



TD CH6 – OXYDORÉDUCTION

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

Avertissement : sauf mention contraire les potentiels standards d'oxydoréduction sont donnés pour $pH = 0$.

CH1 – Equations chimiques

Ecrire les équations chimiques (en milieu acide) puis calculer les constantes d'équilibre des réactions mettant en jeu les espèces suivantes suivantes :

1. PbO_2 avec H_2O_2 .
2. I_2 avec Al .

Potentiels standard d'oxydoréduction :

- $E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) = 1,46 \text{ V}$
- $E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,70 \text{ V}$
- $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$
- $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$.

CH2 – Réaction d'oxydoréduction

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II), (Sn^{2+} , $2Cl^-$), à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III), (Fe^{3+} , $3Cl^-$), également à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux solutions sont non saturées.

Données :

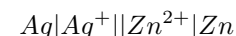
- $E(H_2O/H_2) = -0,42 \text{ V}$ à $pH = 7$, $E(H_2O/H_2) = 0,0 \text{ V}$ à $pH = 0$,
- $E(O_2/H_2O) = 0,81 \text{ V}$ à $pH = 7$, $E(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$ à $pH = 0$,
- $E(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$ à $pH = 7$, $[Cl^-] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $p_{Cl_2} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$,
- $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ à $pH = 7$ et $pH = 0$
- $E(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ à $pH = 7$ et $pH = 0$

1. Déterminer la composition initiale du système.

2. Tracer les diagrammes de prédominance des espèces présentes à $pH = 7$ et en déduire la réaction prépondérante. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et conclure.
3. Quelle est la composition finale du système ?
4. En déduire le potentiel de la solution à l'équilibre.

CH3 – Pile Argent/Zinc

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration en argent) et $c' = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration en zinc), les deux compartiments ayant le même volume $v = 100 \text{ mL}$.

Données :

- $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$
- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$
- $M_{Ag} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M_{Zn} = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- le Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}$

1. Schématiser la pile. Identifier l'anode et la cathode. Déterminer sa polarité et le sens réel du courant électrique.
2. Ecrire l'équation chimique de sa réaction de fonctionnement.
3. Déterminer la force électromotrice initiale de la pile.
4. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus : concentrations des divers ions en solution et masses des solide consommées ou formées.

CH4 – Alcootest

Peu après avoir été consommé, l'alcool (l'éthanol de formule CH_3CH_2OH) 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 2100 fois inférieure à celle du sang.

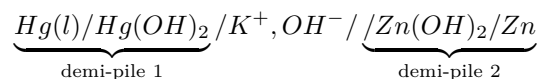
Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromates de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

1. Ecrire l'équation responsable du changement de couleur.
2. Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ?
3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
4. Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,50 g d'alcool par litre de sang.
5. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil des 0,50 g d'alcool par litre de sang.

Données : $E_1^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $E_2^0(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0,19 \text{ V}$

CH5 – Pile bouton

La pile au mercure, appelée communément *pile bouton* en raison de sa forme, est formée des deux demi-piles suivantes :



Le contact électrique entre les deux demi-piles est assuré par une solution de potasse K^+ , HO^- concentrée.

Données :

- Auto-protolyse de l'eau : $H_2O(l) = H^+(aq) + HO^-(aq)$, de constante d'équilibre $K_e = 1 \times 10^{-14}$.
- Produit de solubilité de $Hg(OH)_2(s)$: $Hg(OH)_2(s) = Hg^{2+}(aq) + HO^-(aq)$, de constante d'équilibre $K_{s,1} = 2,36 \times 10^{-26}$.
- Produit de solubilité de $Zn(OH)_2(s)$: $Zn(OH)_2(s) = Zn^{2+}(aq) + HO^-(aq)$, de constante d'équilibre $K_{s,2} = 7,08 \times 10^{-18}$.
- Potentiels standard : $E^\circ(Hg^{2+}/Hg) = 0,85 \text{ V}$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

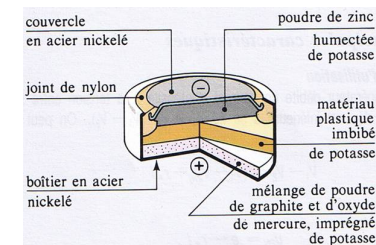


FIGURE 1 – Pile bouton au mercure

— Masse molaire du mercure : $M_{Hg} = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Potentiel de la demi-pile $Hg(l)/Hg(OH)_2$.
 - 1.1 Sachant que l'équilibre Hg^{2+}/Hg existe dans la demi-pile 1 ; écrire le potentiel électrique E_1 de la demi-pile 1 à l'équilibre.
 - 1.2 Exprimer $[Hg^{2+}]_{eq}$ en fonction de $[H^+]$, K_e et $K_{s,1}$.
 - 1.3 En déduire E_1 en fonction $[H^+]$, K_e et $K_{s,1}$.
2. Potentiel de la demi-pile $Zn(OH)_2/Zn$.
 - 2.1 Sachant que l'équilibre Zn^{2+}/Zn existe dans la demi-pile 2 ; écrire le potentiel électrique E_2 de la demi-pile 2 à l'équilibre.
 - 2.2 Exprimer $[Zn^{2+}]_{eq}$ en fonction de $[H^+]$, K_e et $K_{s,2}$.
 - 2.3 En déduire E_2 en fonction $[H^+]$, K_e et $K_{s,2}$.
3. Exprimer la force électromotrice e de la pile.
4. Quelle masse d'hydroxyde de mercure II $Hg(OH)_2$ est nécessaire afin que la capacité de la pile soit égale à $2 \text{ A} \cdot \text{h}$?
5. En supposant que la pile a fonctionné une année, que vaut le courant moyen délivrée ?
6. Expliquer pourquoi les piles au mercure ont été interdites.