

# SA3 - TD

Potentiels standards d'oxydoréduction à 25 °C :

Couple	$E^\circ$
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	1,80 V
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1,74 V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33 V
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	0,80 V
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77 V
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,19 V
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,40 V
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,76 V
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,66 V

## Exercices d'application directe du cours

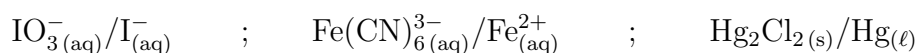
### Exercice n°1 Nombres d'oxydation du soufre

L'élément soufre appartient à la troisième période et à la quinzième colonne du tableau périodique.

- Q1. Calculer le n.o. de l'élément soufre dans les espèces  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3$ , sans représenter la formule de Lewis de ces édifices.
- Q2. On considère les espèces  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .
- Calculer le n.o. de l'élément soufre dans ces espèces avec la méthode précédente.
  - Écrire la formule de Lewis de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  et déterminer le n.o. de chaque atome de soufre dans chaque composé. Commenter.

### Exercice n°2 Demi-équations électroniques

Q1. Établir les demi-équations électroniques des couples :



Q2. En déduire les relations de Nernst correspondantes.

### Exercice n°3 Pile zinc-argent On considère la pile schématisée par :



avec  $c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les deux compartiments ayant même volume.

- Q1. Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement et la constante d'équilibre associée.
- Q2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et le potentiel des électrodes.

## Exercices ★

**Exercice n°4 Réactions d'oxydoréduction**

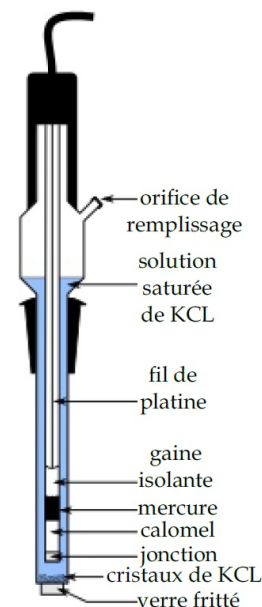
- Q1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces des couples  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . En déduire l'équation de la réaction entre ces deux couples dont la constante thermodynamique est supérieure à 1. Calculer la valeur de cette constante.
- Q2. On mélange un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cérium (III) à  $C_1 = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 25,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cobalt (III) à  $C_2 = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- En vous appuyant sur la réponse à la question Q1., déterminer la composition finale de la solution.
  - En déduire le potentiel final de chacun des couples.
- Q3. À une solution de chlorure de cadmium à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on ajoute de la poudre de fer en excès.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
  - Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples rédox en équilibre.

Q1.  $K^\circ = 10$  ; Q2.  $E = 1,80 \text{ V}$  ; Q3.  $K^\circ = 21,5$  ;  $E = -0,50 \text{ V}$

**Exercice n°5 Potentiels d'électrode**

Donner l'écriture conventionnelle des électrodes suivantes, et calculer leur potentiel.

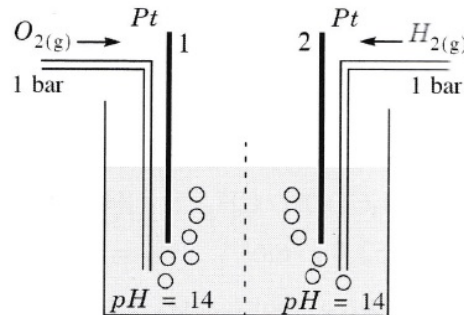
- Q1. Électrode de platine plongeant dans  $V = 100 \text{ mL}$  de solution de sulfate de fer (II) à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de chlorure de fer (III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $3 \text{ Cl}^-$ ) à  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Q2. Électrode d'aluminium plongeant dans une solution de sulfate d'aluminium ( $2 \text{ Al}^{3+}$ ,  $3 \text{ SO}_4^{2-}$ ) à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Q3. Électrode au calomel saturée au KCl (schéma ci-contre) : électrode de platine plongeant dans du mercure liquide  $\text{Hg}_{(\ell)}$  en équilibre avec du chlorure mercureux solide  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$  (ou calomel, précipité provenant des ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ ), dans une solution saturée de chlorure de potassium  $\text{KCl}_{(s)}$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Données : solubilité de  $\text{KCl}$  :  $4,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $\text{p}K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 17,9$
- Q4. On met côte à côte les deux demi-piles 1 et 2. On connecte un voltmètre aux deux électrodes via un fil conducteur, et les deux béciers sont reliés par un pont salin.
- Qu'indique le voltmètre ?
  - Indiquer les polarités de la pile, et le sens dans lequel va s'effectuer la réaction. Quelle demi-pile est l'anode ? La cathode ? Dans quel sens circulerait le courant si on branchait une résistance à la place du voltmètre ?
  - Calculer la capacité de la pile, et l'énergie disponible.  
On fera l'hypothèse que l'électrode d'aluminium n'est pas entièrement consommée.
  - Relier ces observations sur le fonctionnement de la pile aux diagrammes de prédominance ou d'existence des espèces mises en jeu



## Exercices ★ ★

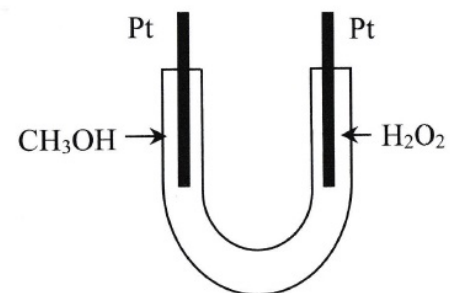
**Exercice n°6 Pile à combustible**

Q1. On réalise une pile à dihydrogène et dioxygène, dont la représentation est donnée ci-dessous :



- (a) Écrire les demi-équations des réactions ayant lieu aux électrodes. Identifier l'anode et la cathode.  
 (b) Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise la transformation qui se déroule lorsque la pile fonctionne. En déduire un avantage majeur des piles à combustibles.
- Q2. On envisage un second dispositif plus pratique à mettre en œuvre : la pile eau oxygénée/méthanol :

- (a) Le méthanol s'oxyde en ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ . Écrire les demi-équations des réactions ayant lieu aux électrodes.  
 (b) On observe à la cathode un dégagement de  $\text{O}_2$ . À quoi est-il dû ? Écrire l'équation de la réaction.  
 (c) Que devient le dioxygène ainsi formé à l'électrode ?

**Exercice n°7 Ethylorest**

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. Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{K}) = 39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Q1. Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.  
 Q2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.  
 Q3. 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.  
 Q4. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.

**Exercice n°8 Préviation de réaction : dosage indirect**

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  et d'ions chlorures  $\text{Cl}^-$ . Son degré chlorométrique  $D$  est le volume (en litres) de dichlore libéré (dans les conditions normales de température et de pression), lorsque 1 L d'eau de Javel réagit selon la réaction :



- Q1. Le bidon indique 8,5 ° chlorométrique. En déduire la concentration  $C_{\text{com}}$  de la solution commerciale en ions hypochlorite.  
Pourquoi ne faut-il absolument jamais mettre d'eau de Javel en présence d'une solution acide?  
Afin de doser une eau de Javel commerciale, on effectue les étapes suivantes. On dilue 40 fois la solution concentrée, contenue dans un bidon, et on obtient une solution  $S_0$ , de concentration  $C_0$  en ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ .
- Q2. On prélève un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$ , à laquelle on ajoute  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ), de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Quelle réaction est susceptible de se produire ? Quelle est sa constante ? Quel sera l'état final (concentrations des différents ions) ?  
Quelle sera la couleur de la solution obtenue ?
- Q3. On dose ensuite cette solution à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée en rajoutant quelques gouttes d'empois d'amidon (qui forme un complexe bleu-foncé en présence de diiode).  
Écrire l'équation de la réaction de dosage, et calculer sa constante.  
Prévoir le volume équivalent que l'on devrait obtenir.
- Q4. On obtient un volume équivalent de 3 mL. En déduire le degré chlorométrique  $D$  et commenter.