Chimie | Chapitre 7 | TD (C7)

Exercice n°1 • Nombres d'oxydation ★☆☆

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse (élément du bloc d) dans les entités suivantes :

$$Mn \quad MnO_2 \quad MnO_4^{2-} \quad Mn^{3+} \quad Mn_2O_3 \quad Mn(OH)_3$$

et de l'élément chlore (élément moins électronégatif que l'oxygène) dans les entités suivantes :

$$Cl_2 \quad ClO_4^- \quad Cl^- \quad HOCl \quad ClO^-$$

Exercice n°2 • Équilibrage de réactions redox ★☆☆

Écrire les réactions suivantes, et préciser la valeur de sa constante d'équilibre (sans démonstration, mais savoir la faire !).

- I_2 avec Zn
- $Cr_2O_7^{2-}$ avec Br^-
- CH_3CH_2OH avec O_2
- dismutation de H_2O_2

Données :

$E_1^\circ = E^\circ(I_2/I^-) = 0,54$ V

$E_2^\circ = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V

$E_3^\circ = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ V

$E_4^\circ = E^\circ(Br_2/Br^-) = 1,09$ V

$E_5^\circ = E^\circ(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0,037$ V

$E_6^\circ = E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V

$E_7^\circ = E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,68$ V

$E_8^\circ = E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,77$ V

Exercice n°3 • Calcul de potentiels d'électrode ★☆☆

Déterminer le potentiel des électrodes suivantes.

Données :

$E_1^\circ = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V

$E_2^\circ = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V

$E_3^\circ = E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V

$E_4^\circ = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ V

$E_5^\circ = E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80$ V

1) De l'argent Ag dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ à $c = 0,10$ mol·L^{-1}.

2) Du fer Fe dans une solution de sulfate de fer (II) $FeSO_4$ à $c = 0,01$ mol·L^{-1}.

3) De platine Pt dans une solution contenant du sulfate de fer (II) $FeSO_4$ à $c_2 = 0,01$ mol·L^{-1} et de chlorure de fer (III) $FeCl_3$ à $c_3 = 0,50$ mol·L^{-1}.

4) Du platine dans une solution contenant du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ à $c_2 = 0,01$ mol·L^{-1} et du chlorure de chrome (III) $CrCl_3$ à $c_3 = 0,20$ mol·L^{-1}, la solution ayant un pH égal à $2,0$.

5) Du platine dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à $c = 0,02$ mol·L^{-1} dans laquelle barbote du dichlore Cl_2 gazeux sous une pression de $0,5$ bar.

Exercice n°4 • Dismutation du cuivre (I) ★⯪☆

On donne les potentiels standards des couples rédox du cuivre :

$$E_1^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,17 \text{ V} \qquad \text{et} \qquad E_2^\circ = E^\circ(Cu^+/Cu) = 0,52 \text{ V}$$

1) Justifier le fait que l'ion cuivreux Cu^+ n'est pas stable en solution. Écrire l'équation bilan de sa dismutation et déterminer sa constante d'équilibre.

2) Déterminer E_3°, le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu.

Exercice n°5 • Pile étain-mercure ★⯪☆

On considère la pile schématisée par :

$$(1)\ Pt \mid Sn^{4+}, Sn^{2+} \parallel Hg^{2+}, Hg_2^{2+} \mid Pt\ (2)$$

Avec :

$[Hg^{2+}]_0 = [Sn^{2+}]_0 = 1,0$ mol·L^{-1}

$[Hg_2^{2+}]_0 = [Sn^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}

Les deux demi-piles ont le même volume initial $V_0 = 50,0$ mL.

1) Faire un schéma de la pile.

2) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement.

3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité de charge qui a traversé le circuit.

4) Déterminer le potentiel de chaque électrode à l'état final.

Données :

- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15$ V
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91$ V
- $\mathcal{F} = 96\,500$ C·mol^{-1} la constante de Faraday

Exercice n°6 • Pile de concentration ★⯪☆

On considère une pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre, l'une à $0,10$ mol·L^{-1} (demi-pile n°1) et l'autre à $0,01$ mol·L^{-1} (demi pile n°2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée (NH_4^+ et NO_3^-) assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

Données :
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34$ V.
- $\mathcal{F} = 96\,500$ C·mol^{-1} la constante de Faraday

1) Faire un schéma de la pile. Déterminer ses pôles, les équations bilans des réactions se produisant dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile. Déterminer la fem de cette pile.

2) Déterminer les concentrations finales dans chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité de charge qui a traversé le circuit.

Exercice n°7 • Oxydoréduction et précipitation ★★☆

Données :
- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0,17$ V.
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}) = 0,52$ V.
- $pK_s(\text{CuCl}) = 7$.

1) L'ion Cu^+ est-il stable en solution ?

Le cuivre (+I) peut néanmoins être présent en quantité non négligeable s'il est, par exemple, engagé dans un composé ionique peu soluble : on diminue ainsi à la fois son pouvoir oxydant et son pouvoir réducteur.

Soit une solution contenant $CuSO_4$ à $c = 0,1$ mol·L^{-1} ; NaCl à $0,2$ mol·L^{-1} et du cuivre en excès.

2) Calculer la constante d'équilibre K de la réaction $\text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+} + 2\,\text{Cl}^- = 2\,\text{CuCl}_{(s)}$ et en déduire les concentrations des ions à l'équilibre.

Exercice n°8 • [Dosage] Dosage potentiométrique ★★☆

On désire suivre par potentiométrique l'évolution d'une solution de chlorure d'étain (II) dans laquelle on ajoute progressivement du chlorure de fer (III) en milieu très acide.

Données :
- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V
- $E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,13$ V
- $E_{ECS} = 0,24$ V le potentiel de l'électrode au calomel saturé

1) Faire un schéma du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.

À un volume $V_0 = 20,0$ mL de chlorure d'étain (II) à $c_0 = 0,100$ mol·L^{-1}, on ajoute progressivement une solution de chlorure de fer (III) à $c = 0,400$ mol·L^{-1} et on note V le volume versé.

2) Donner la valeur numérique de la force électromotrice de la pile ainsi constituée pour les valeurs de V suivantes : $5,0$ mL, $10,0$ mL, $15,0$ mL et $20,0$ mL, en justifiant l'emploi des relations utilisées. Tracer l'allure de $E = f(V)$.

3) Quelles doivent être, à votre avis, les propriétés d'un indicateur rédox pour réaliser un dosage colorimétrique ? Parmi les indicateurs rédox proposés ci-dessous, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage décrit précédemment.

Indicateur	**Couleur : Ox / Red**	E° (V)
Rouge neutre	Rouge / Incolore	$0,24$
Bleu de méthylène	Bleu pâle / Incolore	$0,52$
Diphénylamine	Violet / Incolore	$0,76$
Acide N -phénylanthranilique	Rouge / Incolore	$0,89$

Exercice n°9 • Éthylotest ★★☆

Un éthylotest à usage unique est constitué d'un embout stérilisé, d'un tube de verre rempli de dichromate de potassium (solide orange) acidifié et d'un ballon en plastique de $1,0$ L. Lors d'un contrôle, le conducteur doit souffler dans le ballon.

Données :
- $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,70$ V

- $E_2^\circ = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,03$ V
- CH_3COOH : acide éthanoïque
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: éthanol

1) Si la personne a consommé du vin ou de l'alcool, quel composé chimique détecte-t-on principalement dans l'haleine ou dans le sang ?

2) En soufflant dans l'éthylotest, quelle réaction d'oxydoréduction se produit ?

3) Estimer la constante d'équilibre.

4) La longueur du tube qui change de couleur permet d'estimer le taux d'alcoolémie. L'ion formé est de couleur verte. Que penser de la précision de cette méthode ?

Exercice n°10 • [Dosage] Dosage de Fe (II) ★★★

On envisage le dosage potentiométrique des ions fer (II) par des ions cérium (IV) (ions ferreux et ions cériques).

Données :

- $E_1^\circ = E^\circ\left(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}\right) = 1,72$ V
- $E_2^\circ = E^\circ\left(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\right) = 0,77$ V
- $E_{ECS} = 0,25$ V le potentiel de l'électrode au calomel saturé
- $\mathcal{F} = 96\,500$ C·mol^{-1} la constante de Faraday

1) Écrire la réaction de dosage.

2) Quelle est la quantité d'électricité échangée pour un avancement de 1 mole ?

3) 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_{eq} de cette solution, en fonction de E_1° et E_2°.

4) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de dosage K en fonction de E_1° et E_2°. Faire l'application numérique et conclure.

On dose une solution ferreuse contenant initialement n_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 $y \times n_a$, avec $y \in [0,2]$. Tout au long du dosage, on mesure la différence de potentiel u entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

En représentant $u(y)$, on obtient une courbe croissante qui présente un saut de potentiel pour $y = 1$.

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

6) Sans nouveaux calculs, donner la valeur du potentiel $u(y = 1)$.

7) Comparer les concentrations des espèces du cérium lorsque $y = 2$. En déduire la valeur du potentiel $u(y = 2)$.

8) En raisonnant de façon analogue sur les espèces du fer lorsque $y = 0,5$, en déduire la valeur du potentiel $u(y = 0,5)$.

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

Éléments de correction

❶ Dans l'ordre : 0, IV, VI, III, III, III ; et 0, VII, -I, I et I. ❷ 1) $\text{I}_2 + \text{Zn} = 2\,\text{I}^- + \text{Zn}^{2+}$ avec $K = 10^{43,4}$. 2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\,\text{H}^+ + 6\,\text{Br}^- = 2\,\text{Cr}^{3+} + 7\,\text{H}_2\text{O} + 3\,\text{Br}^{2+}$ avec $K = 10^{24}$. 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ avec $K = 10^{79,5}$. 4) $2\,\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\,\text{H}_2\text{O}$ avec $K = 10^{36,3}$. ❸ 1) $E = 0,74$ V. 2) $E = -0,50$ V. 3) $E = 0,87$ V. 4) $E = 1,04$ V. 5) $E = 1,45$ V. ❹ 1) $2\,\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ avec $K = 10^{5,8} \gg 1$. 2) $E_3^\circ = \dfrac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 0,345$ V. ❺ 2) $fem = E_2 - E_1 = 0,88$ V et $2\,\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$. 3) $\left[\text{Sn}^{4+}\right]_f = \left[\text{Sn}^{2+}\right]_f = \left[\text{Hg}_2^{2+}\right]_f = 0,5$ mol·L^{-1}, $\left[\text{Hg}^{2+}\right]_f = 2,3 \cdot 10^{-26}$ mol·L^{-1} et $Q = 2x_{max}V_0\mathcal{F} = 4825$ C. 4) $E_2 = E_1 = 0,15$ V. ❻ 1) $fem = 0,03$ V. 2) $\left[\text{Cu}^{2+}\right]_{(1),f} = \left[\text{Cu}^{2+}\right]_{(2),f} = 0,055$ mol·L^{-1} et $Q = 434$ C. ❼ 1) Il se dismute entièrement. 2) $x_f = 9,87 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. ❽ 1) Une électrode de Pt, une électrode de référence. 2) Dans l'ordre : $u = -0,11$ V, $0,10$ V, $0,51$ V et $0,53$ V. 3) Rouge neutre. ❾ 1) Éthanol. 2) $2\,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\,\text{H}^+ + 3\,\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 4\,\text{Cr}^{3+} + 3\,\text{CH}_3\text{COOH} + 11\,\text{H}_2\text{O}$. 3) $K = 10^{334}$. 4) Cr^{3+}. Très précis. ❿ 1) $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. 2) $Q = 96\,500$ C. 3) $E_{eq} = \dfrac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 1,25$ V. 4) $K = 10^{15,8}$. 6) $u(y = 1) = 1,00$ V. 7) $u(y = 2) = 1,47$ V. 8) $u(y = 0,5) = 0,52$ V. 9) Oui.