

Correction du TD d'application



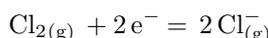
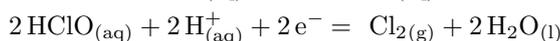
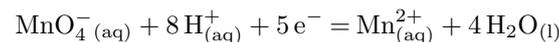
I Équations bilan d'oxydoréduction

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 MnO_4^- est l'ion permanganate et HClO l'acide hypochloreux.

- 1) Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.

Réponse

On obtient

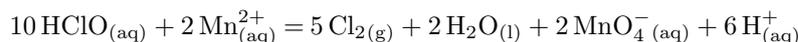


- 2) Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation-bilan de la réaction entre :

- | | |
|--|--|
| a) L'acide hypochloreux et l'ion manganèse ; | d) le permanganate et le dichlore ; |
| b) l'ion manganèse et l'ion chlorure ; | e) le permanganate et l'ion chlorure ; |
| c) l'ion manganèse et le dichlore ; | f) le dichlore sur lui-même. |

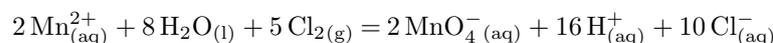
Réponse

- a) Pas de difficulté :

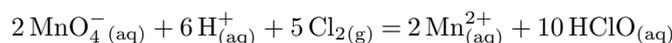


- b) Pas de réaction entre Mn^{2+} et Cl^- puisque ce sont deux réducteurs.

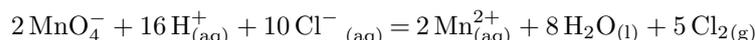
- c) Mn^{2+} est un réducteur, donc Cl_2 intervient en tant qu'oxydant :



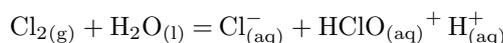
- d) Comme MnO_4^- est un oxydant, Cl_2 intervient en tant que réducteur :



- e) Pas de difficulté :



- f) Le dichlore intervient en tant qu'oxydant et réducteur, c'est une dismutation :



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 $\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$.

Réponse

On fait attention à bien parler du nombre d'oxydation du chrome **dans l'édifice** Cr^{2+} , et dans ce cas le n.o. est égal à la charge :

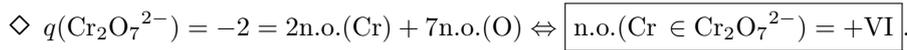
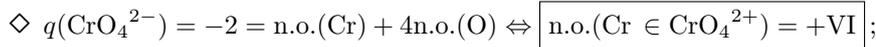
$$\boxed{\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}) = 0 \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{2+}) = +\text{II} \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{3+}) = +\text{III}}$$



- 2) Sans représenter les schémas de LEWIS, déterminer le n.o. du chrome dans les espèces 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.

Réponse

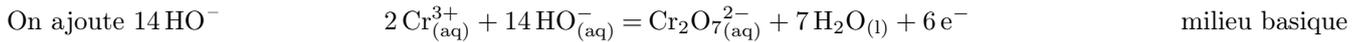
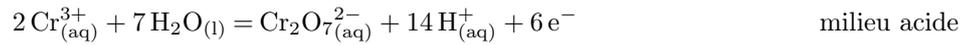
On suppose que $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$, puisque l'oxygène est l'élément le plus électronégatif et qu'il ne lui manque que 2 électrons pour remplir sa couche de valence. Avec la somme des n.o. qui doit être égale à la charge totale de l'édifice, on obtient



- 3) Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et 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.

Réponse

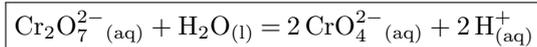
Un couple rédox échange des électrons, donc les deux espèces **ont forcément des n.o. différents** : c'est bien le cas du chrome dans le chrome III et du chrome dans les ions dichromates. On identifie l'oxydant comme étant celui de n.o. le plus élevé, ici **$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'oxydant**, et le réducteur comme celui de n.o. le plus bas, ici **Cr^{3+} est le réducteur**. On obtient :



- 4) Justifier que 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.

Réponse

Le chrome a le **même n.o. dans les deux cas**, donc ce n'est pas un couple rédox. Par contre ils peuvent échanger des protons. Pour s'en assurer, on équilibre la réaction comme d'habitude mais sans rajouter d'électrons :



On a bien « acide + eau = base + proton », et pas d'électrons : c'est un couple acide-base!



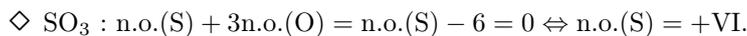
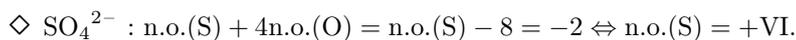
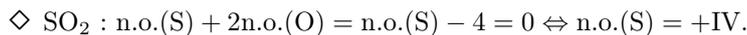
III | Nombres d'oxydation du soufre

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 SO_2 , SO_4^{2-} , SO_3 .

Réponse

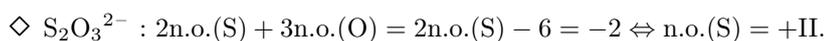
Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, raisonnons en attribuant un n.o. de $-II$ à chaque oxygène présent dans l'édifice.



- 2) Calculer par la même méthode le n.o. du soufre dans les espèces $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Réponse

De même :



- 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.

Réponse

◇ **Thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:**

▷ Décompte des électrons :

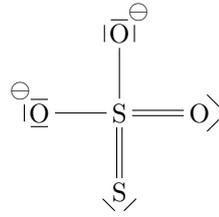
→ [O] 6 électrons de valence

→ [S] famille de l'oxygène donc 6 électrons de valence

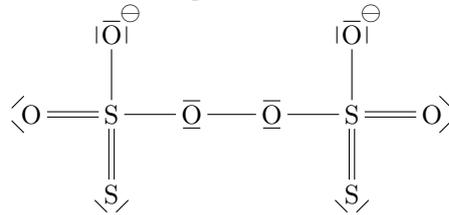
→ 2 charge \ominus donc 2 électrons en plus

→ Total : $2 * 6 + 3 * 6 + 2 = 32$ électrons, 16 doublets.

▷ Méthode simple :



◇ **Tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$** : immédiat avec le schéma précédent.



- 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 ?

◇

Réponse

L'écriture des schémas de LEWIS montre qu'il existe des liaisons S=S, donc symétriques, pour lesquelles le n.o. se calcule en attribuant la moitié des électrons de la liaison à chaque atome de soufre. On en déduit que le soufre est présent à des **nombre d'oxydation différents** dans ces édifices : les atomes centraux ont un n.o. de +IV alors que les atomes périphériques ont un n.o. de 0. Le n.o. calculé à la question 2 correspond au **nombre d'oxydation moyen** du soufre dans l'édifice.

◇



IV Dismutation du dioxyde d'azote

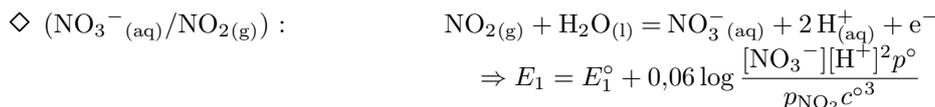
En présence d'eau, le dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(\text{g})}$ peut se dismuter en ions nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ et nitrites $\text{NO}_2^-(\text{aq})$. Cette réaction produit des protons $\text{H}^+(\text{aq})$, à l'origine des pluies acides.

- 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 $\text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^-(\text{aq})$ ($E_2^\circ = 0,85 \text{ V}$).

◇

Réponse

On a :



◇

- 2) Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que 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.

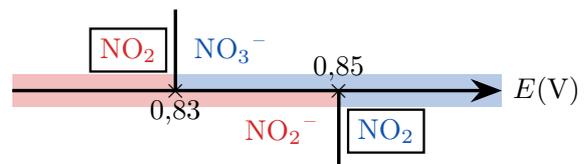
◇

Réponse

D'où le diagramme :

On calcule les potentiels frontière connaissant la convention de tracé :

$$\begin{aligned} E_{1,\text{front}} &= E_1^\circ + 0,06 \log c_t = E_1^\circ = 0,83 \text{ V} \\ \text{et} \quad E_{2,\text{front}} &= E_2^\circ + 0,06 \log c_t = E_2^\circ = 0,85 \text{ V} \end{aligned}$$



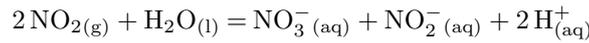
Ainsi, **les domaines de prédominance de NO_2 sont disjoints** : il va spontanément réagir avec lui-même pour donner des formes qui peuvent coexister au même potentiel, c'est-à-dire qu'il se dismute.

On observe cependant que les potentiels frontières sont très proches, donc la réaction associée sera très limitée (grossoièment, il faut $|\Delta E_{\text{lim}}| \approx 0,20 \text{ V}$ pour avoir totalité ; cela dépend du nombre d'électrons échangés mais sûrement avec une différence de $0,02 \text{ V}$ on n'y est pas !)

◇

- 3) Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.

Réponse



- 4) Exprimer sa constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

Réponse

On pourrait refaire le calcul du cours, mais ça n'est pas demandé : on donne simplement

$$K^\circ = 10^{\frac{|\Delta E^\circ|}{0,06}} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} \Leftrightarrow K^\circ = 2,15$$

en prenant la valeur absolue puisqu'on a déterminé que la réaction était favorisée à la question précédente (domaines disjoints $\Leftrightarrow K^\circ > 1 \Leftrightarrow$ réaction favorisée). Elle est donc en effet favorisée, mais très peu, on a K° proche de l'unité, c'est cohérent.



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

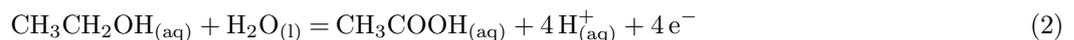
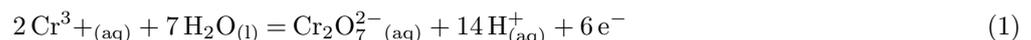
◇ Masses molaires atomiques :

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.

Réponse

Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. On écrit les deux demi-équations qu'on combine ensuite en éliminant les électrons :



D'après la donnée des couples, l'éthanol est le réducteur, il se fait donc **oxyder**, alors que le dichromate est l'oxydant, donc il est réduit.



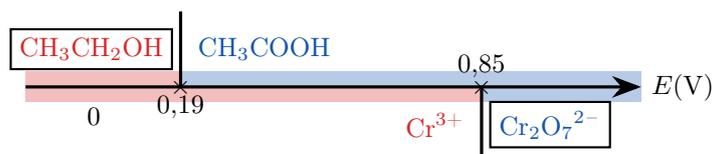
- 2) Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.

Réponse

On a 12 électrons échangés, d'où la constante

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06} |\Delta E^\circ|} = 10^{228}$$

On prend la valeur absolue puisque la réaction est favorisée dans le sens direct, sinon l'éthylotest ne marcherait pas. Une autre manière de s'en convaincre est de faire un diagramme de prédominance/une échelle en potentiels limites. Ici, pour simplifier on peut supposer que les potentiels limites sont les potentiels standard, et on obtient le diagramme de prédominance suivant :



On voit bien que la réaction prépondérante est favorisée puisque les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints ! Par ailleurs, comme la différence de E° est grande (i.e., $> 0,20$ V), elle sera en effet totale.

- 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.

Réponse

À la limite tolérée dans le sang, on a la concentration massique

$$c_{m,\text{sang}} = 0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{or} \quad c_{m,\text{air}} = \frac{c_{m,\text{sang}}}{2100} \quad \text{et} \quad c_{\text{air}} = \frac{c_{m,\text{air}}}{M_{\text{éthanol}}} \Leftrightarrow c_{\text{air}} = \frac{c_{m,\text{sang}}}{2100 M_{\text{éthanol}}}$$

A.N. : $c_{\text{air}} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- 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.

Réponse

Il faut comprendre comment le système fonctionne, et pour ça rien de mieux qu'un schéma. On a un ballon de volume $V = 1 \text{ L}$ rempli d'air *a priori* à la concentration c_{air} en éthanol, soit une quantité $n_a = c_{\text{air}} V = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}$.

Au-dessus de ce ballon se situe l'éthylotest, dans lequel se trouvent des cristaux de dichromate de potassium qui se colorent en vert (présence d'ions Cr^{3+}) au contact de l'alcool de l'air. Ainsi, on suppose que le trait de jauge mentionné dans l'exercice doit faire référence à une limite placée sur l'appareil pour que l'utilisateur-ice puisse repérer le seuil toléré pour la conduite.

Si on veut que cette limite corresponde à la quantité n_a d'alcool dans l'air, c'est donc que la quantité de matière de dichromate qui réagit jusqu'à ce trait de jauge est introduit en **proportions stœchiométriques** avec l'éthanol de l'air. C'est en fait une sorte de dosage par titrage, et on cherche la relation à l'équivalence !

En dressant un rapide tableau d'avancement, on trouve la relation

$$n_{\text{dichromate}} = n_i - 2\xi_f = 0 \quad \text{et} \quad n_{\text{éthanol}} = n_a - 3\xi_f = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{n_i}{2} = \frac{n_a}{3} \Leftrightarrow n_i = \frac{2}{3}n_a$$

Pour la masse

$$m_i = \frac{2}{3}n_a M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \Rightarrow \underline{m_i = 1,0 \text{ mg}}$$



VI Pile argent-zinc

On s'intéresse à une pile schématisée par $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}_{(aq)}^+||\text{Zn}_{(aq)}^{2+}|\text{Zn}_{(s)}$, 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 $V' = 250 \text{ mL}$.

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

- 1) Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode par un raisonnement sur le trajet des électrons.

Réponse

La f.é.m. de la pile est la différence entre les **potentiels rédox** des deux électrodes **dans la situation initiale** avant qu'elle n'ait commencé à débité, donnés par la relation de NERNST. On écrit donc les demi-équations et les potentiels associés avant de faire la différence :

$$\text{Ag}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + e^- \quad \Rightarrow \quad E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log c = 0,76 \text{ V}$$

$$\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \Rightarrow E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log c' = -0,78 \text{ V}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{e = |\Delta E| = 1,54 \text{ V}}$$

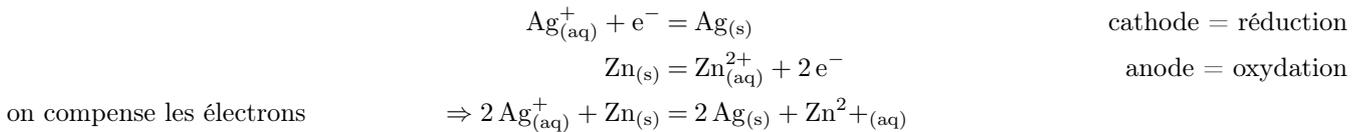
puisque la f.é.m. est forcément positive.

Dans un circuit, les électrons migrent du **potentiel le plus bas** vers le **potentiel le plus haut** ($\vec{F}_{\text{lorentz}} = q\vec{E}$ et \vec{E} analogue à \vec{g} donc va des potentiels les plus hauts aux potentiels les plus bas, mais $q_{\text{électron}} = -e$ donc \vec{F} dans le sens opposé), donc ici du **zinc vers l'argent**. Or, par définition, c'est **l'oxydation qui crée les électrons**, et la **réduction qui les consomme**; forcément, à l'électrode de zinc il y a formation d'électrons et à l'électrode d'argent il y a réception; ce sont donc respectivement **l'anode** et **la cathode**.



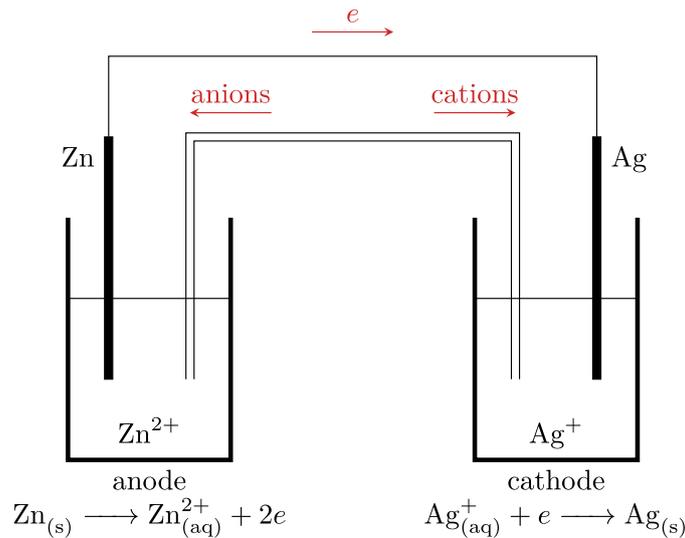
- 2) Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes, puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.

Réponse



- 3) Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.

Réponse



- 4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est utilisée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs d'abord puis en A·h ensuite, a-t-elle débité? Ça fait combien de smartphones?

Réponse

On cherche l'état final. Il nous faut donc la valeur de K° . Or, on a

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} |\Delta E^\circ|} = 10^{\frac{2}{0,06} (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)} \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = 10^{53}}$$

On pourra donc **supposer la réaction totale** (ce qu'on vérifiera après coup). On dresse donc le tableau d'avancement, et on fait attention à bien faire un **bilan en quantité de matière** puisque les volumes sont différents :

Équation		$2\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Zn}_{(s)}$	\rightarrow	$2\text{Ag}_{(s)}$	+	Zn^{2+}
Initial	$\xi = 0$	cV		excès		excès		$c'V'$
Final	ξ_f	$cV - 2\xi_f = \varepsilon V$		excès		excès		$c'V' + \xi_f$

En supposant la réaction totale, on a donc $\xi_f = \xi_{\max} = \frac{cV}{2}$, soit

$$[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{c'V' + \frac{cV}{2}}{V'} \Leftrightarrow \boxed{[\text{Zn}^{2+}]_f = c' + \frac{cV}{2V'}} \Rightarrow \underline{[\text{Zn}^{2+}]_f = 0,34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On vérifie l'hypothèse de totalité en appelant ε la concentration de Ag^+ restante, et on la trouve grâce à la constante de réaction :

$$K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f c^\circ}{\varepsilon^2} \Leftrightarrow \boxed{\varepsilon = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{K^\circ}}} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_f = 1,8 \times 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ce qui est bien négligeable : l'hypothèse est validée ✓.

On trouve la quantité d'électricité en multipliant la quantité de matière d'électrons échangés ($n_{e^-, \text{tot}} \xi_f$) par la charge électrique d'une mole d'électrons ($\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$) :

$$Q = 2\xi_f \cdot \mathcal{F} \Leftrightarrow \boxed{Q = cV\mathcal{F}} \Rightarrow \underline{Q = 1,7 \times 10^4 \text{ C} = 4,7 \text{ A}\cdot\text{h}}$$

Un smartphone gourmand tourne autour des 4000 mA·h, soit 4 A·h : ça fait donc suffisamment de charge pour 1,2 smartphone !

