

TD (TC7) Réactions d'oxydoréduction

Capacités exigibles

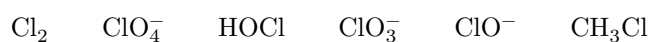
- Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce : exercices 1 et 9
- Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément : exercice 1
- Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple : exercice 1
- Exploiter la formule de Nernst : quasiment tout les exercices
- Décrire le fonctionnement d'une pile : exercices 3, 6 et 7.
- Lecture et utilisation de diagrammes de prédominance : exercices 4, 5 et 10.

Exercices et résolutions de problèmes

Dans tout les exercices, on se place à $T_0 = 298 \text{ K}$ et on fera l'approximation $\frac{RT_0}{F} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V}$

1. Nombres d'oxydation

1. Déterminer l'intervalle des nombres d'oxydation possibles pour l'élément chlore ($Z = 17$) sachant qu'il est dans l'avant dernière colonne du bloc p de la classification périodique.
2. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces suivantes :



3. Le chrome Cr a pour numéro atomique $Z = 24$, et il est moins électronégatif que l'oxygène.
 - a) Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire ensuite la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
 - b) Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base

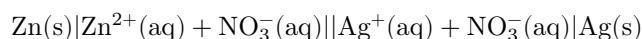
2. Réactions redox et constantes d'équilibre

Pour chacun des couples ci-dessous, écrire les demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan dans le sens thermodynamiquement favorisé ($K^\circ \geq 1$).

1. $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq}) (E^0 = 0,54 \text{ V})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s}) (E^0 = -0,76 \text{ V})$.
2. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) (E^0 = 0,037 \text{ V})$ et $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l}) (E^0 = 1,23 \text{ V})$.
3. $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) (E^0 = 0,68 \text{ V})$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}(\text{l}) (E^0 = 1,77 \text{ V})$.

3. Pile zinc-argent

À $t = 0$, on branche la pile suivante sur une résistance :



Le pont salin contient des cations potassium K^+ et des anions nitrates NO_3^- . Initialement :

- solution du compartiment de gauche (volume $V_0 = 500 \text{ mL}$) : $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NO}_3^-]_0 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution du compartiment de droite (volume $V_0 = 500 \text{ mL}$) : $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{NO}_3^-]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Écrire les demi-équations associées aux 2 couples mis en jeu, calculer le potentiel de Nernst de chaque demi-pile à $t = 0$. En déduire la polarité de cette pile.
2. Schématiser la pile, préciser le sens du courant et les déplacements de charges dans le circuit, les solutions et le pont salin.
3. Calculer les concentrations en ions à l'état final lorsque la pile ne débite plus. Les composés solides seront considérés en large excès.
4. Quelle quantité d'électricité (charge totale en coulombs), a-t-elle débité ? Sachant que la pile est usée au bout de 30 min et le courant constant, en déduire l'intensité i circulant dans le circuit.

Données : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; Constante de Faraday $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

4. 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 H^+ , à l'origine des pluies acides.

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

5. Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

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

Données : potentiels standards des couples $\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$ $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

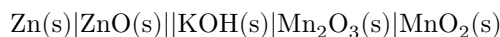
1. Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra 1 mol.L^{-1} comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

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

1. Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples $\text{CuI}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{CuI}(\text{s})$.
2. En déduire la relation de Nernst pour les couples $\text{CuI}(\text{s})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{CuI}(\text{s})$ en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de pKs et E_1° , et de même E_4° en fonction de pKs et E_2° . Calculer les valeurs numériques.
3. Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

6. Pile alcaline

Les piles alcalines fonctionnent par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{O}_2)$. On suppose que cette pile fonctionne à 25° C . On note cette pile :



1. Écrire les demi-équations associées aux 2 couples mis en jeu. Sachant que le pH est maintenu constante à 13, calculer le potentiel de Nernst de chaque demi-pile.
2. Déterminer l'anode, la cathode, la f.é.m. de cette pile ainsi que son équation de fonctionnement.
3. Une pile de catégorie R20 possède une autonomie de 16500 mAh, c'est à dire que la pile peut débiter 16,5 A pendant 1h. Déterminer la masse minimale de la pile. On négligera la masse du pont salin et de la carcasse.

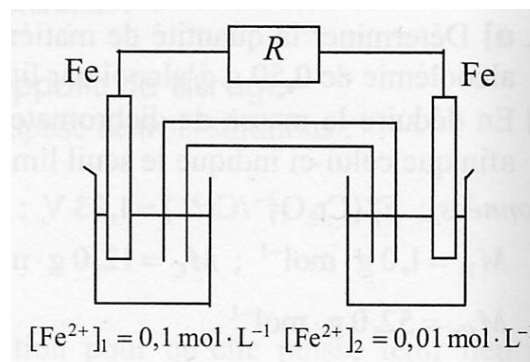
Données :

- $E^0(\text{ZnO}/\text{Zn}) = -1,94 \text{ V}$ et $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3) = -0,44 \text{ V}$
- $M(\text{MnO}_2) = 87 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g.mol}^{-1}$
- Constante de Faraday $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

7. Pile de concentration

On branche à $t = 0$ la pile ci-contre à une résistance. Cette pile est construite en associant deux demi-piles chacune composée d'une électrode de fer et d'une solution aqueuse de sulfate ferreux ($\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à une concentration initiale indiquée sur la figure ci-contre. A 298 K, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})) = E^\circ = -0,44 \text{ V}$.

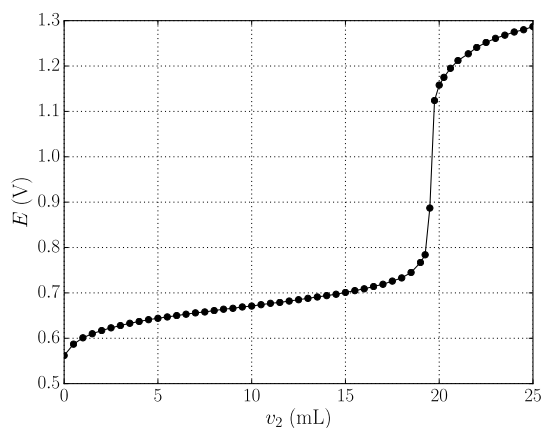
1. Calculer les potentiels initiaux de chaque électrode.
2. En déduire la polarité de la pile. Déterminer l'anode et la cathode
3. Déterminer la composition de chaque solution lorsque la pile ne débite plus. Les composés solides seront considérés en large excès.



8. Titrage potentiométrique

Un dosage réalisé par une réaction d'oxydo-réduction peut être suivi par potentiométrie, c'est-à-dire en mesurant le potentiel de la solution. On considère le cas d'une solution de sulfate de fer(II) FeSO_4 de concentration c_1 inconnue, dont on place un volume $v_1 = 20,0 \text{ mL}$ dans un bécher. Une solution de sulfate de cérium ($\text{CeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $M = 404,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est préparée en dissolvant 1011 mg dans 250,0 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution, dont la concentration en ions Ce^{4+} est c_2 , est placée dans une burette. L'ion Ce^{4+} donne une couleur jaune à la solution, mais qui n'est pas assez intense pour permettre un dosage colorimétrique. On procède donc à un dosage potentiométrique.

Une électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS) sont plongées dans le bécher (de l'eau est ajoutée pour obtenir l'immersion). Un potentiomètre mesure la différence de potentiel U entre la première et la seconde, dont on déduit le potentiel de l'électrode de platine par rapport à l'électrode standard à hydrogène $E = U + 0,244$. La figure ci-dessous montre ce potentiel en fonction du volume de la solution de cérium versé avec la burette.



Couple	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,68

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$$

1. Pour chacun des deux couples, écrire la demi-équation d'oxydo-réduction puis le potentiel de Nernst.
2. Écrire la réaction d'oxydo-réduction ayant lieu au cours de ce dosage. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.
3. Expliquer le saut de potentiel à l'équivalence.
4. Relever le volume versé $v_{2,eq}$ à l'équivalence et en déduire la concentration c_1 en ions Fe^{2+} de la solution de sulfate de fer.
5. Déterminer l'expression théorique du potentiel E en fonction du volume versé v_2 , lorsque celui-ci est inférieur au volume d'équivalence $v_{2,eq}$. Exprimer ce potentiel en fonction de v_2 et $v_{2,eq}$. Quelle est la valeur du potentiel lorsque $v_2 = v_{2,eq}/2$ (demi-équivalence) ?

9. Nombres d'oxydation du soufre

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

1. Déterminer sans construire de schéma de Lewis le nombre d'oxydation du soufre dans les espèces chimiques SO_2 , SO_4^{2-} et SO_3 .
2. Calculer par la même méthode le nombre d'oxydation du soufre dans les espèces $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
3. Écrire les représentations 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 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ présente une liaison simple O-O.
4. Que peut-on conclure de ces représentations à propos du no du soufre ? D'où vient le «problème» ? Que représente le nombre d'oxydation calculé à la question 2 ?

10. Domaines de prédominance

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces des couples $\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})/\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$. En déduire l'équation de la réaction entre ces deux couples dont la constante d'équilibre est supérieure à 1. Calculer la valeur de cette constante.
2. On mélange un volume $V_1 = 25,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cérium III ($\text{Ce}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cobalt III ($\text{Co}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration $C_2 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a) Déterminer la composition finale de la solution.
 - b) En déduire le potentiel final de la solution.

Données : $E^0(\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})) = 1,80 \text{ V}$ et $E^0(\text{Ce}^{4+}(\text{aq})/\text{Ce}^{3+}(\text{aq})) = 1,74 \text{ V}$