

# TD Réaction d'oxydo réduction

## Exercice 1 : Nombres d'oxydation (314, 315, 316)

Le chrome  $Cr$  a pour numéro atomique  $Z = 24$ , et il est moins électronégatif que l'oxygène.

1. Quels sont les n.o. extrêmes de l'élément chrome ?
2. Donner le n.o. du chrome au sein des espèces  $Cr(s)$ ,  $Cr^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ .
3. Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le n.o. du chrome dans les espèces  $CrO_4^{2-}$  et  $Cr_2O_7^{2-}$ . On précise qu'il n'y a pas de liaison  $Cr - Cr$  dans le dichromate.

Le soufre  $S$  est situé juste en dessous de l'oxygène dans le tableau périodique.

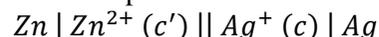
4. Déterminer sans construire de schéma de Lewis le n.o. du soufre dans les espèces chimiques  $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $SO_3$ .
5. Calculer par la même méthode le n.o. du soufre dans les espèces  $S_2O_3^{2-}$  et  $S_4O_6^{2-}$ .
6. Écrire la formule de Lewis de  $S_2O_3^{2-}$  et  $S_4O_6^{2-}$ , sachant que le soufre est l'atome central de l'ion  $S_2O_3^{2-}$ .
7. Que peut-on conclure de ces représentations à propos du n.o. du soufre ?

On considère les espèces  $O_2$ ,  $H_2O_2$  et  $H_2O$ .

8. Donner le n.o. de l'élément oxygène dans chaque espèce.
9. Quels sont les couples redox envisageables entre les différentes espèces ?

## Exercice 2 : Etude d'une pile (317)

On considère la pile schématisée par :



Avec  $c = 0,18 \text{ mol. L}^{-1}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol. L}^{-1}$  (solutions de nitrate d'argent et de nitrate de zinc respectivement).

Le compartiment de gauche a un volume  $V = 100 \text{ mL}$ , celui de droite  $V' = 250 \text{ mL}$ .

1. Déterminer la force électromotrice de cette pile.
2. Écrire la réaction de fonctionnement qui se produit lorsqu'on ferme le circuit extérieur. Dans quel sens cette réaction se produit-elle ? Quelle est l'anode ? la cathode ? Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est totalement usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Données :

- $E_1^\circ = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$  et  $E_2^\circ = E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$
- Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C. mol}^{-1}$

## Exercice 3 : Dismutation de $NO_2$ (318, 319)

En présence d'eau, le dioxyde d'azote  $NO_2 (g)$  peut se dismuter en ions nitrates  $NO_3^- (aq)$  et nitrites  $NO_2^- (aq)$ . Cette réaction produit des protons  $H^+$ , à l'origine des pluies acides.

1. Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de Nernst pour les deux couples  $NO_3^- (aq)/NO_2 (g)$  (potentiel standard  $E_1^\circ = 0,83 \text{ V}$ ) et  $NO_2 (g)/NO_2^- (aq)$  (potentiel standard  $E_2^\circ = 0,85 \text{ V}$ ).
2. Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que  $NO_2$  se dismute. On choisira  $p(NO_2) = 1 \text{ bar}$  et une concentration frontière  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  à  $pH$  nul.
3. Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.
4. Exprimer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

## Exercice 4 : Dosage en retour (319, 320)

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard  $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$  et  $E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est vert pâle et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est jaune-orangé.

1. Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.
2. Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?
3. Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse  $V_1 = 4,0 \text{ mL}$  de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration  $C_1$ . On y ajoute  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $90,0 \text{ mL}$  d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque  $V_{3E} = 12 \text{ mL}$  ont été versés.

4. Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?
5. Écrire l'équation bilan du titrage en retour.
6. Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution de dichromate de potassium.

## Résolution de problème

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80% du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium  $\text{Li}$ . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

### Batterie lithium-ion 18650 Samsung, 3.7V 2600mAh

#### Caractéristiques techniques

Attribut	Valeur
Taille	18650
Tension nominale	3.7V
Capacité	2600mAh
Chimie	Lithium-Ion
Type de terminaison	Plat
Gamme de température de fonctionnement	-20 → +60°C



Données :

- Numéro atomique du lithium :  $Z = 3$  ;
  - Masse molaire du lithium :  $M = 5,9 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
  - Potentiels standard :  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}(s)) = -3,03 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{MnO}_2(s)/\text{LiMnO}_2(s)) = 0,65 \text{ V}$ .
- Calculer la masse de lithium nécessaire pour fabriquer cette pile.

## CCE Mines PC 2015

Une pile est constituée de deux électrodes de graphite trempant dans une solution catalytique de palladium (entre autres choses). Les deux compartiments sont séparés par une membrane échangeuse d'ions  $H^+$ . On observe à une électrode l'oxydation de méthanal en dioxyde de carbone et à l'autre électrode une réduction du dioxygène en eau.

1. Donner les équations de demi-réactions aux bornes de la pile. Placer l'anode et la cathode. Donner l'équation-bilan de la réaction de la pile.
2. Calculer la force électromotrice de la pile.
3. Dans quel sens se déplacent les ions  $H^+$  ?

Données :

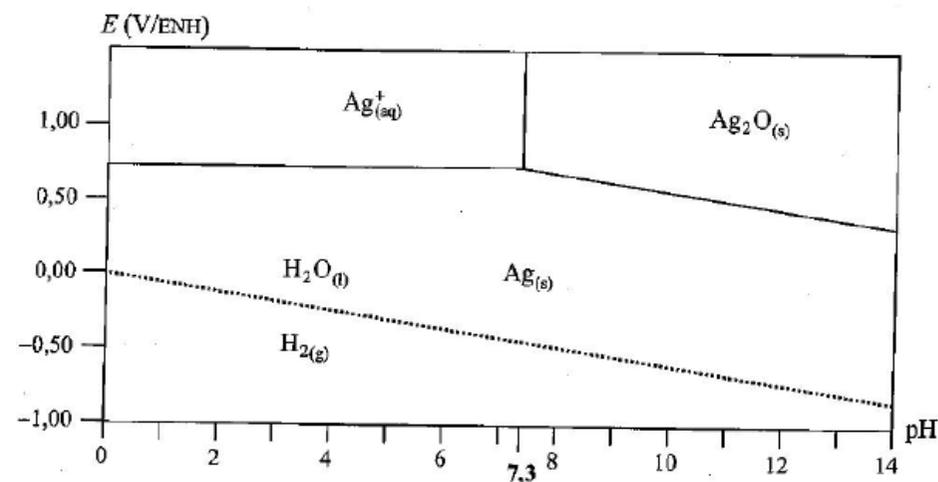
$$E^\circ(O_2, H_2O) = 1,23 V$$

$$E^\circ(\text{méthanal}, CO_2) = 0,02 V$$

## Exercice 1 : $E - pH$ de l'argent (321, 322, 323, 324)

On donne le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à  $25^\circ C$  en tenant compte des espèces  $Ag(s)$ ,  $Ag_2O(s)$  et  $Ag^+(aq)$ , pour une concentration en ions argent égale à  $C_{Ag^+} = 1.10^{-1} mol.L^{-1}$ . On superpose au diagramme la droite relative au couple  $H_2O(l)/H_2(g)$ , tracée pour  $P_{H_2} = 1 bar$ .

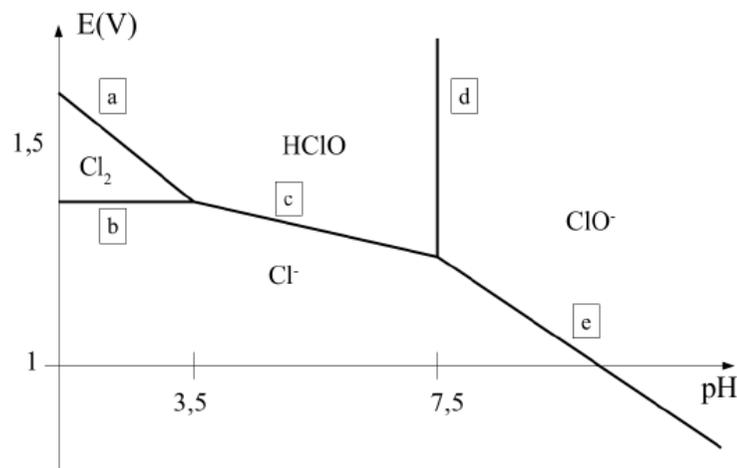
Donnée :  $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80V$ .



1. Établir l'équation de la frontière relative au couple  $Ag^+/Ag$ .
2. Déterminer la pente de la frontière relative au couple  $Ag_2O/Ag$ .
3. Qu'observe-t-on si on élève le  $pH$  d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions  $Ag^+$  dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
4. L'argent est-il stable dans l'eau ? dans l'air ?

## Exercice 2 : $E - pH$ du chlore (325, 326, 327)

On donne le diagramme potentiel-pH du chlore :



Données :

Potentiels standards à  $pH = 0$  et à  $298 K$

- $E^\circ(HClO/Cl_2) = 1,6 V$
- $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,39 V$

Constantes d'acidité à  $298 K$  :

- $pK_a(HClO/ClO^-) = 7,5$

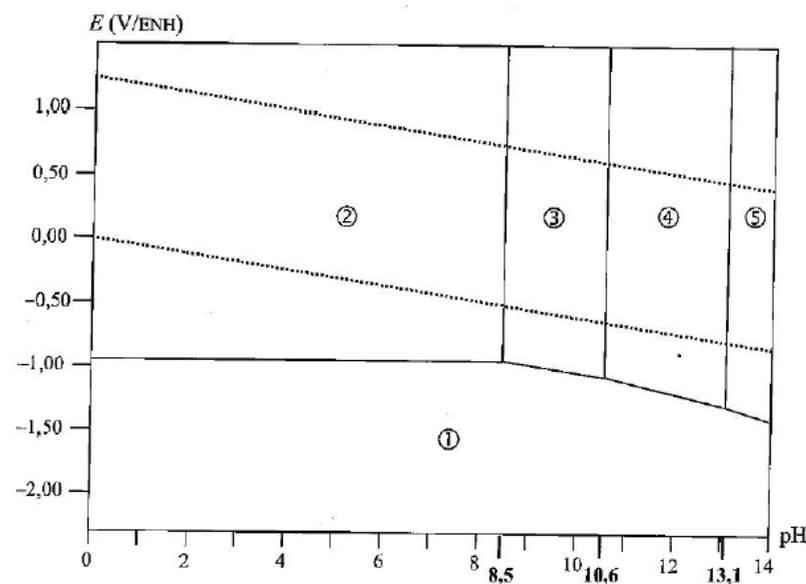
1. Justifier la position de la frontière d.
2. Calculer la pente de la frontière c.
3. L'eau de Javel est une solution contenant des ions chlorure  $Cl^-$  et hypochlorite  $ClO^-$ . Pourquoi est-il dangereux d'utiliser simultanément de l'eau de Javel et un détartrant (type acide chlorhydrique) ?

## Exercice 3 : Corrosion du zinc (325, 326, 328)

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant, en pratique l'eau ou le dioxygène de l'air. Elle revêt une importance considérable : un quart de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé ! Le zingage d'une pièce en fer constitue une protection relativement efficace contre sa corrosion : il s'agit de la recouvrir de zinc métallique. Les aspects thermodynamiques de la corrosion peuvent être étudiés à l'aide des diagrammes potentiel-pH.

On s'intéresse dans cet exercice à la corrosion du zinc. Son diagramme potentiel-pH est représenté pour une concentration de tracé égale à  $c_0 = 1.10^{-6} mol.L^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont  $Zn(s)$ ,  $HZnO_2^-(aq)$ ,  $Zn(OH)_2(s)$ ,  $ZnO_2^{2-}(aq)$  et  $Zn^{2+}(aq)$ . Les conventions de frontière sont les suivantes :

- il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé  $c_0$ .



- Proposer une explication au choix d'une concentration de trace aussi faible.
- Montrer que les espèces  $HZnO_2^-(aq)$ ,  $Zn(OH)_2(s)$ ,  $ZnO_2^{2-}(aq)$  et  $Zn^{2+}(aq)$  sont liées par des équilibres acido-basiques. Écrire les équations des réactions correspondantes et classer ces espèces par basicité croissante.
- Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples redox correspondants et établir l'équation des deux droites. On considérera pour les espèces gazeuses une pression partielle égale à 1 bar à la frontière, et on donne les potentiels standards  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$  et  $E^\circ(H^+/H_2) = 0V$ .
- D'après le diagramme, une couche de zinc métallique placée dans une solution aqueuse désaérée est-elle corrodée ? Écrire la ou les équation(s) de réactions associées.
- Proposer alors une explication à l'utilisation du zinc pour protéger le fer de la corrosion.

## Résolution de problème

Le gong désigne une variété d'instruments de musique de percussion en métal, originaires de l'Asie du Sud-Est. Sa sonorité est, entre autres, liée au matériau utilisé pour sa fabrication : le bronze, alliage de cuivre et d'étain. Cette sonorité dépend du pourcentage d'étain constituant le bronze.



Pour analyser le bronze d'un gong, on plonge un échantillon de 3,00 g d'un gong dans un demi-litre d'acide chlorhydrique de concentration décimolaire. Un gaz se dégage. Son volume est mesuré grâce à un tube à dégagement introduit dans une éprouvette graduée remplie d'eau. En fin d'expérience le volume de gaz dégagé est de 153 mL.

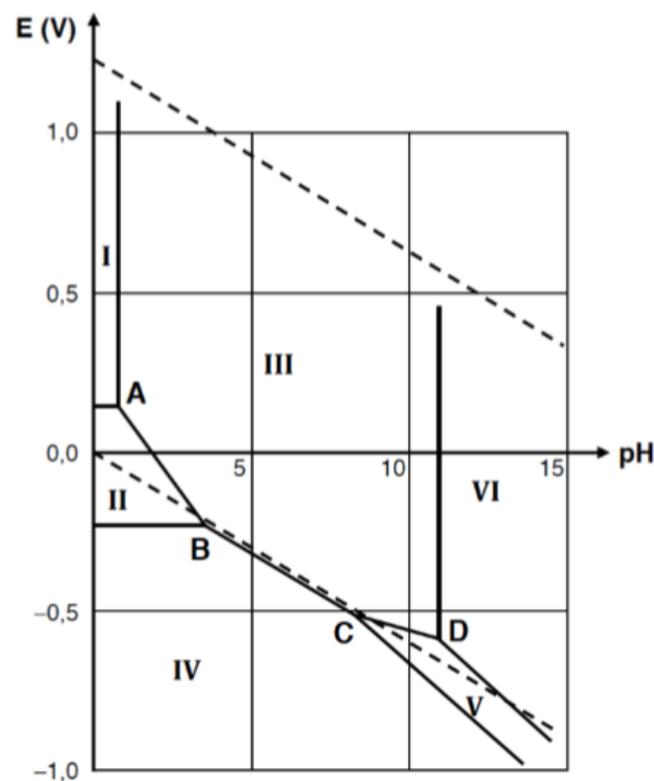
- Quel est le pourcentage massique d'étain du bronze constituant le gong ?

### Document :

#### Diagramme E-pH de l'étain :

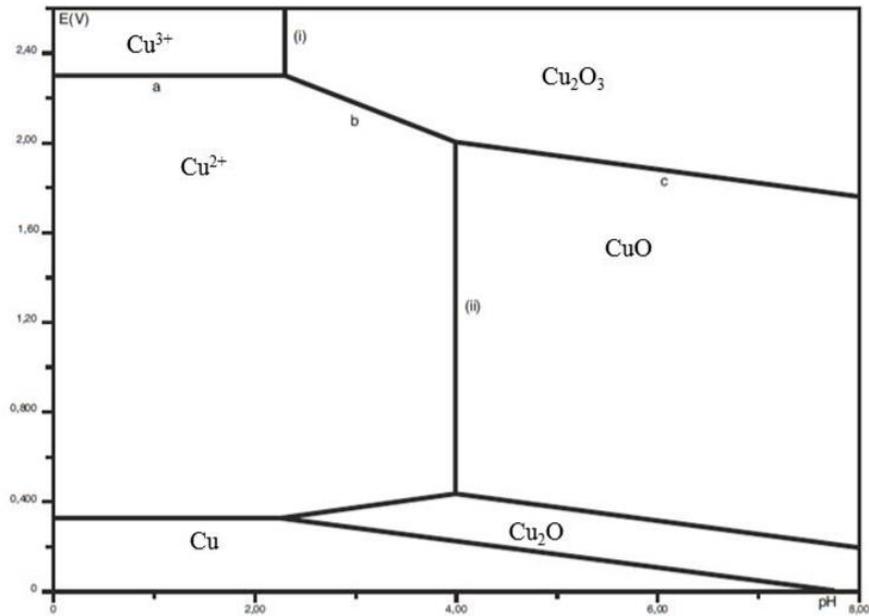
Le tracé a été effectué à 25°C pour une concentration totale en espèces dissoutes de  $1.10^{-3} mol.L^{-1}$ .

Espèce	$Sn_{(s)}$	$Sn^{2+}$	$HSnO_2^-$	$Sn^{4+}$	$SnO_2$	$SnO_3^{2-}$
Domaine	IV	II	V	I	III	VI



### Diagramme E-pH du cuivre :

Le tracé a été effectué à 25°C pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1 mol/L.



### Étain

Élément chimique

L'étain est l'élément chimique de numéro atomique 50, de symbole Sn. C'est un métal pauvre du groupe 14 du tableau périodique. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de masses 120, 118 et 116. [Wikipédia](#)

Symbole : Sn

Point de fusion : 231,9 °C

Numéro CAS : 7440-31-5

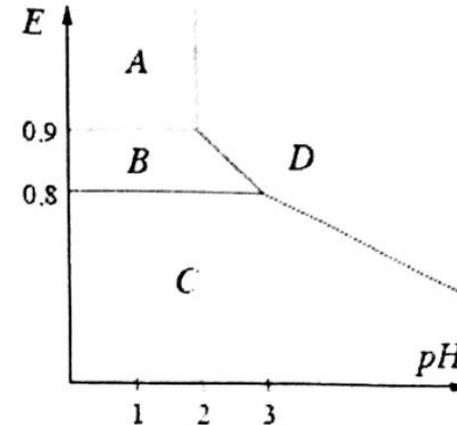
Masse atomique : 118,71 u

Numéro atomique : 50

Configuration électronique : [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>

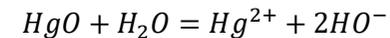
### Oral de concours : CCP 2017

On donne ci-contre l'allure du diagramme potentiel-pH du mercure :



1. Placer les espèces  $Hg(s)$ ,  $Hg^{2+}(aq)$ ,  $Hg_2^{2+}(aq)$  et  $HgO(s)$ .
2. Pourquoi l'oxyde de mercure apparaît-il et pas l'hydroxyde de mercure ?

On donne la réaction suivante :



3. Calculer  $K^\circ$  et nommer la réaction.
4. En déduire l'équation de la frontière entre B et D.
5. Pour maintenir le pH à 1, quel acide faut-il utiliser ?

Une pile est constituée de



6. Calculer la fem de cette pile.
7. Quand on ajoute de la soude jusqu'à  $pH = 13$ , on obtient du mercure  $Hg$  : dire qualitativement ce qui s'est passé.