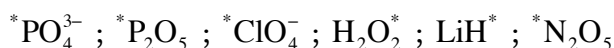


Réactions d'oxydo-réduction

Exercice n°1 (★)

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément * dans :



Exercice n°2 (★)

Exprimer le potentiel d'électrodes de chaque couple *Ox/Red* :

- H_2O_2 / H_2O
- $ClO_4^- / HClO$
- $N_{2(g)} / NH_4^+$
- $AgOH_{(s)} / Ag_{(s)}$
- $PbO_{2(s)} / Pb^{2+}$

Exercice n°3 (★)

- Le nitrate d'ammonium solide, (NH_4^+, NO_3^-) , est un engrais azoté. Dans certaines conditions de température ou de pression, il peut malheureusement exploser en se dissociant en dioxygène, diazote et eau, tous gazeux.
 - Ecrire l'équation de cette réaction de décomposition.
 - Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Préciser les éléments chimiques oxydé et réduit.
- Le nitrure de sodium solide, (Na^+, N_3^-) , est utilisé pour gonfler les airbags dans les véhicules automobiles ; lors d'un choc, il se décompose en diazote gazeux et en métal sodium $Na_{(s)}$.
 - Ecrire l'équation de cette réaction de décomposition.
 - Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Préciser les éléments chimiques oxydé et réduit.
 - Le sodium formé peut, en milieu humide, réagir avec l'eau pour donner du dihydrogène et de l'hydroxyde de sodium. Ecrire l'équation de cette réaction. S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?

Exercice n°4 (★)

- L'eau de javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (Na^+, ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+, Cl^-) en milieu basique. Elle est préparée par réaction directe entre du dichlore et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Écrire le bilan de la réaction d'oxydo-réduction correspondante.

Donnée : les couples *Ox/Red* impliqués sont $ClO^- / Cl_{2(g)}$ et $Cl_{2(g)} / Cl^-$

- Les éthylotests chimiques sont composés d'un réactif chimique changeant de couleur suivant le taux d'alcool (éthanol : CH_3CH_2OH) dans l'air expiré. Ce réactif est le

dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. Écrire le bilan de cette réaction d'oxydo-réduction illustrant ce changement de couleur.

Donnée : les couples *Ox / Red* impliqués sont $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et CH_3COOH / CH_3CH_2OH

3. La vitamine C (dont le nom chimique est acide ascorbique) est une vitamine hydrosoluble de formule brut $C_6H_8O_6$. La concentration molaire d'une solution d'acide ascorbique peut être déterminée par dosage d'oxydo-réduction en deux étapes :

- première étape : tout l'acide ascorbique réagit avec du diiode en excès
Le bilan s'écrit : $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2I^-$
- deuxième étape : le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$)

Le bilan s'écrit : $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

Identifier les couples mis en jeu lors de ce dosage, en précisant pour chacun d'eux l'oxydant et le réducteur. Pourquoi la vitamine C est-elle appelée anti-oxydant ?

Exercice n°5 (★ ★)

A une solution de chlorure de cadmium à $10^{-2} mol.L^{-1}$, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples redox en équilibre.

Données : $E^\circ(Fe^{2+} / Fe_{(s)}) = -0,44 V$; $E^\circ(Cd^{2+} / Cd_{(s)}) = -0,40 V$

Exercice n°6 (★ ★)

1. Déterminer le potentiel standard du couple BrO_3^- / Br^- connaissant celui des couples BrO_3^- / Br_2 et Br_2 / Br^- .
2. Déterminer le potentiel du couple NO_3^- / HNO_2 connaissant celui des couples $NO_3^- / NO_{(g)}$ et $HNO_2 / NO_{(g)}$.

Données : $E^\circ(BrO_3^- / Br_2) = 1,52 V$; $E^\circ(Br_2 / Br^-) = 1,09 V$; $E^\circ(NO_3^- / NO_{(g)}) = 0,96 V$;
 $E^\circ(HNO_2 / NO_{(g)}) = 0,98 V$

Exercice n°7 (★ ★)

Dans un bécher, on introduit à $298 K$ une solution de nitrate de fer (III) de concentration $C_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$ et de l'argent métallique en excès.

1. Écrire les demi-réactions d'oxydo-réduction pour les deux couples mis en jeu.
2. Écrire la réaction chimique se déroulant dans le bécher.
3. Exprimer de deux façons différentes le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution.
4. Calculer la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bécher à $298 K$.
5. Calculer les concentrations à l'équilibre chimique. Commenter.

Données : à $298 K$, $E^\circ(Ag^+ / Ag_{(s)}) = 0,8 V$; $E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 V$

Exercice n°8 (★ ★)

Le système réactionnel est une pile électrochimique à 298 K utilisant le couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$). Dans le bécher A, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]_{0A} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique totalement dissous ($[\text{Fe}^{3+}]_{0A} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans le bécher B, on a mis au départ 50 mL d'une solution à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux ($[\text{Fe}^{2+}]_{0B} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique totalement dissous ($[\text{Fe}^{3+}]_{0B} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au chlorure de potassium. R est une très grande résistance. Les phénomènes dissipatifs dus au pont salin ou à la résistance R sont négligés.

1. Déterminer la différence de potentiel $E_A - E_B$ initiale dans cette pile. Dans quel sens circulent les électrons ?
2. En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (par exemple Fe_A^{3+} pour les ions ferriques présents dans le bécher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile (équation de la pile).
3. Quelle est la valeur de la différence de potentiel lorsque le système n'évolue plus ?
4. Déterminer les concentrations finales en ions ferreux et ions ferriques à l'équilibre.
5. Déterminer la capacité de la pile (quantité d'électricité délivrée dans le circuit extérieur entre l'instant initial et l'état d'équilibre).

Donnée : $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Exercice n°9 (★ ★ ★)

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ($\text{MnO}_{2(s)}$) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) de concentration initiale $C_0 = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, on désire vérifier la concentration de cette solution.

Protocole : on introduit à 298 K une masse $m_0 = 127,2 \text{ mg}$ d'oxalate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) ($\text{Mn}^{2+}, 2\text{Cl}^-$). L'ensemble est titré à l'aide de la solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$) de concentration C_0 . On mesure un volume équivalent $V_{eq} = 18,7 \text{ mL}$. Lors de la réaction, aucune formation de $\text{MnO}_{2(s)}$ n'est observée.

1. Écrire la réaction de titrage admettant comme réactif les ions permanganate et oxalate. Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
2. Comment l'équivalence est-elle repérée ?
3. Le protocole indique qu'on a ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse (dont la quantité de matière n'est pas maîtrisée). Quel est le rôle du chlorure de manganèse ainsi ajouté ?
4. La mesure de m_0 est réalisée sur une balance précise à $\pm 0,1 \text{ mg}$ près. La burette utilisée est de classe A et affiche une précision de $\pm 0,03 \text{ mL}$. Exprimer la concentration C_0 et l'incertitude sur sa mesure.

$$\text{Donnée : } E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} ; E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49 \text{ V} ;$$

$$\text{Masse molaire de l'oxalate de sodium : } M(2\text{Na}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice n°10 (★ ★ ★)

On dispose d'une solution d'étain (II), c'est-à-dire contenant des ions stanneux Sn^{2+} , de concentration inconnue C . L'objectif du dosage est déterminer cette concentration. Le mode opératoire proposé est le suivant :

- dans une erlenmeyer de 100 mL, verser 10 mL de la solution d'étain à doser
 - sous forte agitation, ajouter lentement 5 mL d'une solution de diiode de concentration $C_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lors des premiers ajouts, on observe une décoloration de la solution de diiode au contact de la solution à doser, puis la coloration jaune-orange persiste.
 - on ajoute 5 gouttes d'empois d'amidon
 - on titre le diiode qui n'a pas réagi avec une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la décoloration totale du mélange à titrer.
1. Quel est le nom de l'instrument de verrerie utilisé pour effectuer le prélèvement de 10 mL de solution à titrer et les verser dans l'erlenmeyer ?
 2. Lors d'un dosage volumétrique, qu'appelle-t-on équivalence ?
 3. Écrire la réaction entre le cation stanneux Sn^{2+} et le diiode.
 4. Écrire la réaction des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ avec le diiode.
 5. Montrer qualitativement que ces réactions peuvent a priori servir à un titrage.
 6. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction entre le cation stanneux Sn^{2+} et le diiode à 298 K.
 7. En respectant à la lettre le mode opératoire précédent, lors du dosage diiode/thiosulfate un étudiant repère un volume équivalent $V_{eq} = 0,9 \text{ mL}$. Déterminer la concentration C ainsi obtenue.
 8. Lorsque l'étudiant présente ses résultats (volume équivalent et concentration) à son professeur, ce dernier lui indique que ses valeurs sont sujettes à caution et lui demande de recommencer le titrage après avoir dilué dix fois la solution de thiosulfate de sodium et en conservant le reste du protocole opératoire.
 - a. Décrire la suite des opérations nécessaires pour diluer dix fois une solution. On précisera bien le nom des instruments utilisés.
 - b. Pourquoi ces résultats sont-ils discutables ?
 - c. Que penser de la modification demandée par le professeur ?
 - d. En recommençant selon les nouvelles modalités, l'étudiant obtient un volume équivalent de 9,2 mL. Calculer la nouvelle valeur obtenue pour la concentration C .

$$\text{Données : } E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V} ; E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,62 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V} ;$$

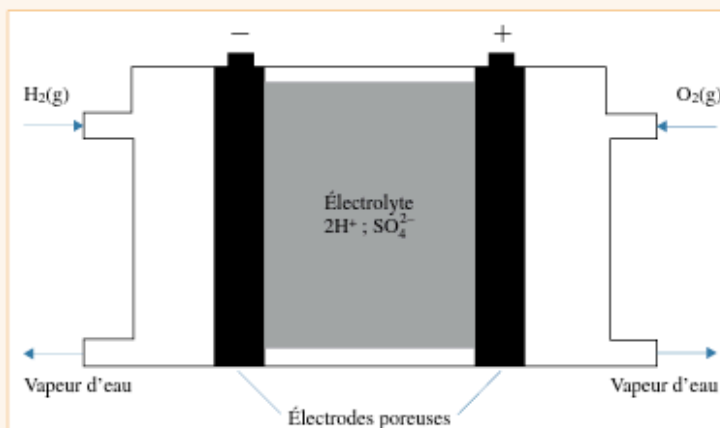
$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$$

Résolution de problème (★★★)

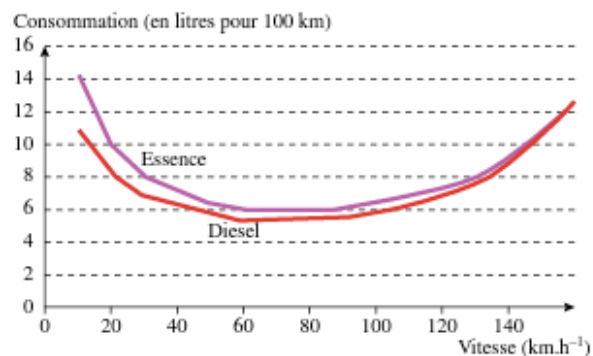
DOCUMENT 1 : Les piles à combustible

Le principe des piles à combustible a été découvert par l'électrochimiste William Grove en 1839, mais leur utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA. Ces piles alimentaient en électricité les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Appolo et fournissaient l'eau de consommation. Les piles à combustible, type hydrogène-oxygène, présentent deux avantages : faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluantes car libérant de l'eau uniquement.

Les premiers véhicules de tourisme fonctionnant grâce aux piles à combustibles seront bientôt commercialisés. Dans les prototypes, 100 cellules électrochimiques sont placées en série. Le courant débité par chacune des cellules vaut 200 A. L'autonomie du véhicule est de 500 km à la vitesse de 100 km.h⁻¹.



DOCUMENT 2 : Schéma de la pile à combustible



DOCUMENT 3 : Consommation en fonction de la vitesse pour un véhicule de tourisme

Couple *Ox/Red* de l'eau : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$; $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$

On s'intéresse au dimensionnement du réservoir dans lequel sera stocké le dihydrogène. Pour un trajet donné, sous quelle pression faut-il stocker le dihydrogène dans cette voiture pour qu'il n'occupe pas plus de volume que l'essence ordinaire ?