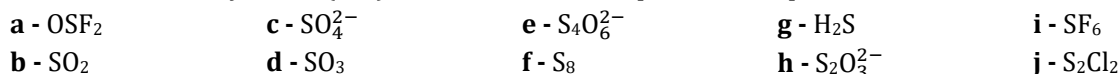


TD n°4 : Oxydo-Réduction

Données pour l'intégralité du TD : $F = 9,65.10^4 \text{ C}$

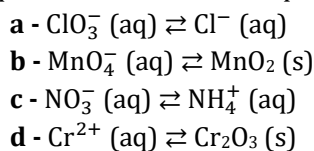
Exercice 1 : Nombre d'oxydation

Donner le nombre d'oxydation (n.o.) de l'atome de soufre pour les composés suivants :



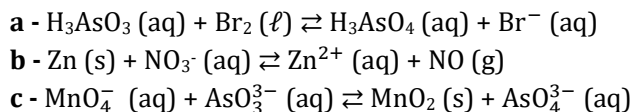
Exercice 2 : Demi-équations d'oxydo-réduction à équilibrer

Équilibrer en milieu acide puis en milieu basique les demi-réactions ci-après se produisant en solution aqueuse :



Exercice 3 : Réaction d'oxydo-réduction à équilibrer

Après avoir équilibré les demi-équations d'oxydo-réduction des couples impliqués en milieu acide, équilibrer les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



Exercice 4 :

Écrire l'équation bilan symbolisant la réaction d'oxydoréduction mettant en opposition en milieu basique (hydroxyde de sodium) les couples redox : $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$; $\text{BiO}_3^- / \text{BiO}_2^-$.

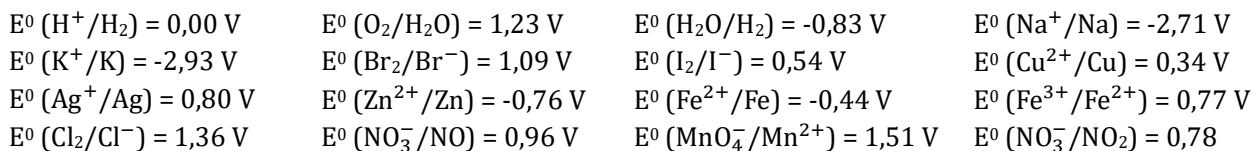
Données : $E^0 (\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 0,81 \text{ V}$ $E^0 (\text{BiO}_3^- / \text{BiO}_2^-) = -0,45 \text{ V}$

Exercice 5 : Sens de réaction

A l'aide des données sur les potentiels rédox, indiquez si les milieux suivants sont réactifs et si oui, précisez l'équation de la réaction principale qui a lieu :

- 1 - On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de HCl .
- 2 - On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de HCl .
- 3 - On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de HNO_3 .
- 4 - On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de AgNO_3 .
- 5 - On fait barboter du dichlore (Cl_2) dans une solution aqueuse de KBr .
- 6 - On mélange de l'eau de brome (Br_2) avec une solution aqueuse de NaI .
- 7 - On mélange de l'eau d'iode (I_2) avec une solution aqueuse de KBr .
- 8 - On mélange une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium (KMnO_4) avec une solution aqueuse de sulfate de fer(II).

Données :



Exercice 6 : Ecriture de la loi de Nernst

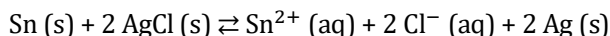
Ecrire la demi équation puis l'expression de la loi de Nernst pour les couples ci-dessous :

- a- $\text{PbO}_2 (\text{s}) / \text{Pb}^{2+} (\text{aq})$
- b- $\text{H}_2\text{AsO}_4^- (\text{aq}) / \text{HAsO}_2 (\text{aq})$
- c- $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$
- d- $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) / \text{Fe} (\text{s})$

Données : $E^0 (\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) = 4,46 \text{ V}$ $E^0 (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
 $E^0 (\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ $E^0 (\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_2) = 0,67 \text{ V}$

Exercice 7 :

Soit l'équation bilan :



1. Calculer la différence de potentiel associée à cette réaction dans les conditions standards et donner l'expression littérale de la différence de potentiel de ces éléments.
2. L'équilibre est atteint quand la différence de potentiel chimique vaut 0, en déduire la valeur de la constante d'équilibre à 298 K. Que pouvez-vous dire de cette réaction ?

Données : $E^0 (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$ $E^0 (\text{AgCl} / \text{Ag}) = 0,22 \text{ V}$

Exercice 8 :

On mélange 100 mL d'une solution contenant les espèces Fe^{3+} et Fe^{2+} , toutes deux à la concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 100 mL d'une solution contenant l'ion Ag^+ à la concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et de l'argent métallique. Prévoir le sens d'évolution spontanée éventuelle du système à une température de 298 K.

Données : $E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^0 (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

Exercice 9 :

On cherche à oxyder des espèces Br^- par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 . Préciser le domaine de pH dans lequel il faut opérer pour que la réaction d'oxydation soit notable.

Données : $E^0 (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$ $E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Exercice 10 : Contrôle d'alcoolémie

Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 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.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en solution acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

1.

- a. En détaillant votre raisonnement et pour chacun des composés des deux couples mis en jeu dans cette réaction, donner le degré d'oxydation de l'atome en gras des couples présents dans les données. On considérera les degrés d'oxydation des deux atomes de carbone identiques.
- b. Ecrire les demi-équations de réduction associées aux couples étudiés.
- c. En expliquant votre démarche, écrire l'équation chimique responsable du changement de couleur.
- d. Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ? Justifier vos réponses.

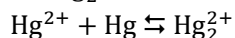
2.

- a. A 298 K, rappeler l'expression de l'équation de Nernst pour un couple rédox (Ox/Red) quelconque tel que :
- $$a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$$
- b. A l'aide de cette équation, exprimer les potentiels $E_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{s})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq}))$ et $E_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq})/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{g}))$.
- c. Donner la condition d'équilibre entre ces deux couples.
- d. Dédire de cette condition d'équilibre la valeur de la constante d'équilibre de l'équation chimique proposée comme la responsable du changement de couleur à la question 1.c.

Données: $E_1^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ $E_2^0(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 0,19 \text{ V}$

Exercice 11 :

Il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel redox du couple Hg^{2+}/Hg . En effet, en présence de mercure métallique (Hg), les ions Hg^{2+} se transforment en ions Hg_2^{2+} selon la réaction suivante :



1. A partir des valeurs des potentiels standards des couples $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ à 298 K, calculer la valeur du potentiel standard $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$.
2. Calculer le rapport des concentrations des espèces Hg_2^{2+} et Hg^{2+} dans une solution aqueuse de sel mercurique -Hg(+II)- et de sel mercureux -Hg(+I)- en équilibre avec du mercure métallique Hg, à 298K.

Données: $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ $E^0(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,80 \text{ V}$