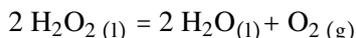
Autres grandeurs : $d_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,8$; $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$ g.mol⁻¹ ; $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0$ g.mL⁻¹

Titration d'oxydoréduction

Exercice 6 : Dosage de l'eau oxygénée



Dans le commerce, la concentration d'une solution d'eau oxygénée est donnée par son titre en volumes. Ainsi, une solution d'eau oxygénée à n volumes est une solution qui, pour un litre, donne par dismutation en conditions standards de température et de pression un volume de n litres de dioxygène selon l'équation-bilan :



On souhaite vérifier le titre d'une solution d'eau oxygénée utilisée pour l'entretien des piscines où figure l'inscription *eau oxygénée à 110 volumes*. Pour cela, on réalise tout préalablement une dilution d'un facteur 100 de la solution commerciale puis on dose un volume $V_0 = 20$ mL de la solution obtenue à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'équivalence est obtenue après versement d'un volume $V_{\text{eq}} = 15,6$ mL.

1. Écrire l'équation support de ce dosage par titrage.
2. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de support et commenter.
3. Décrire le protocole de préparation de la solution diluée d'eau oxygénée.
4. Déterminer la concentration c' de la solution dosée.
5. En déduire la concentration c de la solution commerciale et son titre en volume.

Données :

Potentiels de référence à 298 K et à pH=0 : $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$ V ; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70$ V

Autres grandeurs : $V_m = 22,4$ L.mol⁻¹