

Oxydoréduction

Travaux Dirigés

Méthodologie : Comment travailler les exercices ?

Avant la séance de TD :

- Sur une feuille de brouillon, avec un crayon à la main et le chapitre ouvert sous les yeux.
- Essayer des « trucs » même si cela n'aboutit pas.
- Faire des schémas complets et suffisamment grands.
- Ne rien écrire sur l'énoncé de TD afin de pouvoir refaire les exercices après la correction en classe.
- Réfléchir environ 10 à 15 min sur chaque exercice demandé. Si vous bloquez complètement sur une question/un exercice, passez à la suite au bout de 10 min, et me poser des questions.

Après la séance de TD :

- Refaire les exercices corrigés ensemble, sans regarder le corrigé dans un premier temps.
- Une fois l'exercice terminé ou si vous êtes totalement bloqué, reprendre avec le corrigé.

En autonomie

Cahier d'entraînement : pas d'exercices proposés sur ce chapitre

Savoir-faire

Savoir-faire 1 - Écrire une demi-équation ou une équation d'oxydoréduction

- Q1.** Écrire la demi-équation d'oxydoréduction des couples Cu^{2+}/Cu , Fe^{3+}/Fe^{2+} , I_2/I^- , $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$, et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.
- Q2.** Écrire l'équation de la réaction entre les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{3+}/Fe^{2+} .
- Q3.** Écrire l'équation de la réaction entre les couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} (en milieu acide).

Savoir-faire 2 - Déterminer un n.o. et identifier oxydant et réducteur

- Q1.** Trouver le nombre d'oxydation
- | | | |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| a. de Fe dans Fe^{3+} | c. de O dans O_2 | e. de O puis de H dans H_2O |
| b. de Cl dans Cl^- | d. de H dans H_2 | |
- Q2.** I_2 et IO_3^- font partie d'un couple. Qui est l'oxydant et qui est le réducteur ? (il faut calculer les n.o. de l'élément iode I dans chacune des espèces chimiques pour conclure)
- Q3.** Même question pour le couple Cr^{3+} et $Cr_2O_7^{2-}$.
- Q4.** Même question pour le couple Cu^+ et $Cu(OH)_2$.

Savoir-faire 3 - Décrire le fonctionnement d'une pile

On considère la pile faite avec les couples Zn^{2+}/Zn à l'anode et Ag^+/Ag à la cathode.

- Q1.** Donner la représentation symbolique de cette pile.
- Q2.** Sur le schéma de cette pile, indiquer le sens du courant, des électrons, des ions, donner les équations aux électrodes et l'équation bilan.

La concentration en espèces ioniques est $c_0 = 0,1$ mol/L dans chaque compartiment, et leur volume est $V = 100$ mL. Ce ne sont pas les solides qui sont limitants. On donne la constante de Faraday $\mathcal{F} = 96500$ C/mol.

- Q3.** Calculer la charge maximale que peut débiter la pile.

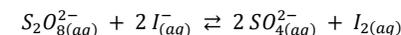
Savoir-faire 4 Utilisation de la formule de Nernst

À chaque fois, écrire la formule de Nernst associée au couple. La demi-équation est donnée.

- Q1.** Couple Cu^{2+}/Cu^+ : $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$.
- Q2.** Couple $Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$: $Fe(OH)_3(s) + 3 H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3 H_2O$.
- Q3.** Couple $O_2(g)/H_2O(l)$: $O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$.

Savoir-faire 5 - Détermination d'une constante d'équilibre

Lors du chapitre sur la cinétique chimique, nous avons suivi la réaction d'oxydation du iodure par le peroxydisulfate :



Données : $E^0(I_2/I^-) = 0,54$ V et $E^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,0$ V.

- Q1.** Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction. Est-elle quantitative ?

Savoir-faire 6 - Prévoir les réactions thermodynamiquement favorisées

Une solution de permanganate de potassium est versée sur de la poudre de cuivre. On donne les couples MnO_4^-/Mn^{2+} ($E^0 = 1,51$ V) et Cu^{2+}/Cu ($E^0 = 0,34$ V).

- Q1.** Indiquer si une transformation a lieu et, le cas échéant, écrire son équation bilan.

Deux solutions contenant respectivement les ions Fe^{2+} et Zn^{2+} sont mélangées. On donne les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0 = 0,77$ V) et Zn^{2+}/Zn ($E^0 = -0,76$ V).

- Q2.** Indiquer si une transformation a lieu et, le cas échéant, écrire son équation bilan.

Savoir-faire 7 - Prévoir une dismutation

On donne les potentiels standards des couples rédox du cuivre $E_1^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,17$ V ; $E_2^0(Cu^+/Cu_{(s)}) = 0,52$ V ; $C_0 = [Cu^{2+}] + [Cu^+] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Q1.** Pour les deux couples précédents, écrire la demi-équation électronique et donner la formule de Nernst donnant le potentiel du couple.
- Q2.** En déduire les diagrammes de prédominance des deux couples.
- Q3.** Justifier le fait que l'ion cuivreux n'est pas stable en solution. Écrire l'équation bilan de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre.
- Q4.** Calculer $E_3^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)})$.

Exercices incontournables

Exercice 1 : Ethylotest (★★★)

Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule CH_3CH_2OH) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang. Le seuil limite autorisé pour la conduite est de 0,50 g d'éthanol par litre de sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orangés de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool. On donne :

- Potentiels standards : couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $E_1^0 = 1,33$ V ;
couple CH_3COOH/CH_3CH_2OH : $E_2^0 = 0,19$ V ;
- Masses molaires atomiques : $M(H) = 1$ g.mol⁻¹ ; $M(C) = 12$ g.mol⁻¹ ; $M(O) = 16$ g.mol⁻¹ ;
 $M(K) = 39$ g.mol⁻¹ ; $M(Cr) = 52$ g.mol⁻¹.

- Q1.** Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- Q2.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- Q3.** Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de 0,50 g d'alcool par litre de sang.
- Q4.** En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.

Exercice 2 : Composition d'un mélange à l'équilibre (★★★)

On donne : $E_1^0(MnO_4^-/MnO_{2(s)}) = 1,7 \text{ V}$ et $E_2^0(MnO_{2(s)}/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.

Q1. Écrire les équations électroniques des deux couples précédents ainsi que les formules de Nernst correspondantes.

Q2. Quel est l'oxydant le plus fort et quel est le réducteur le plus fort parmi les quatre formes du manganèse ?

On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de manganèse (SO_4^{2-}, Mn^{2+}) et 10,0 mL de solution de permanganate de potassium (MnO_4^-, K^+) toutes deux à 0,100 mol.L⁻¹.

Q3. Prévoir quelle réaction peut se faire puis déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à pH = 0. Comment s'appelle ce type de réaction ?

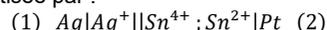
On plonge un fil d'argent dans une solution de sulfate de fer (III) $Fe_2(SO_4)_3$ à une concentration de 5,0.10⁻² mol.L⁻¹.

Q4. Quelle est la composition finale du système ?

Données : $M(Mn) = 55 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$.

Exercice 3 : Fonctionnement d'une pile Argent-Étain (★★★)

On considère la pile schématisée par :



avec $[Ag^+]_0 = [Sn^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Sn^{4+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les deux compartiments ont le même volume $V = 50 \text{ mL}$. On donne : $E_1^0(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$; $E_2^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

Q1. Déterminer le potentiel d'électrode initial de chacune des électrodes ; en déduire la polarité réelle de la pile, sa f.é.m. initiale et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement.

Q2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Exercice 4 : Pile à hydrogène (★★★)

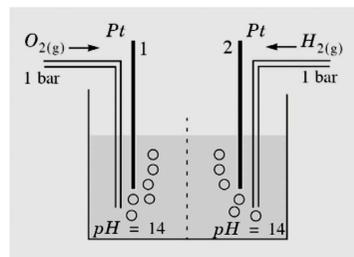
On réalise la pile à hydrogène ci-contre :

Q1. Écrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes. Identifier anode et cathode.

Q2. Écrire l'équation chimique qui modélise la transformation se déroulant lorsque la pile fonctionne. En déduire un avantage majeur de cette pile à combustible.

Q3. Calculer la force électromotrice de la pile dans les conditions de fonctionnement précisées sur le schéma.

Données à 298 K et à pH = 0 : $E_1^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$; $E_1^0(O_{2(g)}/H_2O_{(solv)}) = 1,23 \text{ V}$.

**Exercices d'entraînement****Exercice 5 : Dismutation du dioxyde d'azote (★★★)**

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.

Q1. Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de Nernst pour les deux couples $NO_3^-(aq)/NO_{2(g)}$ (potentiel standard $E_1^0 = 0,83 \text{ V}$) et $NO_{2(g)}/NO_2^-(aq)$ (potentiel standard $E_2^0 = 0,85 \text{ V}$).

Q2. 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 mol.L⁻¹ à pH nul.

Q3. Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.

Q4. Exprimer sa constante d'équilibre K^0 en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

Exercice 6 : Détermination d'un produit de solubilité (★★★)

Dans un bécher contenant une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, on plonge une électrode d'argent et une électrode de référence au sulfate mercurieux notée SM. Après ajout d'une goutte de nitrate d'argent, qui ne modifie pas le volume de la solution initiale, le chlorure d'argent précipite et la force électromotrice mesurée ($e = E_{Ag} - E_{ref}$) vaut -0,33 V. Données : $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$; $E_{ref}(SM) = 0,65 \text{ V}$.

Q1. Déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$.

Exercice 7 : Potentiel d'électrode, force électromotrice (★★★)

Q1. À 298 K, calculer le potentiel d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) de concentration $c_0 = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Q2. Calculer la force électromotrice de la pile constituée de l'électrode précédente et d'une électrode au calomel saturée (ECS) à 298 K.

Données à 298 K : $E^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$, $E_{ref}(ECS) = 0,25 \text{ V}$.

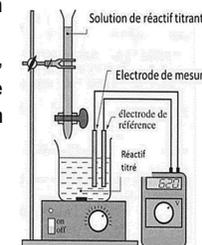
Exercice 8 : Principe du titrage potentiométrique (★★★) d'après M. Melzani

Le suivi potentiométrique (mesure du potentiel E de la solution) est un moyen de suivi d'un titrage.

Prenons l'exemple du titrage d'une solution de sel de Mohr ($Fe_{(aq)}^{2+}, SO_4^{2-}(aq)$, concentration c_0 inconnue, volume prélevé $V_0 = 50 \text{ mL}$ connu) par une solution de permanganate de potassium ($K_{(aq)}^+, MnO_4^-(aq)$, concentration $c_b = 0.10 \text{ mol/L}$, dans la burette).

Les couples Ox/Red en présence sont :

- $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$ ($E_1^0 = 1,51 \text{ V}$),
- $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ ($E_2^0 = 0,77 \text{ V}$).



Q1. Écrire l'équation support de titrage entre les ions permanganate $MnO_4^-(aq)$ et les ions fer (II) $Fe_{(aq)}^{2+}$.

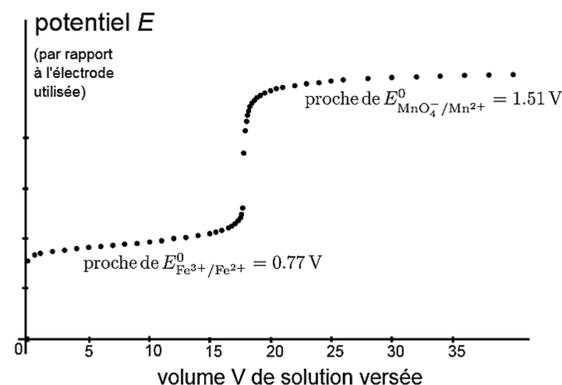
Comment un suivi du potentiel peut-il permettre de repérer l'équivalence ?

Il va y avoir un saut marqué de potentiel lors du passage de l'équivalence. C'est ce qui est montré ci-dessous sur l'allure de la courbe $E(V)$.

Pourquoi ce saut de potentiel ?

Dans le bécher, on a :

- Avant l'équivalence : coexistence des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ et $Fe_{(aq)}^{3+}$, avec au début $[Fe_{(aq)}^{2+}] > [Fe_{(aq)}^{3+}]$. Un diagramme de prédominance montre donc que le potentiel E est inférieur ou proche de $E_2^0(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- Après l'équivalence : coexistence des ions $MnO_4^-(aq)$ et $Mn^{2+}(aq)$. Un diagramme de prédominance montre donc que le potentiel E est proche de $E_1^0(MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)) = 1,51 \text{ V}$.



Q2. Estimer le volume équivalent et en déduire c_0 .

Q3. En pratique, comment faire pour mesurer le potentiel E de la solution ?