

Oxydoréduction

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C6.1 - En milieu basique, l'ion permanganate oxyde le fer métallique en formant du dioxyde de manganèse MnO_2 et de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- (a) Calculer les nombres d'oxydation du manganèse et du fer dans les espèces impliquées pour identifier les réducteurs et les oxydants.
- (b) Écrire l'équation de la réaction et identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

C6.2 - La pile Daniell utilise les couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn .

- (a) En utilisant par exemple l'échelle des potentiels standard, identifier la réaction de fonctionnement de la pile. On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$.
- (b) Schématiser la pile. Expliquer l'intérêt d'utiliser deux demi-piles, et le rôle du pont salin.
- (c) Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge dans la pile.

C6.3 - Construire le diagramme de stabilité pour les espèces Fe , Fe^{2+} et Fe^{3+} pour une concentration de tracé $c_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

Donnée : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

C6.4 - Établir en fonction des potentiels standard l'expression de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- en milieu acide.

Cahier d'Entraînement



Le *Cahier d'Entraînement* est un projet collaboratif mené par des enseignants de CPGE, proposant aux étudiants des entraînements leur permettant de travailler en autonomie sur des techniques et « réflexes » utiles dans les exercices, en particulier calculatoires. Il est librement téléchargeable en scannant ou cliquant sur le QR-code ci-contre.

→ pour ce chapitre : rien d'intéressant

Exercice 1 : Nombres d'oxydation du chrome

1 | ✖ 0 | ⚙



▸ Nombres d'oxydation.

- 1 - Donner le NO du chrome au sein des espèces $\text{Cr}_{(s)}$, Cr^{2+} et Cr^{3+} .
- 2 - Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le NO du chrome dans les espèces CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. On précise que le chrome Cr est moins électronégatif que l'oxygène et qu'il y a ni liaison O–O ni liaison Cr–Cr dans le dichromate.
- 3 - Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
- 4 - Justifier que CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

Exercice 2 : Nombres d'oxydation du soufre

2 | ✖ 2



▸ Nombres d'oxydation.

Le soufre S est situé juste en dessous de l'oxygène dans le tableau périodique.

- 1 - Déterminer sans construire de schéma de Lewis le NO du soufre dans les espèces chimiques SO_2 , SO_4^{2-} et SO_3 .
- 2 - Calculer par la même méthode le NO du soufre dans les espèces $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
- 3 - Écrire la formule de Lewis de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Un atome de soufre est central dans l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, et l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ne présente aucune liaison simple O–O.
- 4 - Que peut-on conclure de ces représentations à propos du NO du soufre? D'où vient le « problème »? Que représente le NO calculé à la question 2?

Exercice 3 : Éthylotest

1 | ✖ 1



▸ État final d'une transformation d'oxydoréduction.



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.

Données :

- Potentiels standard : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$; couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$;
- $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{K}} = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- 2 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- 3 - 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.
- 4 - 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 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

- Loi de Nernst ;
- Produit de solubilité.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $CuI_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

Données : potentiels standards des couples $Cu^+/Cu : E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $Cu^{2+}/Cu^+ : E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

- 1 - Montrer que l'ion Cu^+ est instable s'il est seul en solution. Nommer le phénomène.
- 2 - Déterminer le NO du cuivre dans le précipité d'iodure de cuivre (I) CuI . Écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et Cu^{2+}/CuI .
- 3 - En raisonnant sur la loi de Nernst, relier les potentiels standard E_3° et E_4° des couples CuI/Cu et Cu^{2+}/CuI à E_1° , E_2° et pK_s . Calculer les valeurs numériques.
- 4 - Montrer que les ions iodure permettent de stabiliser le cuivre au NO +I.

Piles**Exercice 5 : Pile chrome fer**

oral banque PT | 1 | 1 |



- Loi de Nernst ;
- Structure et fonctionnement d'une pile.

Données : $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ et $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $\log 2 = 0,3$.

- 1 - On plonge une électrode de platine dans une solution S_1 contenant du sulfate de fer (II) $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et du chlorure de fer (III) $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: on constitue ainsi la demi-pile n° 1. Cette solution S_1 est suffisamment acide pour qu'aucun précipité constitué de $Fe(OH)_2$ ou de $Fe(OH)_3$ n'apparaisse. Écrire la demi-équation électronique du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans la demi-pile n°1. Déterminer le potentiel de l'électrode de platine.
- 2 - On plonge une deuxième électrode de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et du chlorure de chrome (III) $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: on constitue ainsi la demi-pile n° 2. Le pH de la solution est fixé à 1,0. Mêmes questions.
- 3 - On relie les demi-piles par un pont salin et on fait débiter la pile dans une résistance R . Faire un schéma annoté de la pile en précisant le sens de circulation des électrons et des ions.
- 4 - Identifier l'anode et la cathode. Calculer la force électromotrice E_0 .
- 5 - Écrire la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

Exercice 6 : Pile de concentration

- Loi de Nernst ;
- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.

On considère une pile constituée de deux demi-piles de même volume 50 mL. Chaque demi-pile $i = 1$ ou 2 contient un mélange de sulfate ferreux ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) en concentration c_i et de chlorure ferrique ($Fe^{3+} + 3 Cl^-$) en concentration c'_i , dans lequel plonge une électrode de platine. Seules diffèrent les concentrations :

$$\begin{cases} c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c'_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} c_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c'_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$$

Les demi-piles sont reliées par un pont salin au chlorure de potassium.

- 1 - Montrer que le système n'est pas à l'équilibre. Calculer la fém initiale de la pile.
- 2 - Schématiser la pile. Identifier l'anode, la cathode, ainsi que le mouvement des différents porteurs de charge lorsqu'elle débite dans une résistance.
- 3 - Écrire l'équation de fonctionnement global de la pile. Commenter.
- 4 - Calculer les concentrations à l'équilibre en ions ferreux Fe^{2+} et ferrique Fe^{3+} dans chaque demi-pile.
- 5 - Calculer la capacité de la pile, c'est-à-dire la charge totale passée d'une demi-pile à l'autre.

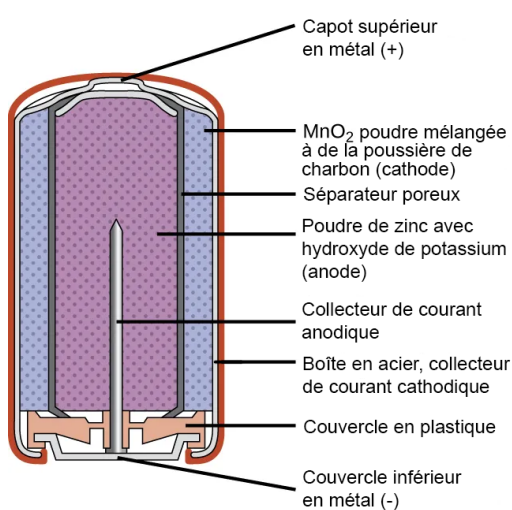
Donnée : $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

Exercice 7 : Pile alcaline AAA

2 | ✂ 2



- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.



Source image : Wikipédia

Les piles alcalines sont les plus classiques des piles « traditionnelles » non-rechargeables, qui mettent en jeu les couples ZnO/Zn et $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$. On s'intéresse ici à une pile AAA, très compacte mais de faible capacité.

- 1 - Identifier les deux demi-piles et le pont salin.
- 2 - Écrire les réactions électrochimiques ayant lieu à chaque électrode, sachant que l'hydroxyde de potassium KOH impose un milieu basique. En déduire la réaction de fonctionnement de la pile.
- 3 - Déterminer les masses de zinc et de dioxyde de manganèse que doit contenir une pile alcaline AAA.

Données :

- masse de la pile : 11,5 g ;
- capacité de la pile : 1250 mA · h ;
- masse molaire Zn : 65 g · mol⁻¹ ;
- masse molaire MnO_2 : 87 g · mol⁻¹.

Exercice 8 : Accumulateur lithium métal

inspiré Centrale MP 2022 | 3 | ✂ 2



- Structure et fonctionnement d'une pile ;
- Capacité d'une pile.

La technologie lithium-ion domine actuellement le marché de l'électrification des transports. Une batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode formée d'un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode en graphite, voir figure 1. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

- 1 - Rappeler la position du lithium dans le tableau périodique et la famille chimique à laquelle il appartient. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- 2 - À partir du schéma de fonctionnement, identifier l'anode et la cathode.

Au pôle $\ominus$ de l'accumulateur, des atomes de lithium s'insèrent dans une structure carbonée de type graphite $\text{C}_{6(s)}$, la formule chimique du composé d'insertion obtenu est alors LiC_6 . Lors de la décharge, le lithium se « désinsère » et chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

- 3 - Écrire la demi-équation électronique d'oxydation du lithium métallique et l'équation de la réaction de désinsertion des atomes de lithium du graphite. En déduire l'équation de la réaction électrochimique « bilan » modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la décharge.

- 4 - Les espèces LiCoO_2 et CoO_2 forment un couple redox. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans chacune de ces espèces et identifier l'oxydant et le réducteur. On admet que le lithium Li y possède un no de +I. En déduire

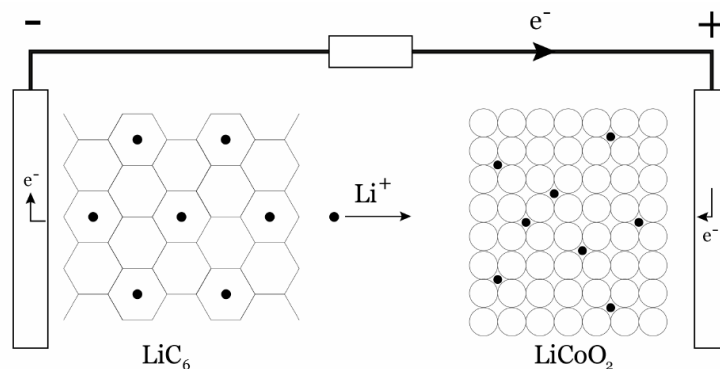


Figure 1 – Schéma de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion en phase de décharge.

la réaction électrochimique se produisant à l'électrode contenant du cobalt pendant la décharge.

5 - En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lorsqu'il fonctionne en générateur.

6 - L'accumulateur contient-il un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

7 - Déterminer la force électromotrice.

8 - Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium pouvant s'insérer dans 1 g de graphite. Sachant que seule la moitié de ces atomes peuvent participer au cycle de charge et décharge, en déduire la charge électrique massique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge, à exprimer en $A \cdot h \cdot g^{-1}$.

Données :

- ▶ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- ▶ Masses molaires atomiques : $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▶ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$;
- ▶ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Titration d'oxydoréduction

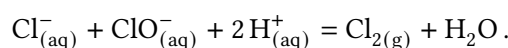
Exercice 9 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

écrit PT chimie 2018 | 2 | 1 |



▶ Titration indirecte.

L'eau de Javel est un mélange équimolaire des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- en milieu fortement basique. Elle est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume de dichlore, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1 bar, que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant la réaction :



On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel par un dosage indirect des ions ClO^- . Le principe du dosage consiste à apporter un excès d'ion iodure à un prélèvement d'eau de Javel, puis à doser le diiode obtenu par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Protocole : On prépare une solution S_0 par dilution au dixième de la solution commerciale. On introduit dans un erlenmeyer, d'abord $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution S_0 , puis $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et enfin 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ajoutant trois ou quatre gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$.

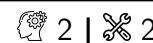
Données : à 298 K et $\text{pH} = 0$,

$$E^\circ(\text{ClO}_{(\text{aq})}^-/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) = 1,7 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-) = 0,5 \text{ V}.$$

1 - Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?

- 2 - Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier que cette réaction est quasi-totale. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode formée et les quantités de matière des réactifs.
- 3 - Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
- 4 - Calculer la quantité de matière en ions hypochlorite ClO^- présents dans les 10 mL de la solution S_0 .
- 5 - En déduire le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur de 36°Chl annoncée sur l'étiquette.

Exercice 10 : Détermination de potentiels standard par titrage



- ▷ Titrage direct ;
- ▷ Suivi potentiométrique ;
- ▷ Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.

Dans un laboratoire de lycée, les potentiels standard des couples d'oxydoréduction peuvent être mesurés par titrage. On s'intéresse dans cet exercice à un exemple pour lequel cette méthode s'applique sans difficulté.

Le bécher contient une solution de sulfate de fer (II) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+}$ de concentration $C = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ connus, et la burette une solution de permanganate de potassium $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ de même concentration C . Le volume versé est noté V . Le pH est maintenu quasi-nul par ajout d'une quantité convenable d'acide sulfurique concentré. On mesure la tension U entre une électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturée, de potentiel $E_{\text{ECS}} = 0,241 \text{ V}$. La courbe $U = f(V)$ obtenue est représentée figure 2.

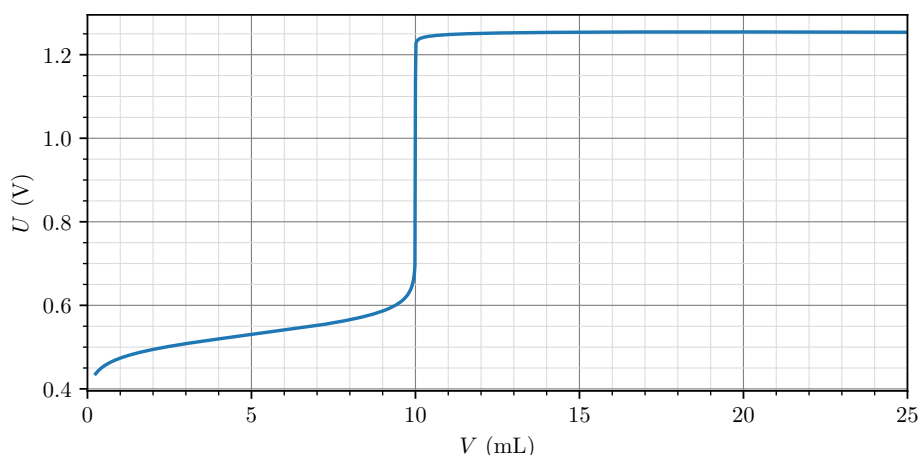


Figure 2 – Suivi potentiométrique du dosage.

- 1 - Faire un schéma du dispositif. Pourquoi ne mesure-t-on pas directement le potentiel redox E de la solution ?
- 2 - L'ion permanganate intervient dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Quel couple du fer intervient dans la réaction ? En déduire l'équation de la réaction et construire le tableau d'avancement pour $V \geq V_E$.
- 3 - Pour $V < V_E$, exprimer le potentiel redox E de la solution en fonction de V , V_E , et du potentiel standard de l'un des deux couples. Déterminer la valeur du potentiel standard concerné à partir de la courbe de suivi.
- 4 - Procéder de même pour déterminer le second potentiel standard.
- 5 - (Plus difficile) Déterminer par un calcul le potentiel redox de la solution à l'équivalence.

Exercice 11 : Titrage d'un sérum physiologiqueexemple officiel banque PT |  2 |  2 | 

- Titrage direct ;
- Suivi potentiométrique ;
- Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.

Le sérum physiologique est généralement composé d'eau distillée et de chlorure de sodium dilué à 9 pour 1000, contenant 9 g de NaCl par litre de solution. Il est essentiel que cette concentration soit respectée compte tenu de ses usages médicaux.

On titre 5 mL de sérum physiologique à la concentration c_f diluée 5 fois par une solution de nitrate d'argent de concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On complète la solution titrée par 95 mL d'eau distillée. On effectue un suivi potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de sulfate mercurieux, la courbe obtenue est fournie en annexe, figure 3. On admet que dès la première goutte de nitrate d'argent versée, un précipité de chlorure d'argent apparaît.

Données :

- $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$;
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$; $E(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}) = 0,62 \text{ V}$;
- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Déterminer la concentration attendue en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.
- 2 - Comparer à la concentration expérimentale mesurée.
- 3 - Exprimer la tension mesurée en fonction de la concentration en solution des ions Ag^+ .
- 4 - À l'aide de la tension mesurée à la demi-équivalence, évaluer le $\text{p}K_s$ et le comparer à la valeur tabulée.

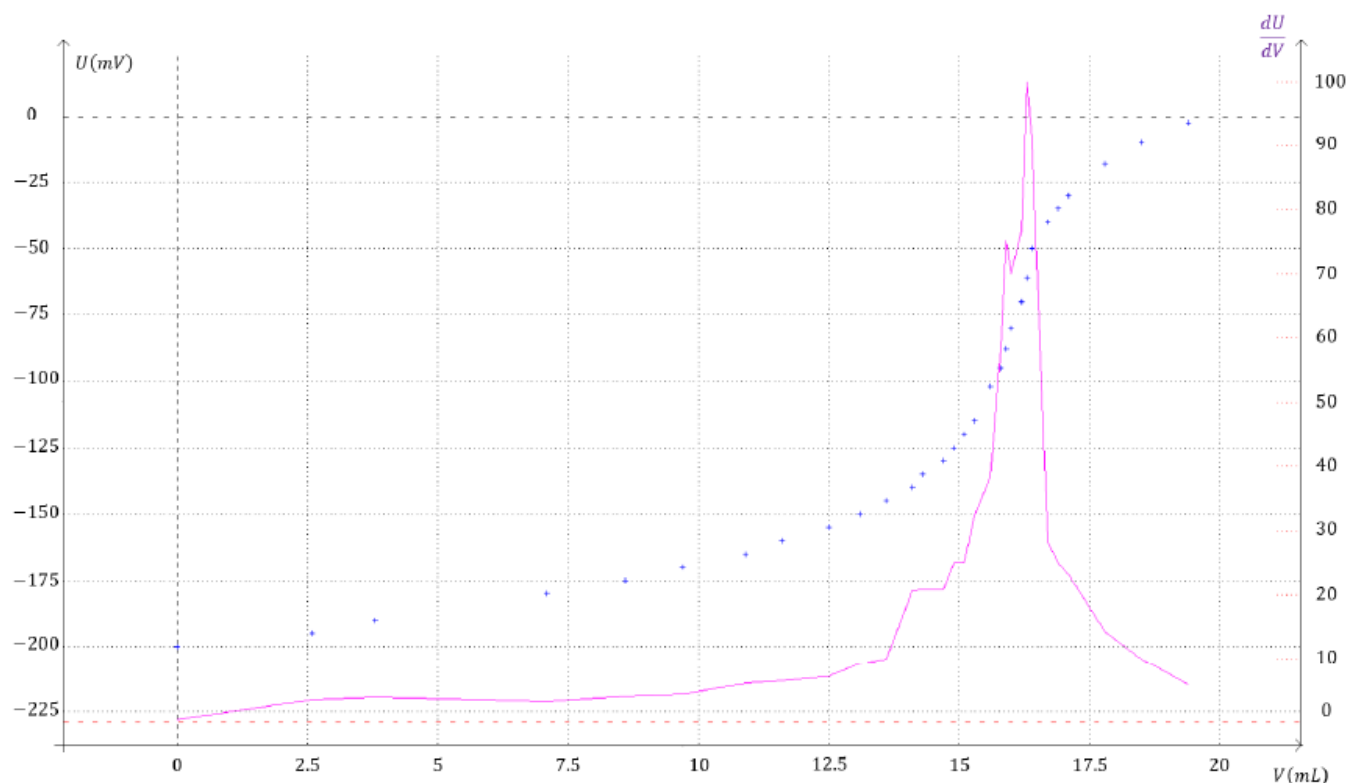


Figure 3 – Courbe de suivi potentiométrique.