



# Chapitre 4

## Oxydo-réduction – Corrections des Exercices

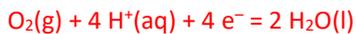
### EXERCICE 1 : Équations de réactions d'oxydoréduction

1. De nombreux artistes ont utilisé à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle un pigment jaune à base de sulfure de cadmium CdS(s), aussi appelé jaune de cadmium. Aujourd'hui, la dégradation chimique des peintures contenant ce pigment inquiète les conservateurs. En effet, le sulfure de cadmium s'oxyde facilement au contact du dioxygène de l'air O<sub>2</sub>(g) pour donner le sulfate de cadmium CdSO<sub>4</sub>(s), de couleur blanche. Les toiles de Vincent van Gogh et d'Edvard Munch sont parmi les plus menacées.

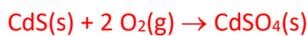


- a. Déterminer les demi-équations électroniques des couples redox intervenant dans la réaction de dégradation du jaune cadmium.

Couples redox : CdSO<sub>4</sub>(s) / CdS(s) et O<sub>2</sub>(g) / H<sub>2</sub>O(l)



- b. Établir l'équation bilan de cette réaction.

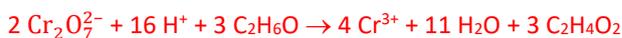
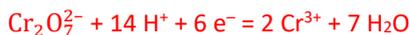


2. L'éthylotest est une technique d'évaluation de l'alcoolémie par mesure du taux d'alcool dans l'air expiré. Un éthylotest contient du dichromate de potassium solide K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> acidifié. Lorsqu'une personne a consommé de l'alcool, de l'éthanol, de formule brute C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, passe de son sang dans l'air de ses poumons. Si elle souffle dans un éthylotest, l'éthanol contenu dans son haleine sera oxydé en acide acétique, de formule brute C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Les ions dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, de couleur orange, se transformeront alors en ions chrome (III) Cr<sup>3+</sup>, de couleur verte.

- a. Écrire les deux couples redox en présence.



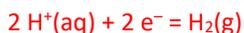
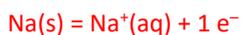
- b. Établir l'équation bilan de la réaction des ions dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> avec l'éthanol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.



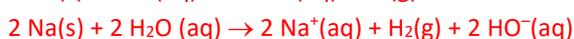
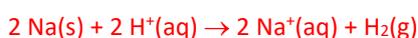
3. Le sodium Na est un métal très réactif. En particulier, il réagit très violemment avec l'eau. Cette réaction étant exothermique, la chaleur libérée suffit à faire détonner le dihydrogène formé en présence de dioxygène. Le sodium est ainsi conservé dans le pétrole ou sous une atmosphère inerte de diazote ou d'argon.

- a. Déterminer les demi-équations électroniques des couples redox intervenant dans la réaction décrite ci-dessus.

Couples redox : Na<sup>+</sup>(aq) / Na(s) et H<sup>+</sup>(aq) / H<sub>2</sub>(g)



- b. La réaction du sodium avec l'eau libère du dihydrogène en formant de la soude. Établir l'équation bilan de la réaction.





## EXERCICE 2 : Relation de Nernst

Pour chacun des couples redox donné ci-dessous, identifier l'expression correcte de son potentiel à 25°C.

Co <sup>2+</sup> (aq) / Co(s)	Cr <sup>3+</sup> (aq) / Cr(s)	Ag <sup>+</sup> (aq) / Ag(s)
$E = E^\circ(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \times \log([\text{Co}^{2+}])$	$E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}(\text{aq})/\text{Cr}(\text{s})) + \frac{0,06}{3} \times \log\left(\frac{1}{[\text{Cr}^{3+}]}\right)$	$E = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) + 0,06 \times \log([\text{Ag}^+])$
$E = E^\circ(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \times \log\left(\frac{1}{[\text{Co}^{2+}]}\right)$	$E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}(\text{aq})/\text{Cr}(\text{s})) + \frac{0,06}{3} \times \log([\text{Cr}^{3+}])$	$E = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \times \log([\text{Ag}^+])$
$E = E^\circ(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}(\text{s})) + 0,06 \times \log([\text{Co}^{2+}])$	$E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}(\text{aq})/\text{Cr}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \times \log([\text{Cr}^{3+}])$	$E = E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) + \frac{0,06}{3} \times \log([\text{Ag}^+])$

## EXERCICE 3 : Potentiel d'un couple redox

Un élève plonge une lame de zinc dans une solution aqueuse contenant des ions zinc (II) Zn<sup>2+</sup>(aq) à la concentration [Zn<sup>2+</sup>] = 1,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

- Déterminer le potentiel du couple Zn<sup>2+</sup>(aq) / Zn(s) formant la demi-pile décrite ci-dessus.  
**Application de la relation de Nernst :  $E(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})) = -0,83 \text{ V}$**
- Calculer la force électromotrice de la pile constituée de l'électrode précédente et d'une électrode au calomel saturé (ECS) à 298 K.  
 **$fem = (-0,83) - 0,24 = -1,07 \text{ V}$**

**Données à 298 K :**  $E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$  ;  $E_{\text{réf}}(\text{ECS}) = 0,24 \text{ V}$

## EXERCICE 4 : Piles rechargeables

Outre le prix et la durée de vie assez courte des piles, leur recyclage n'est pas sans poser problème. Une solution est donc d'utiliser des accumulateurs, aussi appelés piles rechargeables. La pile nickel cadmium en constitue un exemple.

La pile nickel-cadmium est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant-réducteur Ni<sup>2+</sup>(aq) / Ni(s) et Cd<sup>2+</sup>(aq) / Cd(s).

La première demi-pile contient une solution aqueuse de sulfate de nickel de concentration en ions nickel (II) [Ni<sup>2+</sup>(aq)]<sub>0</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

La seconde demi-pile contient une solution aqueuse de sulfate de cadmium telle que [Cd<sup>2+</sup>(aq)]<sub>0</sub> = [Ni<sup>2+</sup>(aq)]<sub>0</sub>.

Soit l'équation de la réaction :  $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$

- Déterminer, à 25 °C, le potentiel des deux couples redox constituant chaque demi-pile, à l'état initial.  
 **$E(\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})) = -0,29 \text{ V}$**   
 **$E(\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cd}(\text{s})) = -0,43 \text{ V}$**
- En déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.  
**Ni<sup>2+</sup>(aq) réagit avec Cd(s).**
- Écrire l'équation de fonctionnement de la pile puis déterminer sa constante d'équilibre K° à 25 °C.  
 **$\text{Cd}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s})$**   
 **$K^\circ = 4,6.10^4$**
- Donner l'expression du quotient de réaction Q<sub>r,0</sub>, à l'état initial. Le calculer. La valeur obtenue est-elle en accord avec le résultat de la question 2 ? Justifier.  
 **$Q_{r,0} = 1 < K^\circ$ , OK**

**Données à 298 K :**  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})) = -0,26 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cd}(\text{s})) = -0,40 \text{ V}$





## EXERCICE 5 : Séparation de cations par réactions d'oxydoréduction

On dispose de 100 mL d'une solution aqueuse contenant les cations  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  que l'on souhaite séparer. Pour cela, on utilise un dispositif comportant 2 filtres :

- un premier filtre sur lequel est disposé de la poudre de cuivre métallique ;
- un deuxième filtre sur lequel est disposé de la poudre de zinc métallique.

La solution est versée sur le premier filtre. Il se forme alors un dépôt solide.

1. Classer les couples mis en jeu sur un axe en fonction de leur pouvoir oxydant.  
 $\text{Al}^{3+}/\text{Al} < \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} < \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} < \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} < \text{Ag}^+/\text{Ag}$
2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu sur le premier filtre.  
 $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$
3. Quel métal recueille-t-on ?  
 $\text{Ag}(\text{s})$
4. Quel ion a-t-on « éliminé » de la solution ?  
 $\text{Ag}^+(\text{aq})$
5. Que contient alors le filtrat ?  
 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

Le filtrat et les eaux de récupération passent alors sur le deuxième filtre. Il se dépose un autre solide.

6. Écrire les équations des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu sur le deuxième filtre.  
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$   
 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{s})$
7. Quels métaux recueille-t-on ?  
 $\text{Pb}(\text{s})$  et  $\text{Cu}(\text{s})$
8. Quels ions a-t-on « éliminés » de la solution ?  
 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
9. Que contient alors le filtrat ?  
 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

### Données à 298 K :

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ .

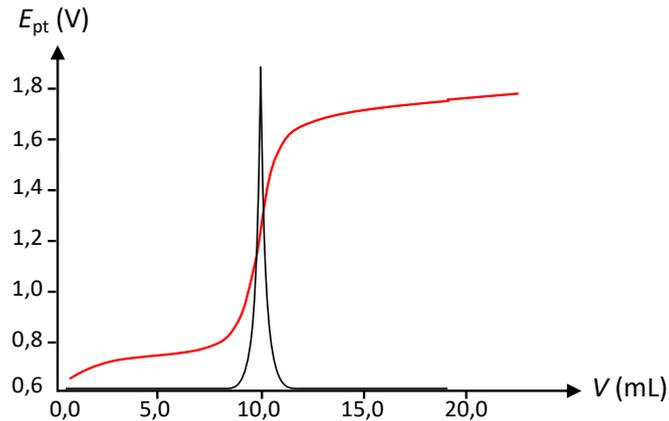
## EXERCICE 6 : Titrage potentiométrique des ions fer (II)

Le sel de Mohr est un solide ionique hydraté formé par des ions fer (II), ammonium et sulfate. Le sel de Mohr est couramment utilisé au laboratoire pour la réalisation de solution aqueuse d'ions fer (II). Au sein de ce solide les ions fer (II) s'oxydent, en effet, bien moins facilement par l'air que dans le sulfate de fer (II) par exemple.

Pour déterminer la concentration en ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  d'une solution de sel de Mohr, on met en œuvre le protocole suivant :

- Dans un bécher de 500 mL, on introduit un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution de sel de Mohr étudiée.
- Une électrode de platine et une électrode au calomel saturé, reliées à un potentiomètre, sont placées dans le bécher précédent. De l'eau distillée est ajoutée afin que les électrodes plongent correctement dans la solution.
- On dose la solution d'ions fer (II) par une solution d'ions cérium (IV) à la concentration  $c_2 = (1,00 \cdot 10^{-1} \pm 0,0002) \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le titrage donne le graphique suivant :



1. Schématiser et légender le dispositif expérimental.

Voir activité 2

2. Donner l'équation de la réaction support du titrage.



3. Déterminer le volume  $V_E$  versé à l'équivalence en expliquant la méthode.

Méthode de la courbe dérivée :  $V_E = 10,0 \text{ mL}$

4. Déterminer la concentration  $c_1$  en ion fer (II) de la solution de sel de Mohr.

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_E}{V_1} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. Déterminer le potentiel standard de chacun des deux couples redox mis en jeu.

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) \approx 0,8 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ce}^{3+}(\text{aq})) \approx 1,7 \text{ V}$$

6. Lister les principales sources d'erreurs commises lors de la réalisation de ce titrage.

Lecture + volume versé

7. Estimer l'incertitude type  $u(c_1)$  sur la concentration en ion fer (II) de la solution de sel de Mohr et proposer un encadrement de la valeur de la concentration.

$$u(c_1) = 1,00 \cdot 10^{-1} \times \sqrt{\left(\frac{0,05}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,100}\right)^2} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

**Données :**

- Couples redox :  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ;  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$
- Incertitude type : burette graduée  $u(V) = \pm 0,1 \text{ mL}$  ; pipette jaugée de 10 mL  $u(V) = \pm 0,05 \text{ mL}$ .
- $u(c_1) = c_1 \times \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(c_2)}{c_2}\right)^2}$

## EXERCICE 7 : Titrage indirect de l'eau de Javel

### DOCUMENT 1 : L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude-Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, elle est composée d'hypochlorite de sodium pur ( $\text{NaClO}$ ) en solution aqueuse avec du sel, résiduel du procédé de fabrication.

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau\\_de\\_Javel](https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_Javel)

**DOCUMENT 2 : Degré chlorométrique d'une eau de Javel**

Une eau de Javel peut être caractérisée par son degré chlorométrique (°chl) égal au volume (en litres) de dichlore gazeux nécessaire pour fabriquer 1 L d'eau de Javel (à la température  $T = 298$  K et sous la pression  $P = 1,0$  bar) selon la réaction :  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$

On peut calculer le °chl d'une eau de Javel en appliquant la relation :  $^\circ\text{chl} = c \times V_m$

Avec :

- $c$  la concentration en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  ;
- $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  (volume d'une mole de gaz parfait à la température  $T = 298$  K et sous la pression  $P = 1,0$  bar)

**DOCUMENT 3 : Principe du titrage indirect de l'eau de Javel et mode opératoire**

Une quantité  $n_1$  d'ions hypochlorite réagit avec une quantité d'ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$  en excès. Cette réaction est totale et conduit à la formation de diiode. Le diiode formé est alors dosé pour remonter à la quantité  $n_1$  d'ions hypochlorite.

L'eau de Javel commerciale étant trop concentrée, on la dilue d'abord au dixième pour obtenir une solution diluée  $S$ . Dans un erlenmeyer, on verse un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution diluée  $S$ . On ajoute, dans l'erlenmeyer, un volume  $V_2 = 20,0$  mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration en ions iodure  $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Quelques gouttes d'acide éthanoïque pur sont également introduites. Le diiode formé est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_3 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence du titrage est  $V_E = 10,0$  mL.

**Données :**

- Couples rédox :  $\text{ClO}^-(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$  ;  $\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ .

- Déterminer le degré chlorométrique de l'eau de Javel commerciale utilisée.

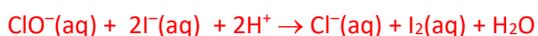
Équation de la réaction support du titrage :



Quantité de matière en diiode dosé  $n(\text{I}_2)$  :

$$n(\text{I}_2) = \frac{c_3 \times V_E}{2} \approx 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Équation de la réaction entre les ions iodure et les ions hypochlorite de l'eau de Javel :



Concentration en ions hypochlorite dans  $S$  :

$$c_1 = \frac{n(\text{I}_2)}{V_1} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'où :

$$c = 10 \times 5,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } ^\circ\text{chl} = 11,2$$