

Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 4 : Étude des systèmes siège de réactions d'oxydoréduction



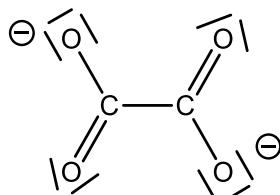
Exercices d'application

1

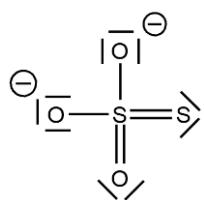
Degrés d'oxydation au sein de différentes espèces chimiques

1. Déterminer le nombre d'oxydation de chaque atome au sein des entités suivantes :

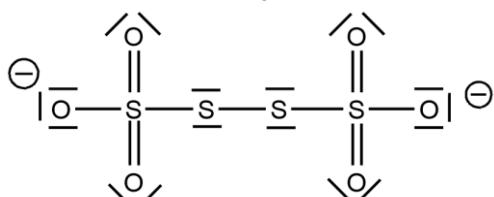
- Sodium à l'état atomique : Na
- Sodium à l'état ionique : Na^+
- Dioxygène : O_2
- Eau : H_2O
- Peroxyde d'oxygène (ou eau oxygénée) : H_2O_2
- Dihydrogène : H_2
- Dioxyde de carbone : CO_2
- L'ion oxalate :



- Ion permanganate MnO_4^- (les quatre atomes d'oxygène sont au degré d'oxydation -II)
- Ion Mn(II) : Mn^{2+}
- Ion hypochlorite ClO^-
- Dichlore : Cl_2
- Ion chlorure : Cl^-
- Ion thiosulfate : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



- Ion tétrathionate : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



$$\chi(\text{O}) = 3,5, \chi(\text{Cl}) = 3,2$$

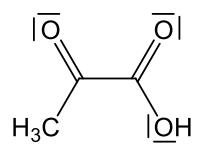
2. Construire différents couples d'oxydoréduction à partir des entités chimiques précédentes.

2

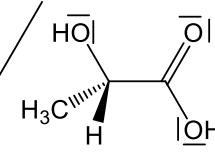
Demi-équations électroniques et équation d'oxydo-réduction

1. Écrire les demi-équations électroniques de réduction pour les couples suivants. Vérifier (sauf dans le dernier cas) que la variation du nombre d'oxydation de l'élément subissant l'oxydation est cohérente avec le nombre d'électrons échangés.

- $\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$
- $\text{O}_{(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
- Ions permanganate MnO_4^- / Mn^{2+}
- Ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / Cr^{3+}
- Ion hypochlorite ClO^- / Cl^-
- $\text{ClO}^-/\text{Cl}_{2,(\text{g})}$
- $\text{Cl}_{2,(\text{g})}/\text{Cl}^-$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ions thiosulfate)
- Acide pyruvique / acide (S)-(+)lactique

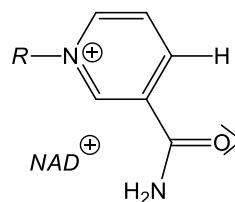


acide pyruvique



acide (S)-(+)lactique

- NAD^+/NADH



NAD pour nicotinamide adénine dinucléotide

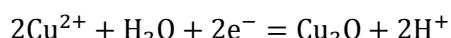
2. Écrire l'équation d'oxydoréduction correspondant à la réduction de l'acide pyruvique par NADH (ayant lieu lors de la fermentation lactique).

3. Écrire l'équation d'oxydoréduction correspondant à l'oxydation des ions fer(II) par les ions dichromate.

3**Équation d'oxydo-réduction en milieu basique**

Il existe un test caractéristique du groupe fonctionnel aldéhyde fréquemment utilisé par les biologistes : le test à la liqueur de Fehling. Il permet de mettre en évidence ce que l'on appelle les sucres réducteurs (sucres qui possèdent une fonction aldéhyde). La réaction mise en œuvre est l'oxydation du groupe fonctionnel aldéhyde en acide carboxylique par les ions Cu^{2+} en milieu basique. Le test est positif si un précipité rouge d'oxyde de cuivre Cu_2O apparaît.

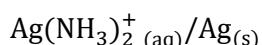
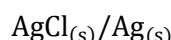
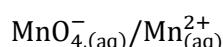
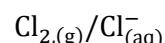
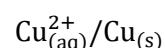
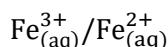
On donne les demi-équations électroniques en milieu acide :



Écrire l'équation de la réaction mise en jeu, en milieu basique.

4**Relation de Nernst**

Exprimer le potentiel d'électrode des couples suivants :

**5****Étude d'une pile**

Dans un bêcher, on verse 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration molaire $c_1 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent.

Dans un second bêcher, on verse 100 mL d'une solution de chlorure de cobalt CoCl_2 de concentration molaire $c_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux bêchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . On branche un voltmètre et on mesure alors une force électromotrice, notée $e > 0$, aux bornes de la pile ainsi constituée.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V}$

1. Effectuer le schéma de la pile
2. Indiquer le rôle du pont salin
3. Déterminer le pôle + et le pôle - de la pile. Calculer et représenter sur le schéma la force électromotrice de la pile.

4. En déduire les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes.
5. Schématiser la pile en fonctionnement, indiquer : la cathode, l'anode, le sens de parcours des différentes charges.
6. Ecrire la réaction globale de fonctionnement de la pile. Déterminer sa constante d'équilibre. Que peut-on en déduire ?
7. Que vaut la force électromotrice de la pile quand cette dernière usée, c'est-à-dire quand elle ne débite plus ?
8. En supposant les solides non limitant, calculer la charge maximale q_{\max} qui a traversé le circuit. On donne la constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ (correspond à la charge d'une mole d'électrons).
9. On suppose l'intensité de fonctionnement de la pile constante à 2,0 mA. En déduire la durée maximale de fonctionnement.

6**Détermination d'un potentiel d'électrode****1. Electrode de référence au chlorure d'argent**

Une électrode au chlorure d'argent est constitué d'un fil d'argent recouvert en partie par du chlorure d'argent solide, plongeant dans une solution de chlorure de potassium saturée.

On donne les grandeurs thermodynamique suivante, à 298 K :

$$E^\circ(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}) = 0,222 \text{ V}$$

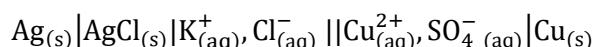
$$\text{solubilité de KCl} = 4,6 \text{ mol. L}^{-1}$$

Montrer que le potentiel de cette électrode est constant et déterminer sa valeur. On notera ce potentiel E_{ref} pour la suite.

Aide : pour ajuster la demi-équation électronique il faut tenir compte du fait que le solide AgCl libère des ions Cl^- .

2. Détermination d'un potentiel d'électrode

On souhaite déterminer un potentiel d'électrode du couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$. Pour cela on construit la pile suivante :



Avec une solution de sulfate de cuivre(II) de concentration 0,10 mol. L⁻¹.

On mesure la différence de potentiel suivante :

$$U_{\text{pile}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_{\text{ref}} = 0,13 \text{ V}$$

- 2.1. Rappeler la définition du potentiel d'électrode
- 2.2. En déduire le potentiel d'électrode de la demi-pile précédemment constituée.
- 2.3. Proposer un protocole permettant de vérifier la relation de Nernst pour le couple $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ grâce à une modélisation affine. Comment en déduire le potentiel standard du couple ?

7**Dismutation de l'eau oxygénée**

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut jouer le rôle d'oxydant soit le rôle de réducteur. Les potentiels standard associés à ces deux couples valent : $E^\circ_1 = 0,69 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 1,77 \text{ V}$.

1. Déterminer le degré d'oxydation des atomes d'oxygène dans l'eau oxygénée. En déduire les deux couples rédox auxquels il appartient.
2. Sachant que E_1° correspond au couple dans lequel l'eau oxygénée est le réducteur, tracer une échelle de potentiels rédox, en ajoutant les couples de l'eau. Calculer la constante d'équilibre de la réaction prépondérante qui a lieu dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.
3. Déterminer un diagramme de prédominance/existence pour chaque couple et les superposer. On prendra une concentration de tracé de $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, une pression de tracé de 1 bar et on se placera à $\text{pH} = 0$
4. A partir des questions 2 et 3 que pensez-vous de la stabilité de l'eau oxygénée ?
5. Que se passe-t-il en pratique ?

8**Détermination d'un système final**

1. Déterminer la composition à l'équilibre d'un système dans lequel on a introduit de l'iodure de potassium et du chlorure de fer (III) en milieu acide, les concentrations introduites obtenues sont les suivantes :

$$c(\text{KI}) = 0,20 \text{ mol. L}^{-1} \text{ et } c(\text{FeCl}_3) = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$$

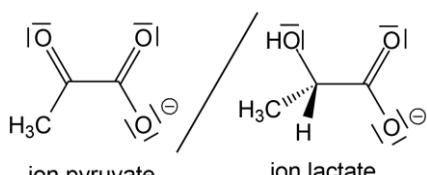
2. Montrer, sans calcul, qu'une solution de chlorure de fer (III) à $c(\text{FeCl}_3) = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, permet bien d'obtenir une solution de concentration à l'équilibre en ion Fe^{3+} de $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$

Remarque : il faut cependant s'assurer que le pH est acide car en pH même neutre des hydroxyde de fer(III) se forment (cf. diagramme potentiel-pH l'année prochaine)

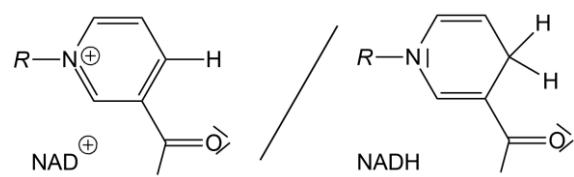
Potentiels standard en V : $E^\circ(\text{K}^+(\text{aq})/\text{K(s)}) = -2,92$, $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,62$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$, $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,36$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{aq})) = 0$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23$

**Exercices d'entraînement****9****Réaction en milieu tamponné**

On s'intéresse à une des étapes de la fermentation lactique qu'est la réduction de l'ion pyruvate en ion lactate par NADH.



- NAD^+/NADH



NAD pour Nicotinamide Adénine Dinucléotide

On donne les potentiels standard apparent à pH 7 :

$$E^\circ'(\text{pyruvate/lactate}) = -0,19 \text{ V}$$

$$E^\circ'(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32 \text{ V}$$

1. Justifier que la réaction est thermodynamiquement favorisée à pH 7.

2. Déterminer les potentiels standard des couples (à pH = 0).

Dans le milieu réactionnel tamponné à pH = 7, les concentrations introduites sont : $c(\text{pyruvate}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $c(\text{NADH}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

3. Déterminer les concentrations à l'équilibre.

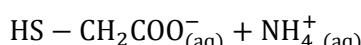
10

La chimie dans la coiffure

Les thiols RSH et les thiolates RS^- peuvent être facilement oxydés en disulfure $RS - RS$. En milieu biologique, l'oxydation de la fonction thiol de la cystéine conduit le plus souvent à la formation d'un « pont disulfure », très important par exemple pour la structure spatiale des protéines.

De même, la chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient 15% de cystéine et de forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine du cheveu entre elles.

Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés rédox de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine. L'action des solutions liquides commerciales pour permanentes à froid se déroule en deux étapes : une rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur sélectif (solution de thioglycolate d'ammonium :



pour permettre une nouvelle mise en forme, suivie d'une oxydation par de l'eau oxygénée en milieu acide pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la déformation.

- Écrire l'équation de la réaction supposée totale et en milieu basique permettant de rompre les ponts disulfure de la cystine du cheveu. On simplifiera l'écriture de la cystéine par $\text{Cys} - \text{SH}$ et celle de la cystine par $\text{Cys} - \text{S} - \text{S} - \text{Cys}$.
- Écrire l'équation de la réaction permettant d'imprimer aux cheveux des formes permanentes et calculer la constante d'équilibre correspondante à 298 K. Conclure.

La solution oxydante contient du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 à un pourcentage massique de 9,0 % ; on assimilera la masse volumique de la solution oxydante à celle de l'eau.

- Calculer le nombre de ponts disulfures créés lors de la mise en forme des cheveux permanentés en utilisant un volume de solution $V = 50 \text{ mL}$.

Données :

Couple $\text{Cys} - \text{S} - \text{S} - \text{Cys}_{(\text{aq})} / \text{Cys} - \text{SH}_{(\text{aq})}$: $E^\circ_1 = 0,20 \text{ V}$ à pH = 0

Couple $-\text{OOCH}_2\text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) / \text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq})$

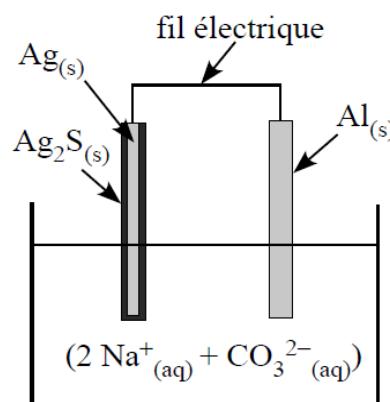
Couple $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E^\circ_3 = 1,77 \text{ V}$ à pH = 0

$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g.mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

11

Comment nettoyer des couverts en argent ?

Sous l'action combinée du dioxygène et du sulfure d'hydrogène présents dans l'air, les couverts en argent se recouvrent d'un dépôt noir de sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$ composé ionique contenant des ions sulfure S^{2-} . Il est possible de les débarrasser de ce dépôt en réalisant une pile modélisée ci-dessous. Pour cela, on plonge une cuillère en argent noircie dans une bassine en aluminium remplie d'une solution de carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$.



- Écrire les demi-équations électroniques se déroulant à chaque électrode. On précisera le nom de chaque électrode et leur polarité. Écrire l'équation de réaction d'oxydo-réduction se déroulant dans la bassine.
- Compléter le schéma de la pile en indiquant le déplacement des porteurs de charge et la polarité des électrodes.
- Justifier le fait qu'un pont salin n'est pas nécessaire pour le fonctionnement de cette pile.

Données : potentiel rédox standard

$$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = -0,69 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}) = -1,67 \text{ V}$$

12

Pile de concentrations

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume V_i de sulfate de cuivre, l'une à $c_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile 1), l'autre à $c_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ (demi-pile 2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $V_2 = 2V_1 = 100 \text{ mL}$

1. Justifier que ce système constitue bien une pile. Indiquer la réaction qui a lieu globalement, sur le schéma de la pile indiquer les réactions qui ont lieu sur chaque électrode, le sens de parcours de charge, le signe des pôles, la cathode, l'anode.
2. Déterminer les concentrations finales en ion Cu(II) de chaque côté, une fois que la pile se sera usée.