

Travail dirigé 12 : oxydo-réduction

Notions vues :

- Nombre d'oxydation
- Oxydant, réducteur, oxydation, réduction, demi-réactions
- Pondération des équations des réactions d'oxydo-réduction
- Utilisation de la table des E° et prévision des réactions
- Stœchiométrie et titrages rédox
- Piles
- Electrolyse

1. Le nombre d'oxydation

1/ Calculer le nombre d'oxydation de chaque atome dans les entités suivantes :



2/ Le soufre possède le nombre d'oxydation +IV dans :

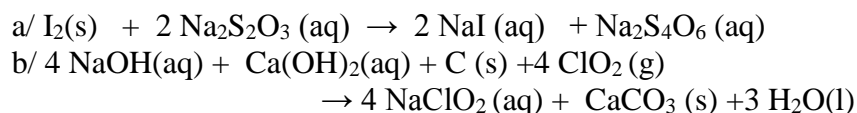
- a/ SO_2
- b/ NaHSO_3
- c/ KHSO_3
- d/ MgSO_3
- e/ Na_2SO_3

2. Oxydant, réducteur, oxydation, réduction, demi-réactions

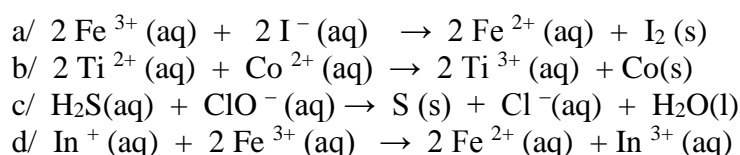
1/ Indiquer si la première substance nommée dans chacune des transformations subit une oxydation, une réduction, ou encore ne subit ni l'une ni l'autre de ces réactions. Expliquer le raisonnement suivi.

- a/ Le pentoxyde de diazote produit de l'acide nitrique en réagissant avec l'eau.
- b/ Le chromate de potassium en solution aqueuse se transforme en dichromate de potassium en solution aqueuse quand il est acidifié.
- c/ Le monoxyde de carbone est converti en méthane CH_4 en présence de dihydrogène.

2/ Identifier l'agent oxydant et l'agent réducteur dans les équations suivantes :

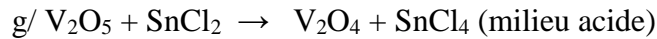
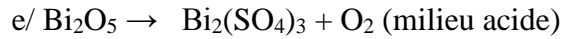
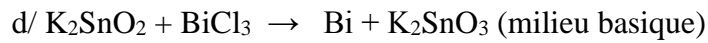
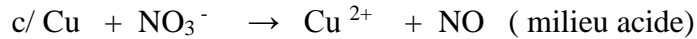
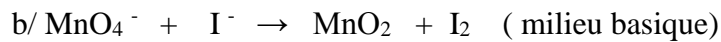
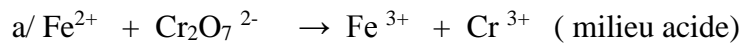


3/ Dans les équations suivantes, identifier l'agent oxydant et l'agent réducteur et écrire les demi-réactions d'oxydation et de réduction :



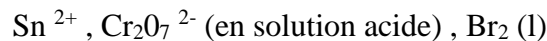
3. Pondération des équations des réactions d'oxydo-réduction

Pondérer les équations des réactions suivantes:



4. Utilisation de la table des E° et prévision des réactions

1/ Classer les espèces suivantes par ordre croissant de leur pouvoir oxydant dans les conditions standard :



2/ Laquelle des espèces suivantes est le réducteur le plus fort dans les conditions standard ?
 Cl^- , I^- , Pb

3/ En solution acide, l'eau oxygénée H_2O_2 pourra-t-elle oxyder spontanément Mn^{2+} dans les conditions standard ? Expliquer.

4/ Le fer métallique pourra-t-il être attaqué spontanément par une solution aqueuse de chlorure de magnésium ? Expliquer.

5/ En présence d'une solution d'acide nitrique, l'ion sulfite SO_3^{2-} se comporte :

a/ comme réducteur et se transforme en soufre

b/ comme réducteur et se transforme en ions sulfate SO_4^{2-}

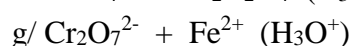
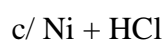
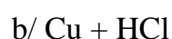
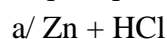
c/ comme oxydant et se transforme en soufre

d/ comme oxydant et se transforme en dioxyde de soufre

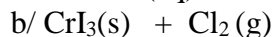
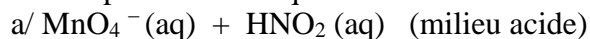
e/ se comporte comme oxydant et se transforme en ions sulfure S^{2-}

Entourer la proposition exacte.

6/ Indiquer quelles sont les réactions possibles et équilibrer (demi-équations, bilans) :



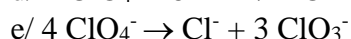
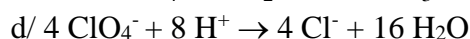
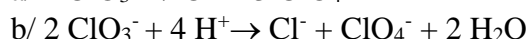
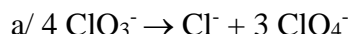
7/ Ecrire et pondérer les équations suivantes :



8/ Les solutions de Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ sont-elles stables à l'air ? Expliquer. Ecrire les éventuelles équations des réactions prévisibles.

9/ On considère les couples rédox $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ et $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$. Leurs potentiels standards respectifs en milieu acide sont 1,45 V et 1,19 V.

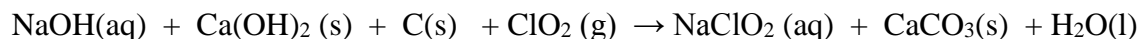
Parmi les propositions suivantes, laquelle correspond à la réaction observée lorsque ces deux couples seront mis en présence ?



Entourer la (les) proposition(s) correcte(s).

5. Stœchiométrie et titrages rédox

1/ Le chlorite de sodium, $\text{NaClO}_2 (\text{s})$, est un agent oxydant puissant et stable qui est utilisé dans l'industrie du papier, tout particulièrement dans le blanchiment final de la pâte à papier. Le chlorite de sodium est capable de décolorer des matières cellulosiques sans oxyder la cellulose. Le chlorite de sodium se prépare selon la réaction non pondérée :



Quelle masse de $\text{ClO}_2 (\text{g})$ (en kg) faut-il mettre en œuvre pour obtenir une tonne de NaClO_2 ?

(R : 745,85 kg)

2/ Un échantillon de 20,00 mL de $\text{KMnO}_4 (\text{aq})$ est nécessaire pour titrer 0,2378 g d'oxalate de sodium en solution acide. Combien de mL du même $\text{KMnO}_4 (\text{aq})$ faut-il pour titrer un échantillon de 25 mL de $\text{FeSO}_4 (\text{aq})$ 0,1010 mol/L en solution acide ?

(R : $C_{(\text{KMnO}_4)} = 0,0355 \text{ M}$ et $V_{(\text{KMnO}_4)} = 14,23 \text{ mL}$)

3/ La quantité d'ions ferreux qu'il y a dans une solution aqueuse de sulfate de fer II peut être déterminée par titrage à l'aide d'une solution de $\text{Ce}^{4+} (\text{aq})$ dont la concentration est connue. Au cours de la réaction se produisant lors du dosage, il se forme des ions ferriques et des ions Ce^{3+} en solution.

Sachant qu'il a fallu ajouter 37,5 mL de $\text{Ce}^{4+} (\text{aq})$ 0,0965 M pour oxyder la totalité des ions $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ d'un échantillon de 35 mL en $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$, calculer la molarité de $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ ainsi que le nombre de mg de fer qu'il y a dans l'échantillon.

(R : 0,103 M et masse de fer = 202,65 mg)

4/ On souhaite doser les ions hypochlorite ClO^- présents dans l'eau de Javel. Pour cela, on dilue 4 fois une solution commerciale d'eau de Javel. On observe qu'il faut 50mL d'une

solution de KI à 0,2 mol/L pour doser 10mL de cette solution diluée. Quelle est la concentration d'ion hypochlorite dans l'eau de Javel commerciale.

On donne : $E^\circ \text{ClO}^-/\text{Cl}^- = 1,72\text{V}$.

- a/ 0,1 mol.L⁻¹
- b/ 0,2 mol.L⁻¹
- c/ 0,5 mol.L⁻¹
- d/ 1 mol.L⁻¹
- e/ 2 mol.L⁻¹

(R : e)

5/ On détermine par titrage acido-basique la concentration exacte d'une solution aqueuse d'acide oxalique H₂C₂O₄. Puis, la solution d'acide oxalique est utilisée pour déterminer la concentration d'une solution de KMnO₄(aq) par un titrage oxydo-réducteur en solution acide. Il faut 32,15 mL de NaOH 0,1050 mol/L et 28,12 mL de KMnO₄ (aq) pour titrer des échantillons de 25,00 mL de la solution d'acide oxalique. Calculer la concentration molaire de la solution aqueuse de KMnO₄. (Indice : L'acide oxalique est oxydé en dioxyde de carbone)

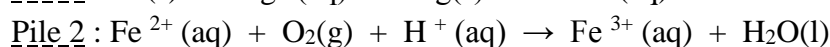
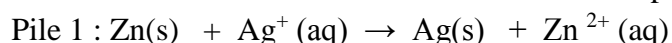
(R : 0,024 M)

6. Piles

1/ Soit une pile électrochimique manganèse – chrome. L'électrode négative est un barreau de manganèse, lequel est immergé dans une solution aqueuse de sulfate de manganèse, tandis que l'électrode positive est un barreau de chrome qui plonge dans une solution de sulfate de chrome II. Les deux solutions sont connectées par un pont salin.

- a/ Représenter cette pile et indiquer le sens du mouvement des électrons.
- b/ Ecrire les demi équations et le l'équation –bilan relatives à cette pile

2/ On effectue chacune des réactions suivantes dans une pile :



Pour chacune des piles,

- a/ Ecrire les équations des demi réactions et de la réaction globale
- b/ Ecrire la représentation schématique
- c/ Calculer la valeur de la fem de la pile dans les conditions standard

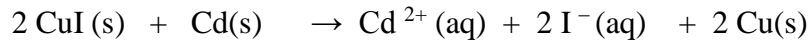
(R : pile 1 : 1,5616 V et pile 2 : 0,458 V)

3/ On construit une pile en associant les couples suivants : $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ($E^\circ = -0,255\text{V}$) et M^{2+}/M

Ecrire les demi-équations et l'équation bilan de la réaction qui aura lieu dans la pile et déterminer l'affichage du voltmètre si le métal M est :

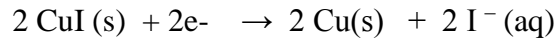
- a/ l'étain (R : 0,1175 V)
- b/ le zinc (R : (0,507 V)

4/ Soit la réaction :



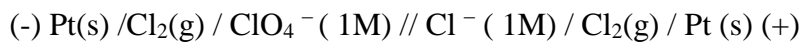
Dans les conditions standard, la fem de la pile où intervient cette réaction vaut + 0,23 V.

Sachant que le E° du couple $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd} = - 0,403 \text{ V}$, calculer la valeur de E° du couple relatif à la demi réaction suivante :



(R : - 0,173 V)

5/ Soit la pile :

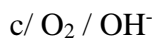
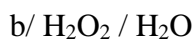
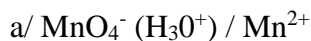


Dans les conditions standard, la fem de la pile vaut -0,034 V et le E° du couple $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$ vaut + 1,358V.

A partir de ces données, calculer le E° du couple $\text{ClO}_4^{-} / \text{Cl}_2$ dans les conditions standard.

(R : 1,392 V)

6/ Donner l'expression du potentiel d'électrode en fonction du pH pour les systèmes suivants à 25°C :



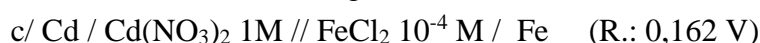
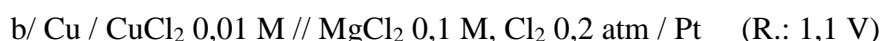
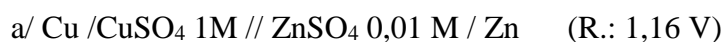
7/ On considère une solution contenant des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$) et des ions Cr^{3+} ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$). Calculer le potentiel redox du couple concerné à pH = 0.

(R : 1,235 V)

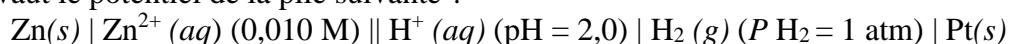
8/ On considère le couple rédox $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$ de $E^{\circ}=1,51 \text{ V}$. Sachant que toutes les concentrations valent 1 mmol/L et que le pH est de 3, calculer le potentiel rédox de ce couple.

(R : 1,2268 V)

9/ Calculer la f.e.m. à 25°C des piles suivantes en indiquant les réactions qui se passent aux électrodes :



10/ Que vaut le potentiel de la pile suivante ?



- a/ - 0,762 V
 - b/ + 0,644 V
 - c/ + 0,703 V
 - d/ + 0,762 V
 - e/ + 0,821 V
- (R : c)

7. Electrolyse

- 1/ Combien de grammes d'argent se déposent à une cathode de platine lors de l'électrolyse de AgNO_3 (aq) par un courant électrique de 1,73A pendant 2,05 heures ?
(R : 14,3 g)
- 2/ Dans une cuve électrolytique, on maintient une solution de cuivre (II) sous un courant continu et constant de 2 A pendant une heure. Quelle sera la masse de cuivre obtenue ?
(R : 2,37 g)
- 3/ Combien de mL de dihydrogène gazeux, mesurés à 23,5°C et à 99,8 kPa sont produits à une cathode de platine lors de l'électrolyse de H_2SO_4 (aq) par un courant électrique d'une intensité de 2,45 A pendant 5 minutes ?
(R : 94,2 mL)
- 4/ On effectue l'électrolyse de 0,1 L de AgNO_3 (aq) 0,785 mol/L au moyen d'électrodes de platine en faisant passer un courant de 1,75 A. Quelle est la concentration molaire de AgNO_3 (aq) après 25 minutes d'électrolyse ?
(R : 0,513 mol/L)
- 5/ Trois cellules d'électrolyse sont connectées en série, de sorte que le même courant circule dans les 3 cellules pendant 20 minutes. Dans la cellule A, 0,0234 g d'argent sont produits à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. La cellule B contient une solution de nitrate de cuivre (II) et la cellule C contient une solution de nitrate d'aluminium.
 - a/ Calculer la masse de cuivre et la masse d'aluminium produites dans les cellules B et C respectivement ?
 - b/ Calculer l'intensité du courant qui circule dans les 3 cellules.

(R : a/ cellule B : $6,9 \cdot 10^{-3}$ g et cellule C : $1,95 \cdot 10^{-3}$ g ; b/ I = 0,017 A)