

EXERCICES DE REVISION : LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Capacités exigibles :

- Couples redox
- Potentiel redox
- Réactions d'oxydoréduction
- Influence de la formation d'un composé peu soluble, d'un complexe et du pH sur les potentiels redox
- Dosages par potentiométrie

Exercice 1 (D'après BTS ABM 2001 Etude d'une pile)

On considère la pile dont les deux compartiments sont formés :

- d'une solution contenant les ions fer II dans laquelle plonge une lame de fer pour l'un ;
- d'une électrode de platine plongeant dans une solution acide contenant les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} pour l'autre.

Les concentrations molaires sont les suivantes :

- premier compartiment : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- deuxième compartiment $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1$

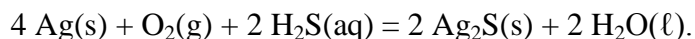
Un voltmètre mis aux bornes de cette pile indique une différence de potentiel positive de 1,70 V entre l'électrode de platine et l'électrode de fer (reliée à la masse du voltmètre).

1. Faire un schéma de cette pile et indiquer ses polarités. Lorsque la pile débite, indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
2. En déduire alors les réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions.
3. Calculer le potentiel pris par l'électrode de platine.
4. Quel est le potentiel de l'électrode de fer ?
5. En déduire le potentiel standard d'oxydoréduction du couple Fe^{2+}/Fe .

On donne : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

Exercice 2 (D'après BTS BIOAC 2013 Entretien des objets argentés)

Les objets recouverts d'argent (bijoux, orfèvrerie, ...) se dégradent au fil du temps du fait de l'apparition d'un film noir de sulfure d'argent Ag_2S . La formation de ce solide résulte de l'action conjuguée du dioxygène atmosphérique et du sulfure d'hydrogène H_2S (présent dans l'atmosphère, issu de l'alimentation ou issu des protéines de notre organisme). Le processus répond à l'équation de réaction suivante :



Cet exercice propose dans un premier temps l'explicitation de la formation du film noir de sulfure d'argent sur un couvert argenté. Dans un deuxième temps sera abordée une technique visant à régénérer l'argent métallique par élimination du dépôt noir de sulfure d'argent afin de redonner au couvert argenté son éclat originel.

1. Formation du film de sulfure d'argent à la surface d'un couvert argenté

En l'absence d'ion sulfure S^{2-} , le potentiel standard du couple Ag^+/Ag vaut $E_1^0 = + 0,80 \text{ V}$. En présence d'ion sulfure (issu de l'hydrogène sulfureux H_2S), l'argent métallique Ag devient très sensible à l'oxydation, comme en témoigne la valeur du potentiel standard E_2^0 du couple $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$: $E_2^0 = - 0,69 \text{ V}$.

Nous allons mettre en évidence de façon qualitative l'évolution du potentiel d'oxydoréduction $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$.

- 1.1 Écrire la demi-équation électronique du couple Ag^+/Ag .

1.2 En déduire l'expression littérale du potentiel d'oxydoréduction, noté $E_{(Ag^+/Ag)}$, du couple Ag^+/Ag en fonction de E_1^0 (à $\theta = 25^\circ C$).

1.3 En présence d'ion sulfure S^{2-} , les ions argent Ag^+ conduisent à la formation d'un précipité de sulfure d'argent Ag_2S . Écrire l'équation de réaction de précipitation.

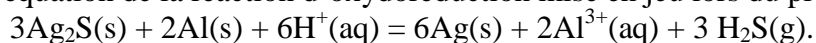
1.4 À partir de la réponse donnée à la question 1.3, expliquer sans calcul, pourquoi le potentiel d'oxydoréduction $E_{(Ag^+/Ag)}$ diminue lorsque des ions sulfure sont présents dans le milieu.

1.5 Expliquer alors succinctement pourquoi l'oxydation de l'argent métallique Ag par le dioxygène de l'air est beaucoup plus facile en présence d'ions sulfure. On précise que dans ces conditions : $E_{(O_2(g)/H_2O(l))} > E_{(Ag^+/Ag(s))} > E_{(Ag_2S(s)/Ag(s))}$.

2. Entretien d'un couvert argenté terni

Au fond d'un cristalliseur rempli d'eau salée, on dispose une feuille de papier aluminium (Al). On y plonge l'objet argenté terni par la couche noire de sulfure d'argent, en assurant un contact entre l'aluminium et l'objet. Après quelques minutes, on observe la réduction du sulfure d'argent en argent métallique : l'objet a retrouvé son éclat. Une odeur désagréable d'« œuf pourri » émane du cristalliseur au fur et à mesure de la disparition du sulfure d'argent.

2.1 En vous aidant des demi-équations électroniques des couples Al^{3+}/Al et Ag_2S/Ag , montrer que l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu lors du processus s'écrit :



Données : $E^\circ_{(Ag_2S(s)/Ag(s))} = -0,69 V$ et $E^\circ_{(Al^{3+}/Al(s))} = -1,68 V$ à $\theta = 25^\circ C$

2.2 Donner l'expression littérale de la force électromotrice standard ΔE° de la pile ainsi formée. Calculer sa valeur.

2.3 Expliciter le caractère spontané de cette réaction dans les conditions standards.

2.4 À partir de l'équation de la réaction, justifier l'odeur désagréable qui émane du milieu réactionnel.

2.5 Préciser pourquoi il est nécessaire d'utiliser de l'eau salée plutôt que de l'eau distillée pour réaliser cette expérience.

Exercice 3 (D'après BTS BT 2004 Oxydoréduction, complexation et précipitation)

1. Oxydoréduction et complexation

Soient les deux demi-piles suivantes:

- demi-pile 1 : 100 ml d'une solution S_1 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_1 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle trempe une électrode d'argent,

- demi-pile 2: 100 ml d'une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration molaire volumique $C_2 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle trempe une électrode d'argent et où on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium KCN, sans variation du volume total.

1.1. Faire le schéma de la pile.

1.2. Exprimer le potentiel E_1 de la demi-pile 1 et calculer sa valeur.

1.3. L'électrode de la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile. Justifier cette affirmation.

1.4. En déduire le potentiel E_2 de la demi-pile 2, sachant que la f.é.m. de la pile a une valeur $E = 1,08 V$.

1.5. En déduire la concentration molaire volumique $[Ag^+]_2$ dans la demi-pile 2. La comparer à la concentration molaire volumique C_2 de la solution S_2 de nitrate d'argent.

1.6. Écrire l'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule $Ag(CN)_2^-$) dans la demi-pile 2, en déduire sa constante de dissociation K_d

1.7. Pour la demi-pile 2 :

- Indiquer ou calculer les concentrations molaires volumiques en ions Ag^+ et CN^- à l'état initial.

- Calculer les concentrations molaires volumiques en ions Ag^+ , CN^- et $Ag(CN)_2^-$ à l'équilibre.

1.8. En déduire la valeur de la constante de dissociation K_d du complexe $Ag(CN)_2^-$. Quel commentaire vous inspire cette valeur?

2. Oxydoréduction et précipitation

On remplace la demi-pile 2 par la demi-pile 3 : un fil d'argent plongeant dans une solution saturée de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

2.1. Calculer la solubilité molaire (s) du chromate d'argent.

2.2. Calculer la concentration molaire volumique $[\text{Ag}^+]$ des ions Ag^+ dans la demi-pile 3.

2.3. Calculer le potentiel E_3 de la demi-pile 3.

2.4. Calculer la f.é.m. E' de la pile constituée par les demi-piles 1 et 3. On rappelle que le potentiel de la demi-pile 1 n'a pas varié.

Données :

Elément	C	N	O	K	Cr	Ag
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	12	14	16	39	52	108

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$$

Exercice 4 (D'après BTS BT 2012 Complexes et oxydoréduction)

Potentiels normaux d'oxydoréduction :

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E_1^0 = 0,80 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$$

$$E_2^0 = 1,36 \text{ V}$$

1. On prépare une solution aqueuse S_1 en dissolvant 0,10 mole de nitrate d'argent ($\text{AgNO}_3(s)$) et 0,30 mole de cyanure de potassium ($\text{KCN}(s)$) par litre de solution.

Faire l'inventaire des espèces chimiques dissoutes en solution. Donner la formule et le nom de chacune.

2. Dans la solution aqueuse S_1 , il se forme le complexe dicyanoargentate (I) de formule $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe.

3. Écrire l'expression littérale de la constante de formation du complexe, notée K_f .

4. Un plonge dans la solution aqueuse S , une électrode d'argent dont on mesure le potentiel $E_1 = -0,40 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

4.1. Écrire la demi-équation de la réaction se produisant à l'électrode d'argent.

4.2. Montrer par un calcul, en utilisant la relation de Nernst, que la concentration des ions argent restés libres après la formation du complexe est négligeable devant la concentration apportée. Conclure quant à la stabilité du complexe.

4.3. Établir un tableau d'avancement de la réaction de formation du complexe. Le raisonnement se fera pour un litre de solution.

4.4. En déduire les concentrations en ion cyanure et en ion complexe à l'équilibre. En déduire la valeur de la constante de formation K_f .

La valeur obtenue est-elle en accord avec la conclusion du 4.2.?

5. On forme une pile en associant les deux demi-piles suivantes :

- Demi-pile 1 : électrode d'argent plongeant dans la solution aqueuse S_1 .

- Demi-pile 2 : électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse S_2 obtenue en dissolvant par litre de solution, $5,0 \times 10^{-3}$ mole de sulfate de chrome (III) de formule $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(s)$, $2,0 \times 10^{-2}$ mole de dichromate de potassium de formule $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et de l'acide sulfurique pour que le pH soit égal à 2.

5.1. Faire le schéma annoté de la pile débitant dans une résistance.

5.2. Pour la demi-pile 2 on considère le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Écrire la demi-équation de la réaction se produisant à l'électrode de platine.

5.3. En utilisant la relation de Nernst, donner l'expression littérale du potentiel d'électrode E_2 de la demi-pile 2. La valeur de E_2 est égale à 1,10 V.

5.4. Connaissant les valeurs de E_1 et de E_2 , indiquer sur le schéma de la question 5.1 les polarités de la pile ainsi que le sens du courant quand elle débite.

5.5. Calculer la force électromotrice de la pile.

Exercice 5 (D'après BTS BT 2017 La bouillie bordelaise)

Le mildiou est une maladie de la vigne due au champignon *Plasmopara viticole* qui provoque des dommages sur les feuilles et une baisse de la qualité du vin, et contre laquelle on lutte à l'aide de la bouillie bordelaise.

Des recherches menées par l'INRA (institut National de Recherche Agronomique) en collaboration avec l'IFV (Institut Français de la Vigne et du Vin) ont permis de développer des plants de vignes comportant plusieurs gènes de résistance au mildiou.

En attendant la commercialisation et l'exploitation de ces cépages de vignes prévue pour l'année 2017, la bouillie bordelaise reste le produit phytosanitaire le plus utilisé pour lutter contre le mildiou.

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux solide Ca(OH)_2 et de sulfate de cuivre (II) solide CuSO_4 aux propriétés fongicides.

Données :

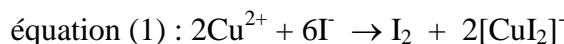
- Couples oxydant/réducteur: I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- Masse molaire : $M(\text{CuSO}_4) = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}$

On réalise le dosage de la bouillie bordelaise par titrage indirect

L'étiquette d'un paquet de bouillie bordelaise indique un pourcentage massique de 20 % en sulfate de cuivre (II) CuSO_4 . On souhaite vérifier cette indication en réalisant un dosage par titrage indirect.

La solution aqueuse S est préparée en dissolvant 1,00 g de bouillie bordelaise dans 100 ml d'eau distillée. L'ajout d'un large excès d'iodure de potassium solide KI à la solution aqueuse S provoque la formation de l'ion complexe incolore diiodocuprate (I) $[\text{CuI}_2]^-$ et de diiode I_2 .

L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :



On admet que l'addition d'iodure de sodium solide n'entraîne aucune variation de volume. La solution aqueuse S' obtenue est limpide et de couleur brune.

On réalise le titrage colorimétrique du diiode I_2 contenu dans la solution aqueuse S' par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration molaire $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de solution aqueuse S' dosée est $V_{S'} = 25,0 \text{ mL}$ et le volume de solution aqueuse titrante versée à l'équivalence est $V_E = 15,60 \text{ mL}$.

Toutes les espèces chimiques mises en jeu dans ce dosage sont incolores à l'exception du diiode.

1. Indiquer la verrerie nécessaire à la réalisation de ce titrage.
2. Établir, en détaillant la démarche, l'équation de la réaction entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
3. Indiquer comment repérer l'équivalence avec la méthode proposée.
4. Écrire la relation entre la quantité de matière de diiode titrée $n_{(\text{I}_2)}$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate $n_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})\text{E}}$ ajoutée pour atteindre l'équivalence.
5. Vérifier que la quantité de matière de diiode titrée vaut $n_{(\text{I}_2)} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

L'équation (1) permet décrire la relation suivante :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{2}$$

6. Calculer la masse de sulfate de cuivre (II) dans 100 mL de la solution S.
7. Déterminer le pourcentage massique en sulfate de cuivre (II) de la bouillie bordelaise.
8. Indiquer s'il est en accord avec l'indication de l'étiquette.