

## TD05 – Réaction d’oxydo-réduction

### Exercice 1 – Composition d’un système à l’équilibre

On considère un système de composition suivante :

$$[\text{Sn}^{2+}]_i = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Sn}^{4+}]_i = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_i = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}]_i = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Utilisation des potentiels :
  - 1.a. En utilisant les potentiels d’électrode des deux couples, indiquer le sens spontané d’évolution du système.
  - 1.b. En écrivant l’égalité des potentiels à l’équilibre, déterminer l’avancement final de cette réaction. En déduire la composition finale (précise) du système.
2. Utilisation de la relation de Guldberg et Waage :
  - 2.a. En comparant les potentiels standard, écrire l’équation de la réaction redox spontanée entre les deux couples. Déterminer sa constante d’équilibre.
  - 2.b. Calculer le quotient réactionnel initial et montrer que la réaction se déroule spontanément dans le sens direct.
  - 2.c. À l’aide de la relation de Guldberg et Waage, déterminer la composition finale du système.

Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

### Exercice 2 – Pile de concentration

On considère la pile formée par l’association de deux demi-piles constituées toutes deux d’un fil de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre, l’une dans un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  à  $c_1 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 1), l’autre dans un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  à  $c_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (demi-pile 2). Une solution de nitrate d’ammonium gélifié assure la jonction électrolytique interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

1. Faire un schéma de cette pile.
2. Déterminer la polarité de la pile, les équations des réactions se déroulant dans chaque demi-pile et la réaction globale de fonctionnement de la pile.
3. Commenter l’appellation « pile de concentration » pour cette pile.
4. Déterminer les concentrations finales dans chaque bécher lorsque la pile cesse de débiter, ainsi que le potentiel de chaque couple à l’équilibre. En déduire la quantité d’électricité qui a traversé le circuit.

### Exercice 3 – Dismutation de l’eau oxygénée

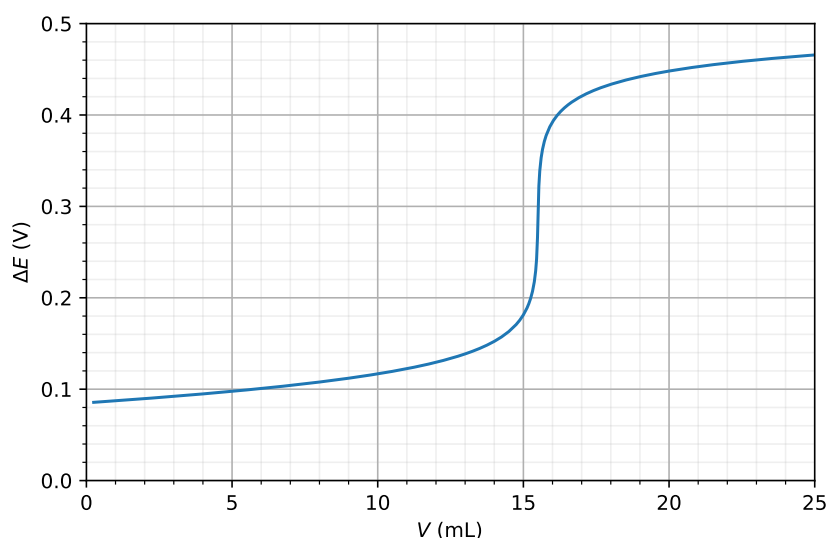
1. On considère une solution aqueuse de peroxyde d’hydrogène, en équilibre avec le dioxygène de l’air. Puisque  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont présents, le potentiel d’électrode de cette solution peut être calculé à l’aide de la formule de Nernst appliquée au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ou bien au couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . En déduire la valeur du potentiel standard  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ .

- En plaçant les couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur un axe en potentiel standard, montrer que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est une espèce instable qui se dismute. Écrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le fait que l'on puisse tout de même conserver plusieurs mois une solution de peroxyde d'hydrogène.
- On considère 1 L d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration  $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On appelle « titre » d'une eau oxygénée le volume de dioxygène gazeux (mesuré en litre) que peut dégager 1 L d'eau oxygénée par dismutation, dans les conditions normales de température et pression ( $0^\circ\text{C}$ , 1 bar). Quel est le titre de cette eau oxygénée ?

Données :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 4 – Titrage d'un sérum physiologique

On veut vérifier la teneur en ions chlorure d'un sérum physiologique. Pour cela, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  d'une solution  $S$  préparée en diluant cinq fois le sérum étudié. On note l'apparition du précipité  $\text{AgCl(s)}$  dès les premières gouttes de solution versée. On suit l'évolution de la différence de potentiel  $\Delta E$  entre une électrode d'argent et une électrode au calomel saturé (notée E.C.S., basée sur le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg(l)}$ ). Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous.

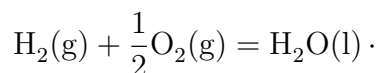


- Quelle précaution faut-il prendre avec l'électrode au calomel lorsqu'on réalise un tel dosage ?
- Expliquer pourquoi l'utilisation d'une électrode d'argent permet de suivre la concentration en ions argent au cours du titrage.
- Déterminer la concentration des ions chlorure dans la solution  $S$  puis dans le sérum.
- Comparer à l'indication portée sur l'étiquette du sérum : 0,9 % en masse de chlorure de sodium.

Données à  $25^\circ\text{C}$  :  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; densité du sérum  $d = 1$ .

## Exercice 5 – Pile à combustible

Dans certaines piles à combustible, on utilise le dihydrogène comme combustible et le dioxygène comme comburant. La réaction globale de la pile a pour équation bilan :



1. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  correspondant à cette réaction (en fonction des activités des constituants). Cette réaction est en fait l'association de deux demi-équations d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant-réducteur  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ .
2. Écrire l'expression des deux demi-équations d'oxydoréduction.
3. Les deux demi-réactions ont lieu sur deux électrodes. Indiquer la réaction cathodique et la réaction anodique.
4. Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction pour les deux couples (à 298 K).
5. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ . Calculer sa valeur à 298 K et commenter.

Données à 298 K :  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ .

## Exercice 6 – 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.

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 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.

Données : potentiels standard :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$   $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$  ; masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{K}) = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 7 – 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 pour garantir un pH très acide. On donne les potentiels standard

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

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

1. Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.
2. Calculer sa constante d'équilibre. 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  $90,0 \text{ mL}$ . 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  $V_E = 12 \text{ mL}$  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.