

## TD application : oxydoréduction



### I Équations bilan d'oxydoréduction

On s'intéresse aux couples  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ ,  $\text{HClO} (\text{aq})/\text{Cl}_2 (\text{aq})$  et  $\text{Cl}_2 (\text{g})/\text{Cl}^- (\text{aq})$ . On rappelle que  $\text{MnO}_4^-$  est l'ion permanganate et  $\text{HClO}$  l'acide hypochloreux.

- 1) Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.
- 2) Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation-bilan de la réaction entre :
  - a) L'acide hypochloreux et l'ion manganèse ;
  - b) l'ion manganèse et l'ion chlorure ;
  - c) l'ion manganèse et le dichlore ;
  - d) le permanganate et le dichlore ;
  - e) le permanganate et l'ion chlorure ;
  - f) le dichlore sur lui-même.



### II Nombres d'oxydation du chrome

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

- 1) Donner le n.o. du chrome au sein des espèces  $\text{Cr} (\text{s})$ ,  $\text{Cr}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$ .
- 2) Sans représenter les schémas de LEWIS, déterminer le n.o. du chrome dans les espèces  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . On précise qu'il n'y a pas de liaison Cr–Cr dans le dichromate.
- 3) Justifier que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  forment un couple rédox. Identifier l'oxydant et le réducteur sans utiliser la demi-équation. Écrire **ensuite** la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
- 4) Justifier que  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne forment pas un couple rédox. Montrer qu'il s'agit cependant d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.



### III Nombres d'oxydation du soufre

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

- 1) Déterminer, sans construire le schéma de LEWIS, le n.o. du soufre dans les espèces chimiques  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3$ .
- 2) Calculer par la même méthode le n.o. du soufre dans les espèces  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .
- 3) Écrire la formule de LEWIS de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Un atome de soufre est central dans l'ion thiosulfate. Il y a une liaison simple O–O dans l'ion tétrathionate.
- 4) Que peut-on conclure de ces représentations à propos du n.o. du soufre ? D'où vient le « problème » ? Que représente le n.o. calculé à la question 2 ?



### IV Dismutation du dioxyde d'azote

En présence d'eau, le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2 (\text{g})$  peut se dismuter en ions nitrates  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  et nitrites  $\text{NO}_2^- (\text{aq})$ . Cette réaction produit des protons  $\text{H}^+ (\text{aq})$ , à l'origine des pluies acides.

- 1) Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de NERNST pour les deux couples  $\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}_2 (\text{g})$  ( $E_1^\circ = 0,83 \text{ V}$ ) et  $\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})$  ( $E_2^\circ = 0,85 \text{ V}$ ).
- 2) Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que  $\text{NO}_2$  se dismute. On choisira  $p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ bar}$  et une concentration frontière (convention de tracé) de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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.



## V Éthylotest



Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 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  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

### Données

◇ Potentiels standard :  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$  ;

◇ Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	O	K	Cr
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	1	12	16	39	52

- 1) Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- 2) Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- 3) Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air, dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'alcool dans un litre de sang.
- 4) En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.



## VI Pile argent-zinc

On s'intéresse à une pile schématisée par  $\text{Ag}_{(\text{s})}|\text{Ag}_{(\text{aq})}^+||\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}|\text{Zn}_{(\text{s})}$ , avec  $[\text{Ag}^+]_i = c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}]_i = c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le compartiment de gauche a un volume  $V = 100 \text{ mL}$ , celui de droite un volume  $V' = 250 \text{ mL}$ .

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ .

- 1) Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode par un raisonnement sur le trajet des électrons.
- 2) Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes, puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- 3) Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs d'abord puis en A·h ensuite, a-t-elle débité ? Ça fait combien de smartphones ?