

TD : 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 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.
- 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 $\text{Cr}_{(\text{s})}$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$.
- 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.
- 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.
- 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.

III 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 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° en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

IV 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.

V 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 $V' = 250 \text{ mL}$.

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

- 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 ?

VI Stabilisation du cuivre I par précipitation

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre de n.o.(Cu) = I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E_1^\circ = 0,52 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$$

- 1) Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Les ions cuivre I forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(\text{s})}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

- 2) Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis les demi-équations rédox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.
- 3) En déduire la relation de NERNST pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standard E_3° et E_4° , respectivement. Exprimer alors E_3° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_1° d'une part, puis E_4° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_2° d'autre part. Calculer les valeurs numériques.
- 4) Expliquer alors en quoi les ions cuivre I sont stabilisés en présence d'ions iodure.

VII Dosage colorimétrique en retour

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer II en présence d'acide sulfurique, garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^\circ = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

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

- 1) Écrire l'équation bilan du titrage rédox direct.
- 2) Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre, puis la calculer. 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 $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_{\text{eau}} = 90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $c_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque que $V_{3,\text{equi}} = 12 \text{ mL}$ 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.

VIII Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015

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 de la Figure 6.1

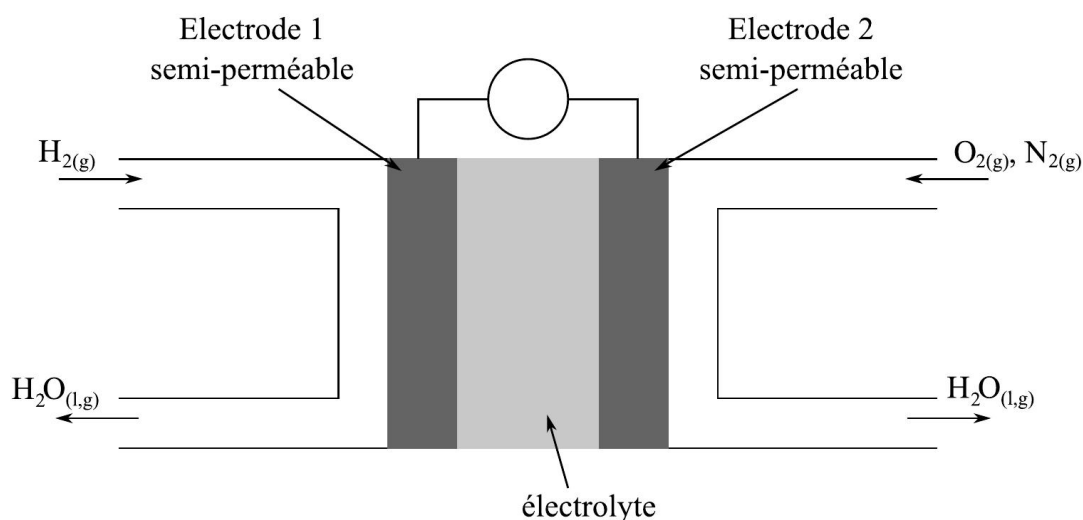


FIGURE 6.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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 $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

- 1) Indiquer la position des atomes constitutifs des réactifs et du produit dans le tableau périodique. En déduire leur nombre d'électrons de valence et ainsi les schémas de LEWIS des trois molécules.

- À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.
- Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

- Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.
- Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

IX Accumulateur lithium métal

oral banque PT

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 MnO_2 , la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

- ◇ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$.
- ◇ Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- ◇ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{LiMnO}_{2(\text{s})}) = 0,65 \text{ V}$.

- Indiquer la position du lithium dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- La pile contient-elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- Déterminer la force électromotrice de la pile.
- Déterminer la capacité C de la pile en A·h pour une masse initiale de 2 g de lithium.

X Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

écrit PT 2016

Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium (Na^+ ; ClO^-) dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. À un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium (K^+ ; I^-) à 15% en masse et 5,0 mL d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ à $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

Données à 298 K

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

- Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- Sachant que les ions iodure et l'acide éthanóique sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.