

# Oxydoréduction – Exercices - Devoirs

## Exercice 1

On s'intéresse aux couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$  et  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$ .

On rappelle que  $\text{MnO}_4^-$  est l'ion permanganate et  $\text{HClO}$  est 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

- ▷ l'acide hypochloreux et l'ion manganèse;
- ▷ l'ion manganèse et l'ion chlorure;
- ▷ l'ion manganèse et le dichlore;
- ▷ le permanganate et le dichlore;
- ▷ le permanganate et l'ion chlorure;
- ▷ le dichlore sur lui-même.

## Exercice 2

Le chrome Cr a pour numéro atomique  $Z = 24$ , et il est moins électronégatif que l'oxygène.

1 - Donner le NO du chrome au sein des espèces  $\text{Cr}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

2 - Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le NO du chrome dans les espèces  $\text{CrO}_4^{2-}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire **ensuite** la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.

4 - Justifier que  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

## Exercice 3

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

1 - Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de Nernst pour les deux couples  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{2(\text{g})}$  (potentiel standard  $E_1^\circ = 0,83 \text{ V}$ ) et  $\text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^-$  (potentiel standard  $E_2^\circ = 0,85 \text{ V}$ ).

2 - Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que  $\text{NO}_2$  se dismute. On choisira  $p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ bar}$  et une concentration frontière  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à pH nul.

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

4 - Exprimer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

## Exercice 4

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 : couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$   $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$  ;  
couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$  ;
- ▷ Masses molaires atomiques :  $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
 $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{K}} = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 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.

## Exercice 5

On s'intéresse à la pile schématisée par  $\text{Ag}_{(\text{s})}|\text{Ag}^+(\text{c})||\text{Zn}^{2+}(\text{c}')|\text{Zn}_{(\text{s})}$   
avec  $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le compartiment de gauche a un volume  $V = 100 \text{ mL}$ , celui de droite un volume  $V' = 250 \text{ mL}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  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.
- 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, a-t-elle débité ?

## Exercice 6

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

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

- 1 - Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion  $\text{Cu}^+$  est instable.  
Pour simplifier, on prendra  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  comme concentration frontrière. Qu'observe-t-on ?  
Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure  $\text{I}^-$  le précipité  $\text{CuI}_{(\text{s})}$ , de produit de solubilité  $K_s = 10^{-11}$ .
- 2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ .
- 3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  en notant leurs potentiels standards  $E_3^\circ$  et  $E_4^\circ$ . Exprimer alors  $E_3^\circ$  en fonction de  $\text{p}K_s$  et  $E_1^\circ$ , et de même  $E_4^\circ$  en fonction de  $\text{p}K_s$  et  $E_2^\circ$ . Calculer les valeurs numériques.
- 4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

## Exercice 7

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant 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  $90,0 \text{ mL}$  d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque  $V_{3E} = 12 \text{ mL}$  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.

## Exercice 8

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 figure 1.

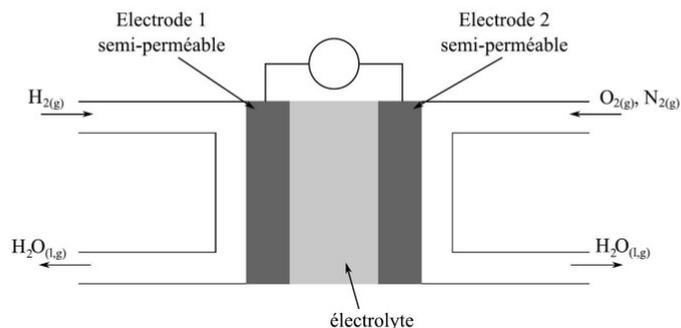


Figure 1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ .

- 1 - Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.
- 2 - 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.
- 3 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- 4 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 5 - 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.

- 6 - 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.
- 7 - 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 ?

## Exercice 9

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  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

Données :

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

- 1 - Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- 2 - Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- 3 - La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- 4 - Déterminer la force électromotrice de la pile.
- 5 - Déterminer la capacité  $C$  de la pile en  $\text{A} \cdot \text{h}$  pour une masse initiale de 2 g de lithium.

## Exercice 10

Après avoir introduit un volume  $V_0 = 2,00 \text{ mL}$  d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) 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'iode de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) à 15 % en masse et 5,0 mL d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  à  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent est égal à  $V' = 16,0 \text{ mL}$ .

Données : potentiels standards à 298 K

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

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