





TD C4 | Chimie



## Réaction d'oxydoréduction

 exercice sera corrigé en TD ;

 exercice classique / important ; à maîtriser pour les concours ;

 niveau de difficulté de l'exercice.

### Le cahier d'entraînement

Les exercices issus du cahier d'entraînement sont à retrouver :



Exercices pour s'entraîner les trois sections 22, 23 et 24 !

#### Exercice 1 : Réaction d'oxydoréduction en milieu acide ou basique



- ① Équilibrer les demi-équations des couples suivants en milieu acide puis en milieu basique :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- ② Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cu}$  en milieu acide puis en milieu basique.

#### Exercice 2 : Dismutation



- ① Écrire les réactions de dismutation de l'ion cuivre  $\text{Cu}^+$  et de l'eau oxygénée. On donne les couples :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .
- ② Écrire la réaction de médiamutation du fer. On donne les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$ .

#### Exercice 3 : Nombres d'oxydation



- ① Déterminer les nombres d'oxydation des éléments contenus dans les espèces chimiques suivantes :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ② Pour les couples suivants :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 
  1. Déterminer l'oxydant et le réducteur.
  2. Vérifier que la variation du nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons échangés entre les deux espèces.

**Exercice 4 : Pile Daniell**



Une pile Daniell est constituée de deux demi-piles :

↪ d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc ( $Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ ),

↪ d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre ( $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ ).

reliées par un pont salin.

On branche un milliampèremètre aux bornes de la pile et on constate :

↪ que la solution de sulfate de cuivre, initialement bleue, se décolore,

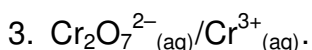
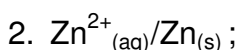
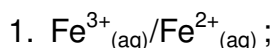
↪ que l'électrode de zinc est consommée.

- ① Identifier l'anode et la cathode et écrire les demi-équations d'oxydoréduction qui s'y produisent.
- ② Écrire l'équation de la pile.
- ③ Représenter schématiquement la pile en faisant apparaître son pôle « + », son pôle « - », le sens de déplacement des électrons et le sens du courant qui circulent dans le circuit extérieur.
- ④ Que se passe-t-il si on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre ?

**Exercice 5 : Potentiels d'oxydoréduction**



① Donner les potentiels d'oxydoréduction, en fonction du potentiel standard, des couples suivants à 25°C :



**Exercice 6 : Détermination d'un nouveau potentiel standard**



Déterminer le potentiel standard du couple  $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ , connaissant les potentiels standards des couples suivants :  $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$  ( $E_1^\circ = -0,440\text{ V}$ ) et  $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$  ( $E_2^\circ = -0,037\text{ V}$ ).

**Exercice 7 : Relation entre les potentiels redox et la constante d'équilibre**



On considère la réaction entre l'ion permanganate, du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (potentiel standard  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$ ) et l'ion fer(II), du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (potentiel standard  $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ ).

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Déterminer la relation entre la constante d'équilibre  $K^\circ$  et les potentiels standards  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ .

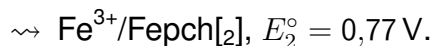
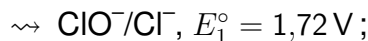
**Exercice 8 : Diagrammes de prédominance**



- ① Tracer, sur une échelle de potentiels d'oxydoréduction, le diagramme de prédominance du couple  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ , de potentiel standard  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ .
- ② Tracer, sur une échelle de potentiels d'oxydoréduction, le diagramme de prédominance du couple  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ , de potentiel standard  $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ .

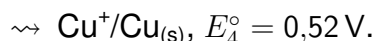
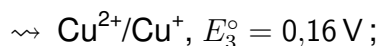
On prendra pour convention que l'espèce  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  prédomine si la concentration en  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  est inférieure à une valeur  $C_{\text{max}}$ .

On donne les deux couples suivants :



- ③ On prépare une solution acide à base d'ions  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et d'ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Une réaction se produit-elle ?

L'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  est impliqué dans deux couples redox :



- ④ Montrer que l'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  se dismute.  
Pour cela, on utilisera les diagrammes de prédominance.

**Exercice 9 : Potentiel d'électrode**



Exercice à faire sans calculatrice.

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, les électrodes suivantes :

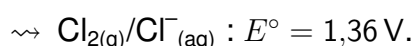
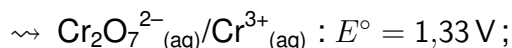
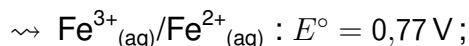
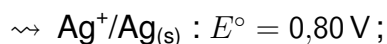
① une électrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent de concentration molaire  $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

② une électrode de platine dans une solution de sulfate de fer (II) de concentration molaire  $C_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  et de chlorure de fer (III) de concentration molaire  $C'_2 = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mole/L}$  ;

③ une électrode de platine dans une solution de dichromate de potassium de concentration molaire  $C_3 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et de sulfate de chrome (III) de concentration molaire  $C'_3 = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$ , la solution ayant un  $pH = 2,00$ ;

④ une électrode de platine platiné dans de l'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_4 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , dans laquelle barbote du dichlore gazeux sous une pression  $P = 0,50 \text{ bar}$ .

Données : couples



On prendra  $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\log(2) = 0,30$  et  $\log(4) = 0,60$ .

### Exercice 10 : Ethylotest

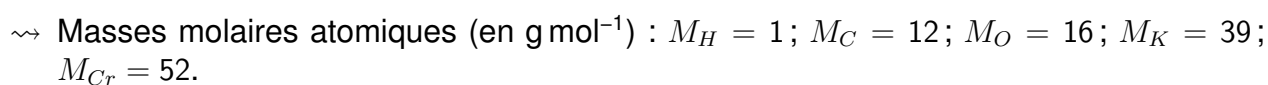
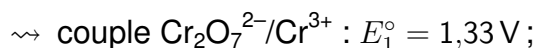


M. Melzani

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  $0,50 \text{ g}$  d'éthanol par litre de sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité  $1 \text{ L}$  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.

On donne :



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  $0,50 \text{ g}$  d'alcool par 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.

**Exercice 11 : Pile à combustible**



M. Melzani

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma ci-dessous.

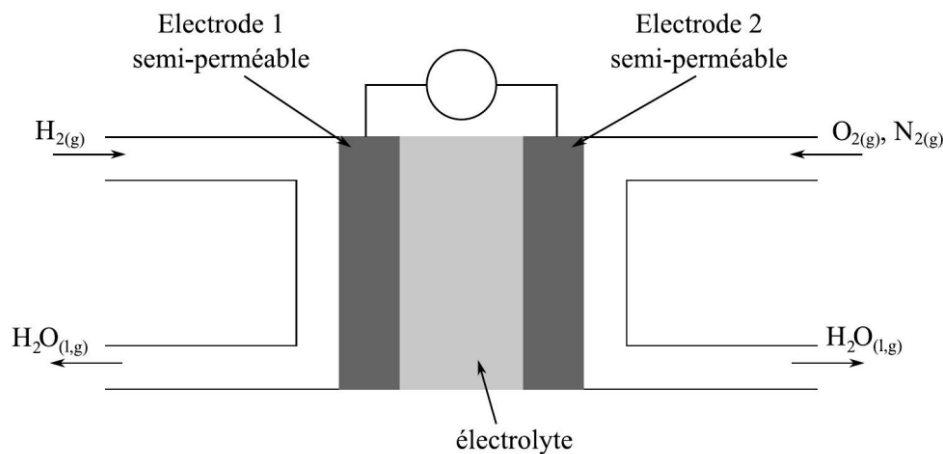
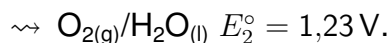
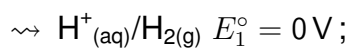


FIGURE 1 – Schéma d'une pile à combustible.

Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont :



- ① À partir des informations du schéma, attribuer la cathode et l'anode aux électrodes 1 et 2, et faire apparaître le sens de circulation des électrons.
- ② Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- ③ Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- ④ En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.
- ⑤ Pour une pression des gaz de 1 bar et un pH nul, quelle est la tension à vide  $U_1$  de la cellule ?

**Exercice 12 : Pile Chrome / Fer**



E. Thibierge

Données :  $E^\circ_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$  et  $E^\circ_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $\log(2) = 0,3$ .

① On plonge une électrode de platine dans une solution  $s_1$  contenant du sulfate de fer (II)  $c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de fer (III)  $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  : on constitue ainsi la demi-pile no 1. Cette solution  $s_1$  est suffisamment acide pour qu'aucun précipité constitué de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  ou de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  n'apparaisse.

Écrire la demi-équation électronique du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans la demi-pile n°1. Déterminer le potentiel de l'électrode de platine.

② On plonge une deuxième électrode de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) de concentration  $c_3 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de chrome (III)  $c_4 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  : on constitue ainsi la demi-pile no 2. Le pH de la solution est fixé à 1,0. Mêmes questions.

③ On relie les demi-piles par un pont salin et on fait débiter la pile dans une résistance  $R$ . Faire un schéma annoté de la pile en précisant le sens de circulation des électrons et des ions.

④ Identifier l'anode et la cathode. Calculer la force électromotrice  $E_0$ .

⑤ Écrire la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

**Exercice 13 : Titrage du sérum physiologique**



Banque PT

Le sérum physiologique est généralement composé d'eau distillée et de chlorure de sodium dilué à 9 pour 1000, contenant 9 g de NaCl par litre de solution. Il est essentiel que cette concentration soit respectée compte tenu de ses usages médicaux.

On titre 5 mL de sérum physiologique à la concentration  $c_f$  diluée 5 fois par une solution de nitrate d'argent de concentration  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .

On complète la solution titrée par 95 mL d'eau distillée.

On effectue un suivi potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de sulfate mercurieux, la courbe obtenue est fournie en annexe, figure 3. On admet que dès la première goutte de nitrate d'argent versée, un précipité de chlorure d'argent apparaît.

Données :

$\rightsquigarrow pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$  ;

$\rightsquigarrow E^\circ(\text{Ag}^+/\text{chAg}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$  ;

$\rightsquigarrow E^\circ(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}) = 0,62 \text{ V}$  ;

$\rightsquigarrow M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1}$  ;

$\rightsquigarrow M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

① Déterminer la concentration attendue en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.

② Comparer à la concentration expérimentale mesurée.

③ Exprimer la tension mesurée en fonction de la concentration en solution des ions  $\text{Ag}^+$ .

④ À l'aide de la tension mesurée à la demi-équivalence, évaluer le  $pK_s$  et le comparer à la valeur tabulée.

