

Feuille d'exercices n°27 : Oxydoréduction

Exercice 1 : Nombres d'oxydation de l'élément phosphore :

Le phosphore est caractérisé par un numéro atomique $Z = 15$.

- 1) Donner sa configuration électronique. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes de cet élément.
- 2) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément phosphore au sein des édifices suivants : $H_3PO_4, PCl_5, P_4, P_2O_5$ et PH_3 .

Exercice 2 : Nombres d'oxydation du soufre :

- 1) Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans les espèces $SO_2, SO_4^{2-}, SO_3, S_2O_3^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}$.
- 2) Ecrire la formule de Lewis de $S_2O_3^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}$ et déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes de soufre. Commenter.

Exercice 3 : Choix d'une réaction de titrage :

On cherche à titrer une solution aqueuse de diiode. On dispose de trois solutions :

- une solution d'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$
- une solution d'ions Mn^{2+}
- une solution d'ions Sn^{2+}

- 1) Quelles doivent être les caractéristiques d'une réaction pour qu'elle convienne pour un titrage ?
- 2) En déduire le réactif le plus approprié pour titrer la solution de diiode.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu.

Données : $E^0_{I_2/I^-} = 0,62V, E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 0,08V, E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15V, E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$.

Exercice 4 : Pile Daniell :

Une pile Daniell utilise les couples $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ (de potentiel standard $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$) et $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ (de potentiel standard $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$).

- 1) Faites un schéma de cette pile.
- 2) Quelle réaction a lieu à chaque électrode ? Laquelle est l'anode ? Laquelle est la cathode ?
- 3) Calculer la f.é.m. E d'une pile Daniell fabriquée avec une solution de sulfate de cuivre à $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de sulfate de Zinc à $c_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4) Au cours du fonctionnement de la pile, comment varient les concentrations $[Cu^{2+}]$ et $[Zn^{2+}]$?
- 5) Combien valent ces concentrations quand la pile s'arrête de fonctionner ?

Exercice 5 : Pile de concentration :

On considère une pile dont les deux électrodes utilisent le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$. La demi-pile de droite a une concentration initiale en Cu^{2+} : $[\text{Cu}^{2+}]_d^0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ tandis que celle de gauche a la concentration : $[\text{Cu}^{2+}]_g^0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne le potentiel standard : $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$.

- 1) Faites un schéma de cette pile.
- 2) Calculer le potentiel de chaque demi-pile. Où est le pôle + de cette pile ? Où est l'anode ? Où est la cathode ? Calculer la fém initiale de la pile.
- 3) Calculer la concentration en Cu^{2+} dans chacun des deux compartiments quand la pile s'arrête de fonctionner.

Exercice 6 : Détermination d'un potentiel standard inconnu :

1) On donne les potentiels standards des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_1^0 = 0,77 \text{ V} \text{ et } E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}}^0 = E_2^0 = -0,44 \text{ V}$$

En déduire le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{(s)}$, que l'on notera E_3^0 .

2) On donne : $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = E_1^0 = 0,96 \text{ V}$ et $E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}_{(g)}) = E_2^0 = 0,98 \text{ V}$.

En déduire le potentiel standard : $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = E_3^0$.

Exercice 7 : Etude d'une pile à combustible :

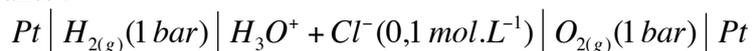
La pile à combustible, qui n'utilise que du dihydrogène et du dioxygène et n'émet aucun gaz polluant, est utilisée systématiquement dans l'alimentation électrique des vaisseaux spatiaux. Si on arrive à résoudre les problèmes liés au stockage du dihydrogène, elle s'imposera comme source d'alimentation des voitures électriques.

On donne les potentiels redox standard à 25°C :

- Couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$: $E_1^0 = 0 \text{ V}$

- Couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$: $E_2^0 = 1,23 \text{ V}$

On considère la pile suivante :



- 1) Ecrire les deux demi-réactions électroniques ayant lieu aux électrodes ainsi que la réaction globale de fonctionnement de la pile.
- 2) Préciser sur un schéma de la pile :
 - la polarité de la pile
 - l'anode et la cathode
 - le sens de déplacement des électrons
- 3) Déterminer la force électromotrice de la pile.
- 4) Le moteur d'une petite automobile requiert une puissance de 50 kW. Déterminer sa consommation en dihydrogène, que vous exprimerez en g/h.

Exercice 8 : Equilibre de dismutation de NO_2 :

1) Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO_3^- , HNO_2 et NO .

Équilibre acido-basique

L'acide nitreux, HNO_2 , et l'ion nitrite, NO_2^- , forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

2) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.

3) Donner le diagramme de prédominance de HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH .

Équilibre de dismutation de NO_2 :

4) Ecrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{2(g)}$.

5) En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, NO_3^- et en nitrites suivant la réaction :



Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.

Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.

Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C. Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides.

6) Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de $pH = 4$, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de $\text{NO}_{2(g)}$ dans l'eau. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote. En déduire la fraction molaire, P_{NO_2} du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.

Données : Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25 °C et $pH = 0$:

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{2(g)}) = 0,83 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_{2(g)}/\text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}.$$

Exercice 9 : Analyse d'un dosage par oxydoréduction :

Données : $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $R.T.\ln(10) / F \approx 0,06 \text{ V}$;

$$E^0_1(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V} ; E^0_2(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

E.1) On envisage le dosage potentiométrique des ions fer(II) par des ions cérium(IV) (ions ferreux et ions cériques) : écrire la réaction de dosage.

Quelle est la quantité d'électricité (i.e. la charge) échangée pour un avancement de 1 mole ?

E.2) Si l'on prépare un mélange initialement équimolaire en ions ferreux et cériques, quelles relations simples aura-t-on entre les concentrations à l'équilibre des ions fer(II) et cérium(IV) d'une part, fer(III) et cérium(III) d'autre part ?

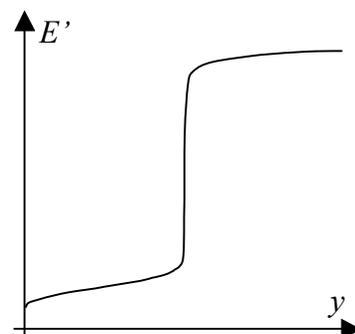
En déduire la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ de cette solution, en fonction de E^0_1 et E^0_2 .

E.3) Exprimer (en justifiant) la constante d'équilibre de la réaction de dosage : $K = f(E^0_1, E^0_2)$.

Faire l'application numérique et conclure.

E.4) On dose une solution ferreuse contenant initialement a mol d'ions fer(II) dans un volume V_0 , par une solution d'ions cérium(IV) de même concentration ; la quantité d'ions cériques apportés à un stade donné du dosage est $y.a$, avec $y \in [0, 2]$. Tout au long du dosage, on mesure la différence de potentiel E' entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode de référence au calomel saturée (E.C.S.). En représentant $E' = f(y)$, on obtient une courbe dont l'allure est figurée ci-contre. On rappelle qu'à 25 °C le potentiel de l'E.C.S. par rapport à l'électrode normale à hydrogène vaut 0,25 V.

E.4.1) Schématiser le dispositif décrit en identifiant clairement les électrodes et la tension mesurée (on ne demande pas de détailler la structure de l'E.C.S.).



E.4.2) Sans nouveaux calculs, donner la valeur du potentiel E' pour $y = 1$. En déduire la proportion d'ions ferreux résiduels (non dosés) lorsque $y = 1$, sous la forme $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} / [\text{Fe}^{2+}]_0$; conclure.

E.4.3) Comparer les concentrations à l'équilibre des espèces du cérium lorsque $y = 2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 2$. En raisonnant de façon analogue sur les espèces du fer lorsque $y = 1/2$; en déduire le potentiel E' de la solution lorsque $y = 1/2$.

Compte tenu des questions précédentes, la courbe obtenue permettra-t-elle ou non un dosage précis (à justifier) ?

Exercice 10 : Contrôle d'alcoolémie :

Environ 1/2 heure après avoir été consommé, l'alcool parvient dans l'intestin grêle où il passe dans le sang. Le cœur propulse le sang veineux vers les poumons pour qu'il s'y oxygène. Dans les alvéoles pulmonaires, les échanges gazeux s'effectuent : 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. L'air alvéolaire est environ 2100 fois moins concentré en alcool que le sang.

Dans les stations services ou en pharmacie, on peut acheter des alcootests jetables. Ils sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool. L'automobiliste souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil toléré des $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ est dépassé.

Données :

Potentiel standard :

Couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
E° (V)	1,33	0,19

Masse molaire :

Elément	C	H	O	Cr	K
M (g.mol^{-1})	12	1	16	52	39,1

Numéro atomique : Cr $Z=24$

$$RT/F \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

IV-1 Ecrire l'équation de la réaction responsable du changement de couleur

IV-2 Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ?

IV-3 Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter. (démonstration non exigée).

IV-4

IV-4-a Déterminer le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.

IV-4-b En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.

IV-5 A propos du chrome

IV-5-a Quels sont les nombres d'oxydation du chrome dans les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} ?

IV-5-b Proposer une configuration électronique pour le chrome. Combien possède-t-il d'électrons de valence ?