

Oxydoréduction

Sauf précision contraire, la température est de 25 °C, ce qui permet d'approximer $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$.

Exercices

Exercice 1 : Équations bilan d'oxydoréduction

[◆◆◆]

On s'intéresse aux couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$. On rappelle que MnO_4^- est l'ion permanganate et HClO est l'acide hypochloreux.

- 1 - Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.
- 2 - Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation bilan de la réaction entre

▷ l'acide hypochloreux et l'ion manganèse ;	▷ le permanganate et le dichlore ;
▷ l'ion manganèse et l'ion chlorure ;	▷ le permanganate et l'ion chlorure ;
▷ l'ion manganèse et le dichlore ;	▷ le dichlore sur lui-même.

Exercice 2 : Nombres d'oxydation du chrome

[◆◆◆]

Le chrome Cr a pour numéro atomique $Z = 24$, et il est moins électronégatif que l'oxygène.

- 1 - Donner le NO du chrome au sein des espèces $\text{Cr}_{(\text{s})}$, Cr^{2+} et Cr^{3+} .
- 2 - Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le NO du chrome dans les espèces CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. On précise qu'il n'y a pas de liaison Cr–Cr dans le dichromate.
- 3 - Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire **ensuite** la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
- 4 - Justifier que CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

Exercice 3 : Nombres d'oxydation du soufre

[◆◆◆]

Le soufre S est situé juste en dessous de l'oxygène dans le tableau périodique.

- 1 - Déterminer sans construire de schéma de Lewis le NO du soufre dans les espèces chimiques SO_2 , SO_4^{2-} et SO_3 .
- 2 - Calculer par la même méthode le NO du soufre dans les espèces $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
- 3 - Écrire la formule de Lewis de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Un atome de soufre est central dans l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, et l'ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ présente une liaison simple O–O.
- 4 - Que peut-on conclure de ces représentations à propos du NO du soufre ? D'où vient le « problème » ? Que représente le NO calculé à la question 2 ?

Exercice 4 : Dismutation du dioxyde d'azote

[◆◆◆]

En présence d'eau, le dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(\text{g})}$ peut se dismuter en ions nitrates NO_3^- et nitrites NO_2^- . Cette réaction produit des protons H^+ , à l'origine des pluies acides.

- 1 - Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de Nernst pour les deux couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{2(\text{g})}$ (potentiel standard $E_1^\circ = 0,83 \text{ V}$) et $\text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^-$ (potentiel standard $E_2^\circ = 0,85 \text{ V}$).
- 2 - Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que NO_2 se dismute. On choisira $p_{\text{NO}_2} = 1 \text{ bar}$ et une concentration frontière $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH nul.
- 3 - Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.
- 4 - Exprimer sa constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

Exercice 5 : Éthylotest

Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 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 en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang. Le seuil limite autorisé pour la conduite est de 0,50 g d'éthanol par litre de sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orangés de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

Données :

- ▷ Potentiels standard : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$; couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$;
- ▷ Masses molaires atomiques : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{K}} = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

Exercice 6 : Pile argent-zinc

On s'intéresse à la pile schématisée par $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}^+(c)||\text{Zn}^{2+}(c')|\text{Zn}_{(s)}$ avec $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le compartiment de gauche a un volume $V = 100 \text{ mL}$, celui de droite un volume $V' = 250 \text{ mL}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

- 1 - Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode.
- 2 - Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- 3 - Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 4 - Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 7 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO^+/I^- par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

Données : potentiels standards des couples Cu^+/Cu $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

- 1 - Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

- 2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.
- 3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_1° , et de même E_4° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_2° . Calculer les valeurs numériques.
- 4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

Exercice 8 : Dosage colorimétrique en retour

[◆◆◆]

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

1 - Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.

2 - Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique?

3 - Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration C_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

4 - Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate?

5 - Écrire l'équation bilan du titrage en retour.

6 - Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium.

Annale de concours**Exercice 9 : Pile à combustible à oxyde solide**

[écrit PT 2015, ◆◆◆]

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma figure 1.

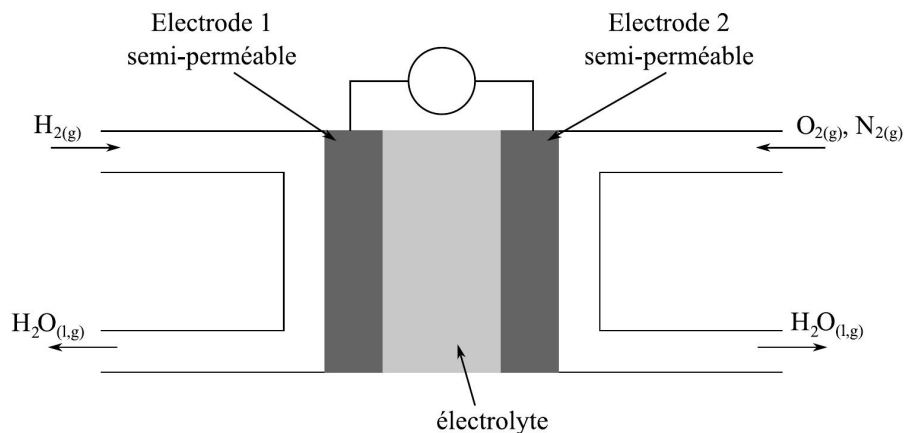


Figure 1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$.

1 - Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.

2 - À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

3 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

4 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les

couples, laquelle constitue le combustible ?

5 - En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

6 - Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

7 - Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Exercice 10 : Accumulateur lithium métal

[oral banque PT, ♦♦♦]

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

Données :

▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;

▷ Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.

1 - Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

2 - Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

3 - La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

4 - Déterminer la force électromotrice de la pile.

5 - Déterminer la capacité C de la pile en $\text{A} \cdot \text{h}$ pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Exercice 11 : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

[écrit PT 2016, ♦♦♦]

Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. À un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à 15 % en masse et 5,0 mL d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ à $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

Données : potentiels standards à 298 K

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

1 - Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

2 - Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

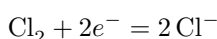
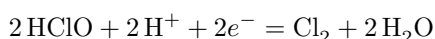
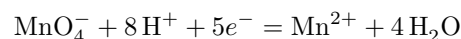
3 - Sachant que les ions iodure et l'acide éthanóïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

Oxydoréduction

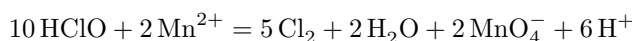
Exercices

Exercice 1 : Équations bilan d'oxydoréduction

1

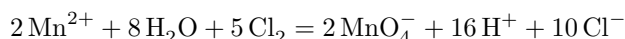


2 ▷ Pas de difficulté :

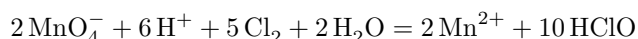


▷ Pas de réaction entre Mn^{2+} et Cl^- car ce sont deux réducteurs.

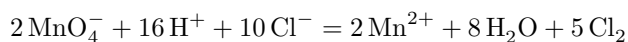
▷ Comme Mn^{2+} est un réducteur, Cl_2 intervient forcément en tant qu'oxydant :



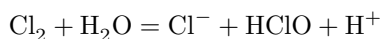
▷ Comme MnO_4^- est un oxydant, Cl_2 intervient forcément en tant que réducteur :



▷ Pas de difficulté :

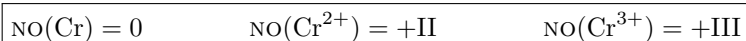


▷ Le dichlore intervient en tant qu'oxydant et réducteur (dismutation) :



Exercice 2 : Nombres d'oxydation du chrome

1 Le nombre d'oxydation d'un édifice monoatomique est égal à la charge de cet édifice, donc

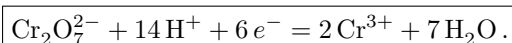


2 Comme l'oxygène est le plus électronégatif des éléments présents dans l'édifice, alors son NO est égal à $-II$. La somme des NO étant égale à la charge totale de l'édifice, on en déduit

▷ pour l'ion chromate CrO_4^{2-} : $\text{NO}(\text{Cr}) + 4\text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 8 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +VI$.

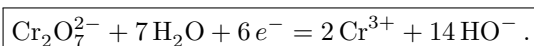
▷ pour l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2\text{NO}(\text{Cr}) + 7\text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 14 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +VI$.

3 Le chrome possède un **nombre d'oxydation différent** dans les deux espèces, elles forment donc un couple redox. Le NO du chrome est plus élevé dans l'ion dichromate, c'est donc lui l'oxydant. En milieu acide, la demi-équation s'écrit



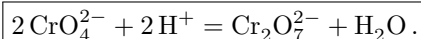
Rappel de méthode : on équilibre d'abord l'élément autre que O et H, puis ensuite O en rajoutant des molécules d'eau, puis ensuite H en rajoutant des protons H^+ , et enfin la charge en rajoutant les électrons.

En milieu basique, on obtient cette fois



Rappel de méthode : Le plus fiable pour équilibrer une demi-équation redox en milieu basique est d'abord de l'écrire en milieu acide, puis de rajouter (des deux côtés) autant de HO^- que nécessaire pour compenser les H^+ et former H_2O : ici il y a 14 H^+ dans la demi-équation en milieu acide, donc il faut ajouter 14 HO^- de chaque côté pour passer en milieu basique. On simplifie enfin les molécules d'eau excédentaires.

4 Le chrome est **au même nombre d'oxydation dans les deux édifices**, ce n'est donc pas un couple redox. La demi-équation s'écrit avec exactement la même méthode que pour un couple redox ... sauf qu'il ne sera pas nécessaire d'ajouter des électrons pour équilibrer les charges.



La demi-équation met en jeu un échange de proton, mais pas d'électron, on est donc bien en présence d'un couple acide-base.

Exercice 3 : Nombres d'oxydation du soufre

1 Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, raisonnons en attribuant un NO de $-II$ à chaque oxygène présent dans l'édifice.

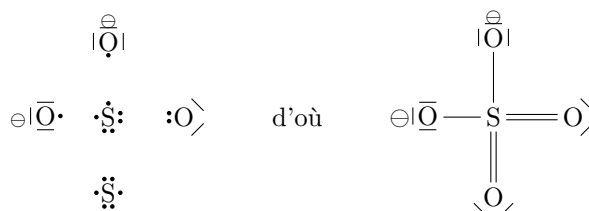
- ▷ Pour SO_2 : $\text{NO}(\text{S}) + 2 \text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{S}) - 4 = 0$ d'où $\text{NO}(\text{S}) = +IV$;
- ▷ Pour SO_4^{2-} : $\text{NO}(\text{S}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{S}) - 8 = -2$ d'où $\text{NO}(\text{S}) = +VI$;
- ▷ Pour SO_3 : $\text{NO}(\text{S}) + 3 \text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{S}) - 6 = 0$ d'où $\text{NO}(\text{S}) = +VI$.

2 ▷ Pour $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $2 \text{NO}(\text{S}) + 3 \text{NO}(\text{O}) = 2 \text{NO}(\text{S}) - 6 = -2$ d'où $\text{NO}(\text{S}) = +II$;

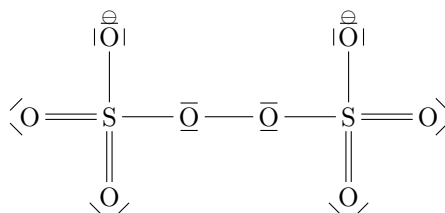
▷ Pour $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: $4 \text{NO}(\text{S}) + 6 \text{NO}(\text{O}) = 4 \text{NO}(\text{S}) - 12 = -2$ d'où $\text{NO}(\text{S}) = 5/2$??? Un NO non-entier doit vous faire réagir ... mais vous avez beau vérifier votre calcul (si si vous l'avez fait), il semble juste.

3 **Thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:**

- ▷ Décompte des électrons de valence :
 - O : $1s^2 2s^2 2p^4$ donc 6 électrons de valence ;
 - S : même famille donc 6 électrons de valence également avec possibilité d'hypervalence ;
 - on n'oublie pas la charge ;
 - Total : $2 \times 6 + 3 \times 6 + 2 = 32$ électrons soit 16 doublets.
- ▷ Méthode simple :



Tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: immédiat par rapport au schéma de Lewis précédent.



4 L'écriture des schémas de Lewis montre qu'il existe des liaisons $\text{S}=\text{S}$, donc symétriques, pour lesquelles le NO se calcule en attribuant la moitié des électrons de la liaison à chaque atome de soufre. On en déduit que le soufre est présent **à des nombres d'oxydation différents dans ces édifices** : les atomes de soufre centraux ont un NO de $+IV$ alors que les atomes de soufre périphériques ont un NO de 0. Le NO calculé à la question 2 correspond au NO **moyen** des atomes de soufre dans l'édifice.

Exercice 4 : Dismutation du dioxyde d'azote

1 Pour le couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2$: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ et

$$E_1 = E_1^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{NO}_2}}.$$

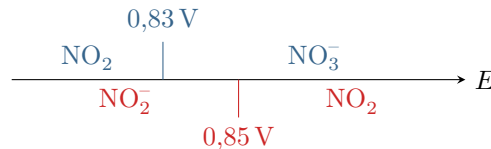
Pour le couple $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$: $\text{NO}_2 + e^- = \text{NO}_2^-$ et

$$E_2 = E_2^\circ + 0,059 \log \frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ [\text{NO}_2^-]}.$$

2 Calculons les potentiels frontière compte tenu des conventions de l'énoncé.

$$E_{1,\text{fr}} = E_1^\circ + 0,059 \log 1 = 0,83 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{2,\text{fr}} = E_2^\circ + 0,059 \log 1 = 0,85 \text{ V}$$

On en déduit les diagrammes de prédominance :



On constate alors que les domaines de prédominance de NO_2 sont disjoints : il est « instable en sa propre présence », et se dismute donc. Cependant, les potentiels frontière sont très proches, la réaction de dismutation est donc peu favorisée.

3 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^-$.

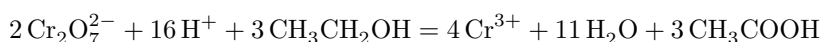
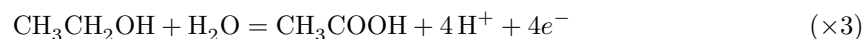
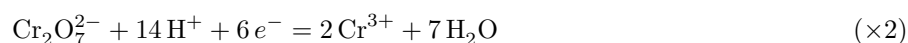
4 La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,059}} = 2,15.$$

Cette relation peut se redémontrer à partir de l'unicité du potentiel à l'équilibre, mais le faire à chaque fois est fastidieux. Mieux vaut donc l'apprendre par cœur et vérifier systématiquement sa cohérence avec les diagrammes de prédominance : ici les domaines de prédominance sont disjoints, donc la réaction est favorisée, donc $K^\circ > 1$, donc l'exposant doit être positif. C'est bien cohérent car $E_2^\circ > E_1^\circ$.

Exercice 5 : Éthylotest

1 Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. L'équation bilan de la transformation s'obtient à partir des demi-équations.



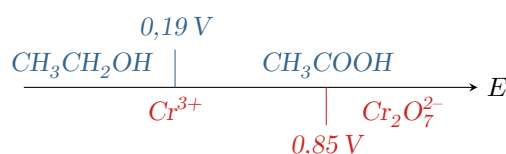
L'éthanol (réducteur) est **oxydé** et le dichromate (oxydant) est **réduit**.

2 La transformation met en jeu un échange de $6 \times 2 = 4 \times 3 = 12$ électrons. La constante d'équilibre s'écrit donc

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,059}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{228}.$$

Il s'agit d'une transformation (quasi) totale.

Cette relation peut se redémontrer à partir de l'unicité du potentiel à l'équilibre, mais le faire à chaque fois est fastidieux. Mieux vaut donc l'apprendre par cœur ... et vérifier systématiquement la cohérence de l'expression écrite, par exemple en traçant des diagrammes de prédominance qualitatifs. Pour tracer de tels diagrammes (au brouillon !) on considère que le potentiel frontière est de l'ordre du potentiel standard.



Comme les domaines de prédominance de l'éthanol et du dichromate sont (très) disjoints alors la constante d'équilibre de la réaction doit être (très) supérieure à 1.

3 Si la concentration massique sanguine vaut $\tau_s = 0,50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ alors la concentration massique dans l'air expiré vaut

$$\tau_a = \frac{\tau_s}{2100} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit la concentration molaire

$$c_a = \frac{\tau_a}{M_{\text{éthanol}}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 Pour que tous les cristaux situés avant le trait de jauge se colorent en vert lorsque l'alcoolémie atteint sa valeur limite, il faut que la quantité de dichromate de potassium qui s'y trouve permette d'oxyder les $n_0 = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ d'éthanol présentes dans le litre d'air expiré dans l'éthylotest. Procédons à un bilan de matière de la réaction entre l'éthanol présent dans l'air en quantité n_0 et le dichromate (quantité de matière initiale n_i) présent juste avant le trait de jauge. On se préoccupe pas des autres espèces.

	$2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	$3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	+	etc.
état initial	n_i		n_0		
état final	$n_i - 2\xi_f$		$n_0 - 3\xi_f$		

Pour que la limite soit correctement définie, il faut que le mélange soit stœchiométrique, c'est-à-dire

$$\xi_f = \frac{n_i}{2} = \frac{n_0}{3} \quad \text{d'où} \quad n_i = \frac{2}{3}n_0$$

La masse à placer avant le trait de jauge vaut donc

$$m = \frac{2}{3}n_0 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,0 \text{ mg}.$$

Attention à ne pas oublier que la neutralité du solide impose qu'il y ait DEUX cations K^+ pour un anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Exercice 6 : Pile argent-zinc

1 La f.é.m. de la pile est la différence entre les potentiels redox des deux électrodes, qui sont donnés par la loi de Nernst. Pour le couple Ag^+/Ag ,

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log c = 0,76 \text{ V}$$

et pour le couple Zn^{2+}/Zn ,

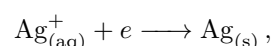
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log c' = -0,78 \text{ V},$$

d'où on déduit la f.é.m. de la pile (forcément positive),

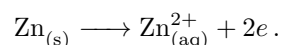
$$\text{fém} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,53 \text{ V}.$$

Au sein du circuit électrique, les électrons migrent vers l'électrode de potentiel le plus élevé : c'est donc à cette électrode qu'a lieu la réduction (consommation d'électrons), qui est donc la cathode. On en déduit que dans cette pile **l'électrode d'argent est la cathode alors que l'électrode de zinc est l'anode.**

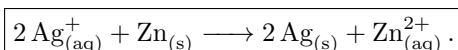
2 Au niveau de la cathode d'argent,



et au niveau de l'anode de zinc



La réaction de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite est donc



Attention à ne pas oublier les nombres stœchiométriques : une réaction chimique ne peut pas produire d'électrons, il ne doit donc pas en rester dans l'équation bilan !

3 Les électrons migrent par le circuit extérieur de l'électrode de zinc jusqu'à l'électrode d'argent. Connaissant les réactions aux électrodes, on en déduit le mouvement des ions dans le pont salin : leur migration permet de garantir l'électroneutralité des deux solutions. On en déduit le schéma figure 2.

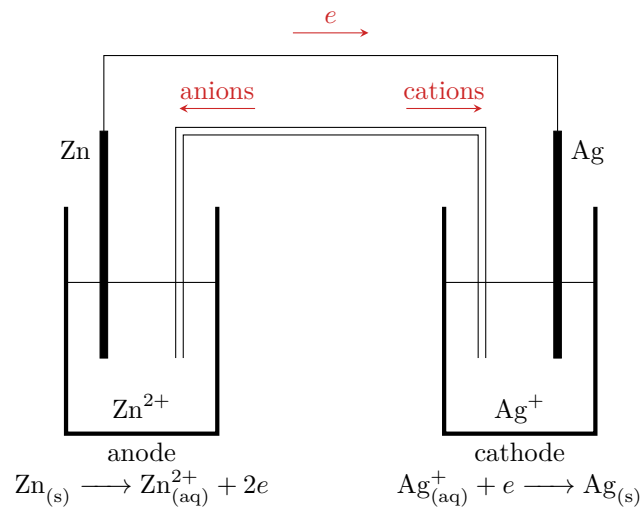


Figure 2 – Mouvement des porteurs de charge dans la pile argent-zinc. Le dessin est fait lorsque la pile débite.

4 Lorsque la pile est usée, la réaction de fonctionnement a atteint son état d'équilibre. Compte tenu de la différence entre les potentiels standard, on peut la supposer quasi-totale : en effet,

$$K = 10^{\frac{2}{0,059}(E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ})} = 10^{53}.$$

Comme les volumes des deux compartiments sont différents, le bilan de matière doit impérativement être fait en quantité de matière. La concentration finale, quasi nulle, en ions argent est notée ε .

	$2 Ag^{+}$	+	Zn	=	$2 Ag$	+	Zn^{2+}
état initial	cV		excès		excès		$c'V'$
état d'équilibre	εV		excès		excès		$c'V' + \frac{cV}{2}$

La concentration finale en Zn^{2+} vaut donc

$$[Zn^{2+}]_f = \frac{c'V' + \frac{cV}{2}}{V'} = 0,34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme les ions argent ne sont plus présents qu'à l'état de traces dans la demi-pile à l'argent, leur concentration ε ne peut que se déduire de la loi d'action des masses.

$$\frac{[Zn^{2+}]_f}{\varepsilon^2} = K \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{[Zn^{2+}]_f}{K}}$$

ce qui donne numériquement

$$[Ag^{+}]_f = 1,8 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Compte tenu de la valeur numérique trouvée, l'hypothèse de réaction quasi-totale utilisée pour les calculs est largement confirmée.

La quantité d'électricité débitée par la pile est reliée au nombre d'électrons ayant transité par le circuit électrique. Comme chaque ion Ag^{+} ayant réagi a reçu un électron, on en déduit la charge délivrée par la pile,

$$Q = cV \times \mathcal{F} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ C},$$

où cV est la quantité de matière d'ions Ag^{+} ayant réagi et $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ la constante de Faraday est la charge d'une mole d'électrons.

Exercice 7 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

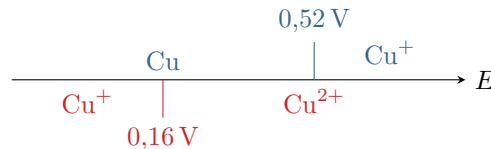
1 Couple Cu^+/Cu : $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ donc

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_1^\circ + 0,059 \log 1 = 0,52 \text{ V}.$$

Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ donc

$$E = E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_2^\circ + 0,059 \log 1 = 0,16 \text{ V}.$$

On en déduit les diagrammes de prédominance :



On observe que Cu^+ possède deux domaines disjoints : il est donc instable.

2 L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit $\text{CuI} = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$. Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion I^- , et s'écrivent



3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{1}$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens!), la concentration $[\text{I}^-]$ peut être reliée au produit de solubilité,

$$[\text{Cu}^+][\text{I}^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{I}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]}.$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel en solution. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \text{p}K_s = -0,14 \text{ V}.$$

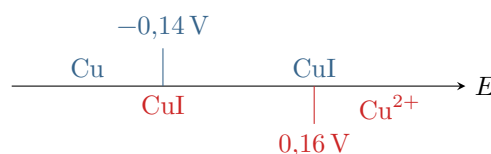
De même,

$$E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,059 \log ([\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]) = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 \text{p}K_s = 0,82 \text{ V}.$$

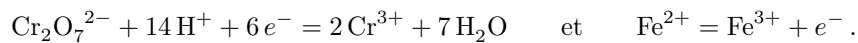
4 Traçons les diagrammes de prédominance pour les couples impliquant le précipité.



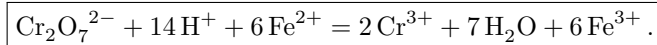
Les deux domaines de stabilité du cuivre au NO +I, ceux du précipité, sont maintenant superposés. Le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

Exercice 8 : Dosage colorimétrique en retour

1 Les demi-équations relatives aux couples mis en jeu s'écrivent



L'équation bilan du titrage direct est donc



2 La constante d'équilibre de la réaction s'obtient à l'aide de l'unicité à l'équilibre des potentiels redox des différents couples,

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_2^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6}$$

soit

$$\frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} - \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = \log K^\circ$$

et au final

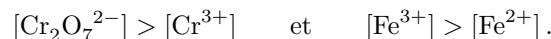
$$\boxed{K^\circ = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,01} = 10^{56} \gg 1}$$

Cette réaction est donc **quantitative**, ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit aussi rapide). Cependant, elle consomme une espèce orange et une espèce verte et forme une espèce orange et une espèce verte : **le changement de couleur à l'équivalence risque d'être peu visible.**

3 Cette réaction est une **réaction redox** : mesurer le potentiel redox de la solution permet donc de rendre compte de sa composition et de suivre le titrage.

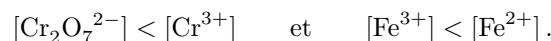
Pour déterminer le sens du saut de potentiel, il faut déterminer les espèces prédominantes de chaque couple avant et après l'équivalence. L'énoncé indique (implicitement) que ce sont les ions fer II qui sont ajoutés progressivement au milieu.

▷ Au début du titrage, en tout cas avant l'équivalence, Fe^{2+} est le réactif limitant, presque inexistant dans le bécher, et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ le réactif en excès, présent en « grande » quantité. Comme la réaction est peu avancée, Cr^{3+} et Fe^{3+} sont présents en « faible » quantité. On en déduit qualitativement



Ce sont donc les oxydants des couples qui prédominent : **avant l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt élevé.**

▷ À la fin du titrage, nettement après l'équivalence, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ n'est plus présent qu'en quantité infime dans le bécher alors que Fe^{2+} a été versé en large excès. La réaction n'avance presque plus et les produits sont présents environ avec les mêmes quantités qu'à l'équivalence. Qualitativement, on en déduit

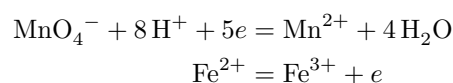


Ce sont donc désormais les réducteurs des couples qui prédominent : **après l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt faible.**

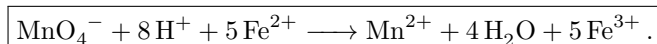
Au final, on en déduit que **le saut de potentiel qui serait observé au cours du titrage est descendant.**

4 Même s'il est sans doute peu clair, on peut penser qu'un changement de couleur doit être observable lorsque les ions fer (II) sont en grand excès.

5 Deux réactions sont a priori possibles : le permanganate, oxydant fort, peut a priori oxyder les deux réducteurs en présence, en l'occurrence l'excès de Fe^{2+} ou les ions Cr^{3+} . L'énoncé indique qu'il s'agit d'un titrage en retour, on en déduit que ce sont les ions Fe^{2+} qui sont dosés. Cela se confirme à la lecture des potentiels standard : comme $E_2^\circ < E_1^\circ$, la réaction avec Fe^{2+} est plus favorable que celle avec Cr^{3+} . L'équation bilan du titrage en retour s'écrit donc à partir des demi-équations



ce qui donne



6 Procédons à un bilan de matière partiel sur la réaction intermédiaire, en ne s'intéressant qu'à certaines espèces. Par hypothèse, l'ion dichromate est le réactif limitant, donc $\xi_f \simeq C_1 V_1$ car la réaction est quantitative.

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	6Fe^{2+}
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$
EF	traces	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$

C'est la quantité de matière restante en ion fer (II) qui est ensuite titrée par la solution de permanganate de potassium. Procédons à un bilan de matière partiel au cours de cette réaction.

	MnO_4^-	5Fe^{2+}
EI	$C_3 V_3$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$
EF	$C_3 V_3 - \xi'_f$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f$

Lorsque l'équivalence est atteinte, $V_3 = V_{3E}$, les deux réactifs sont limitants et on a simultanément

$$C_3 V_{3E} - \xi'_f \simeq 0 \quad \text{et} \quad C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f \simeq 0$$

d'où

$$C_3 V_{3E} = \frac{C_2 V_2 - 6 C_1 V_1}{5}.$$

En inversant cette relation, on obtient

$$6 C_1 V_1 = C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E} \quad \text{soit} \quad C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E}}{6 V_1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Annale de concours

Exercice 9 : Pile à combustible à oxyde solide

[écrit PT 2015]

1 Est-ce bien nécessaire ?

2 Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, qui est l'oxydant associé. On en déduit qu'il y a oxydation du dihydrogène, et donc que **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement, au niveau de l'électrode 2, il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé. On en déduit qu'il y a réduction du dioxygène, et donc que **l'électrode 2 est la cathode**. Ainsi, les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.

3 $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ et $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des symboles « = », mais compte tenu de la précision de la question (la pile débite), je pense que l'auteur du sujet attend plus de précision sur le sens réel de la transformation électrochimique, d'où la flèche.

4 Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé. C'est donc lui le combustible.

5 En combinant les deux demi-équations : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

6 La masse molaire du dihydrogène est $M_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité de matière n nécessaire pour parcourir les 250 km est donc

$$n = \frac{m}{M} = 750 \text{ mol}.$$

D'après la loi des gaz parfaits, le volume occupé vaut

$$V = \frac{nRT}{P} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ L}.$$

7 Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. L'inconvénient majeur de la pile envisagée ici est bien sûr la production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.

Le stockage du dihydrogène pour les piles à combustible est un domaine de recherche très actif. Il est a priori produit par électrolyse de l'eau (soit l'inverse de la transformation qui a lieu dans la pile),

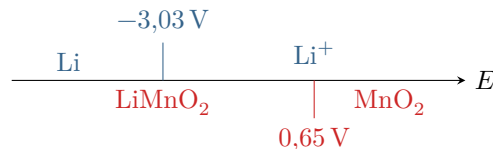
l'énergie nécessaire à l'électrolyse pouvant venir d'une source d'énergie propre. Il est ensuite stocké selon différentes modalités : bouteille de gaz ou de liquide, stockage dans des hydrures métalliques solides, etc. Vous pouvez lire la page Wikipedia « pile à combustible » à ce sujet.

Exercice 10 : Accumulateur lithium métal

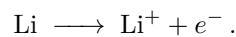
[oral banque PT]

1 La configuration est $1s^2 2s^1$, le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, qui réagit violemment avec l'eau.

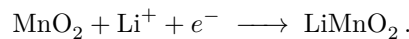
2 En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. Des diagrammes de prédominance permettent de constater que ce sont Li et MnO_2 qui réagissent.



À l'électrode de lithium,

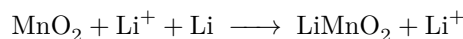


À l'électrode de manganèse,

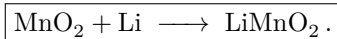


L'ion lithium joue ici un rôle analogue à celui joué par H^+ en solution aqueuse.

L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



3 Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

4 D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+] .$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de MnO_2) vaut

$$E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+] .$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad \boxed{U = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V} .}$$

5 À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière n d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit,

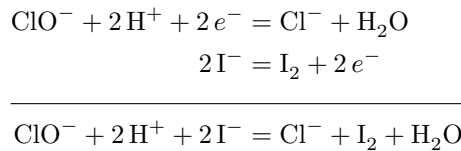
$$\boxed{C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times N_{\text{A}} \times e = 3,2 \cdot 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A} \cdot \text{h} .}$$

Pour la conversion : $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s} = 1 \text{ A} \times \frac{1}{3600} \text{ h} = \frac{1}{3600} \text{ A} \cdot \text{h} .$

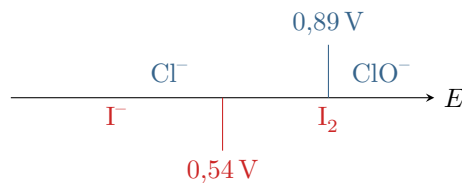
Exercice 11 : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium**[écrit PT 2016]**

Extrait du rapport officiel : Lors de l'étude du titrage des ions hypochlorite, l'écriture des réactions d'oxydoréduction nécessitait d'établir dans un premier temps des demi-équations d'oxydo-réduction. Les réactions proposées étant support d'un titrage, de nombreux candidats ont compris qu'elles devaient être thermodynamiquement favorisées et ont su le justifier qualitativement. L'exploitation du volume équivalent est en revanche très décevante, les candidats raisonnant rarement sur des bilans de quantité de matière.

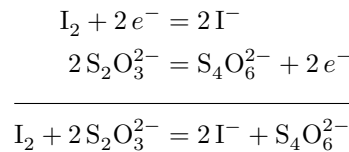
1 À partir des demi-équations,



Des diagrammes de prédominance qualitatifs (potentiel frontière égal au potentiel standard) montrent que les deux espèces sont incompatibles, la réaction est donc favorisée.



2 De même,



Des diagrammes de prédominance qualitatifs (potentiel frontière égal au potentiel standard) montrent que les deux espèces sont incompatibles, la réaction est donc favorisée.

3 Raisonnons d'abord sur la deuxième réaction pour déterminer la quantité de matière n_1 de diiode formée par la première réaction. À l'équivalence, le thiosulfate est apporté dans les proportions stœchiométriques par rapport au diiode, un bilan de matière montre donc que

$$n_1 - \xi_{\text{éq}} = 0 \quad \text{et} \quad CV' - 2\xi_{\text{éq}} = 0$$

d'où on déduit

$$n_1 = \frac{CV'}{2}.$$

Considérons la première réaction totale. Comme le réactif limitant est par hypothèse l'ion hypochlorite ClO^- , un bilan de matière montre que la quantité de matière initiale d'ion hypochlorite est égale à la quantité de matière de diiode formé, c'est-à-dire n_1 . Ainsi, compte tenu du processus de préparation des solutions,

$$n_1 = V C_f \quad \text{donc} \quad C_f = \frac{n_1}{V}.$$

La conservation de la matière au cours de la dilution donne enfin accès à la concentration C_0 de la solution commerciale,

$$C_0 V_0 = C_f V_f.$$

En rassemblant,

$$C_0 = \frac{V_f}{V_0} C_f = \frac{V_f}{V_0} \frac{n_1}{V} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{V_f V'}{2 V_0 V} C = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$