

# Correction du TD

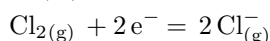
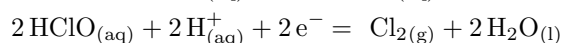
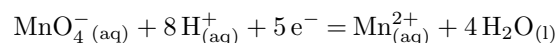
## I Équations bilan d'oxydoréduction

On s'intéresse aux couples  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ ,  $\text{HClO} (\text{aq}) / \text{Cl}_2 (\text{aq})$  et  $\text{Cl}_2 (\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$ . On rappelle que  $\text{MnO}_4^-$  est l'ion permanganate et  $\text{HClO}$  l'acide hypochloreux.

- 1) Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.

### Réponse

On obtient

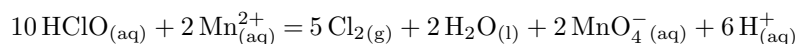


- 2) Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation-bilan de la réaction entre :

- |  |  |
|--|--|
| a) L'acide hypochloreux et l'ion manganèse ; | d) le permanganate et le dichlore ;    |
| b) l'ion manganèse et l'ion chlorure ;       | e) le permanganate et l'ion chlorure ; |
| c) l'ion manganèse et le dichlore ;          | f) le dichlore sur lui-même.           |

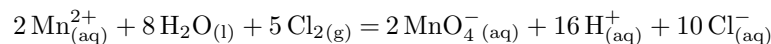
### Réponse

- a) Pas de difficulté :

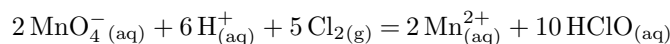


- b) Pas de réaction entre  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  puisque ce sont deux réducteurs.

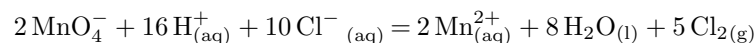
- c)  $\text{Mn}^{2+}$  est un réducteur, donc  $\text{Cl}_2$  intervient en tant qu'oxydant :



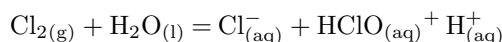
- d) Comme  $\text{MnO}_4^-$  est un oxydant,  $\text{Cl}_2$  intervient e tant que réducteur :



- e) Pas de difficulté :



- f) Le dichlore intervient en tant qu'oxydant et réducteur, c'est une dismutation :



## II 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 n.o. du chrome au sein des espèces  $\text{Cr} (\text{s})$ ,  $\text{Cr}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$ .

### Réponse

On fait attention à bien parler du nombre d'oxydation du chrome **dans l'édifice**  $\text{Cr}^{2+}$ , et dans ce cas le n.o. est égal à la charge :

$$\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}) = 0 \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{2+}) = +\text{II} \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{3+}) = +\text{III}$$



- 2) Sans représenter les schémas de LEWIS, déterminer le n.o. du chrome dans les espèces  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . On précise qu'il n'y a pas de liaison Cr–Cr dans le dichromate.

### Réponse

On suppose que  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ , puisque l'oxygène est l'élément le plus électronégatif et qu'il ne lui manque que 2 électrons pour remplir sa couche de valence. Avec la somme des n.o. qui doit être égale à la charge totale de l'édifice, on obtient

$$\diamond q(\text{CrO}_4^{2-}) = -2 = \text{n.o.}(\text{Cr}) + 4\text{n.o.}(\text{O}) \Leftrightarrow \boxed{\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{CrO}_4^{2-}) = +\text{VI}};$$

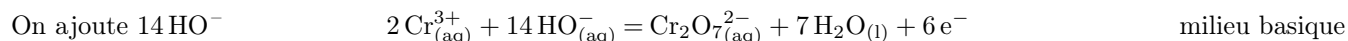
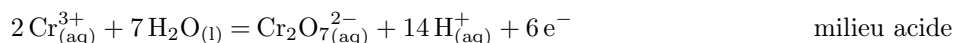
$$\diamond q(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -2 = 2\text{n.o.}(\text{Cr}) + 7\text{n.o.}(\text{O}) \Leftrightarrow \boxed{\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +\text{VI}}.$$



- 3) Justifier que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  forment un couple rédox. Identifier l'oxydant et le réducteur sans utiliser la demi-équation. Écrire **ensuite** la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.

**Réponse**

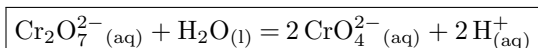
Un couple rédox échange des électrons, donc les deux espèces **ont forcément des n.o. différents** : c'est bien le cas du chrome dans le chrome III et du chrome dans les ions dichromates. On identifie l'oxydant comme étant celui de n.o. le plus élevé, ici  **$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'oxydant**, et le réducteur comme celui de n.o. le plus bas, ici  **$\text{Cr}^{3+}$  est le réducteur**. On obtient :



- 4) Justifier que  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne forment pas un couple rédox. Montrer qu'il s'agit cependant d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

**Réponse**

Le chrome a le **même n.o. dans les deux cas**, donc ce n'est pas un couple rédox. Par contre ils peuvent échanger des protons. Pour s'en assurer, on équilibre la réaction comme d'habitude mais sans rajouter d'électrons :



On a bien « acide + eau = base + proton », et pas d'électrons : c'est un couple acide-base !



### III Dismutation du dioxyde d'azote

En présence d'eau, le dioxyde d'azote  $\text{NO}_{2(\text{g})}$  peut se dismuter en ions nitrates  $\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$  et nitrites  $\text{NO}_2^{-}(\text{aq})$ . Cette réaction produit des protons  $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$ , à l'origine des pluies acides.

- 1) Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de NERNST pour les deux couples  $\text{NO}_3^{-}(\text{aq})/\text{NO}_{2(\text{g})}$  ( $E_1^{\circ} = 0,83\text{ V}$ ) et  $\text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^{-}(\text{aq})$  ( $E_2^{\circ} = 0,85\text{ V}$ ).

**Réponse**

On a :

$$\begin{aligned} \diamond (\text{NO}_3^{-}(\text{aq})/\text{NO}_{2(\text{g})}) : \quad & \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + \text{e}^{-} \\ & \Rightarrow E_1 = E_1^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{NO}_3^{-}][\text{H}^{+}]^2 p^{\circ}}{p_{\text{NO}_2} c^{\circ 3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \diamond \text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^{-}(\text{aq}) : \quad & \text{NO}_2^{-}(\text{aq}) = \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{e}^{-} \\ & \Rightarrow E_2 = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{p_{\text{NO}_2} c^{\circ}}{p^{\circ} [\text{NO}_2^{-}]} \end{aligned}$$



- 2) Justifier à l'aide de diagrammes de prédominance que  $\text{NO}_2$  se dismute. On choisira  $p_{\text{NO}_2} = 1\text{ bar}$  et une concentration frontière (convention de tracé) de  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à pH nul.

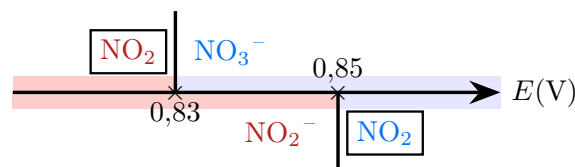
**Réponse**

D'où le diagramme :

On calcule les potentiels frontière connaissant la convention de tracé :

$$E_{1,\text{front}} = E_1^{\circ} + 0,06 \log c_t = E_1^{\circ} = 0,83\text{ V}$$

et  $E_{2,\text{front}} = E_2^{\circ} + 0,06 \log c_t = E_2^{\circ} = 0,85\text{ V}$



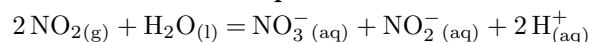
Ainsi, **les domaines de prédominance de  $\text{NO}_2$  sont disjointes** : il va spontanément réagir avec lui-même pour donner des formes qui peuvent coexister au même potentiel, c'est-à-dire qu'il se dismute.

On observe cependant que les potentiels frontières sont très proches, donc la réaction associée sera très limitée (grossièrement, il faut  $|\Delta E_{\text{lim}}| \approx 0,20 \text{ V}$  pour avoir totalité ; cela dépend du nombre d'électrons échangés mais sûrement avec une différence de  $0,02 \text{ V}$  on n'y est pas !)



- 3) Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.

**Réponse**



- 4) Exprimer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

**Réponse**

On pourrait refaire le calcul du cours, mais ça n'est pas demandé : on donne simplement

$$K^\circ = 10^{+\frac{|\Delta E^\circ|}{0,06}} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} \Leftrightarrow K^\circ = 2,15$$

en prenant la valeur absolue puisqu'on a déterminé que la réaction était favorisée à la question précédente (domaines disjoints  $\Leftrightarrow K^\circ > 1 \Leftrightarrow$  réaction favorisée). Elle est donc en effet favorisée, mais très peu, on a  $K^\circ$  proche de l'unité, c'est cohérent.



## IV | 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  $0,50 \text{ g}$  d'éthanol par litre de sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité  $1 \text{ L}$  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 :  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$  ;

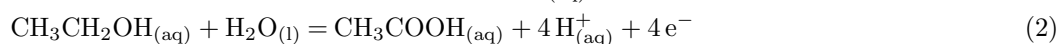
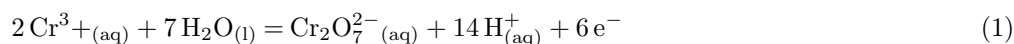
◇ Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	O	K	Cr
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	1	12	16	39	52

- 1) Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

**Réponse**

Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. On écrit les deux demi-équations qu'on combine ensuite en éliminant les électrons :



D'après la donnée des couples, l'éthanol est le réducteur, il se fait donc **oxyder**, alors que le dichromate est l'oxydant, donc il est réduit.



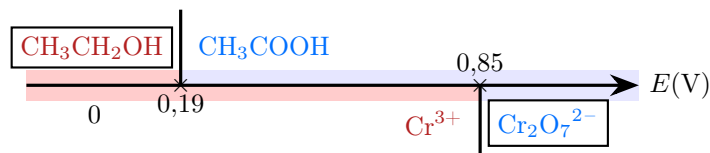
- 2) Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.

**Réponse**

On a 12 électrons échangés, d'où la constante

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06} |\Delta E^\circ|} = 10^{228}$$

On prend la valeur absolue puisque la réaction est favorisée dans le sens direct, sinon l'éthylotest ne marcherait pas. Une autre manière de s'en convaincre est de faire un diagramme de prédominance/une échelle en potentiels limites. Ici, pour simplifier on peut supposer que les potentiels limites sont les potentiels standard, et on obtient le diagramme de prédominance suivant :



On voit bien que la réaction prépondérante est favorisée puisque les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints ! Par ailleurs, comme la différence de  $E^\circ$  est grande (i.e.,  $> 0,20$  V), elle sera en effet totale.

- 3) Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air, dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de  $0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'alcool dans un litre de sang.

**Réponse**

À la limite tolérée dans le sang, on a la concentration massique

$$c_{m,\text{sang}} = 0,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{or} \quad c_{m,\text{air}} = \frac{c_{m,\text{sang}}}{2100} \quad \text{et} \quad c_{\text{air}} = \frac{c_{m,\text{air}}}{M_{\text{éthanol}}} \Leftrightarrow c_{\text{air}} = \frac{c_{m,\text{sang}}}{2100 M_{\text{éthanol}}}$$

$$\text{A.N. : } \underline{c_{\text{air}} = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

- 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.

**Réponse**

Il faut comprendre comment le système fonctionne, et pour ça rien de mieux qu'un schéma. On a un ballon de volume  $V = 1 \text{ L}$  rempli d'air *a priori* à la concentration  $c_{\text{air}}$  en éthanol, soit une quantité  $n_a = c_{\text{air}} V = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}$ .

Au-dessus de ce ballon se situe l'éthylotest, dans lequel se trouvent des cristaux de dichromate de potassium qui se colorent en vert (présence d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ ) au contact de l'alcool de l'air. Ainsi, on suppose que le trait de jauge mentionné dans l'exercice doit faire référence à une limite placée sur l'appareil pour que l'utilisateur-ice puisse repérer le seuil toléré pour la conduite.

Si on veut que cette limite corresponde à la quantité  $n_a$  d'alcool dans l'air, c'est donc que la quantité de matière de dichromate qui réagit jusqu'à ce trait de jauge est introduit en **proportions stœchiométriques** avec l'éthanol de l'air. C'est en fait une sorte de dosage par titrage, et on cherche la relation à l'équivalence !

En dressant un rapide tableau d'avancement, on trouve la relation

$$n_{\text{dichromate}} = n_i - 2\xi_f = 0 \quad \text{et} \quad n_{\text{éthanol}} = n_a - 3\xi_f = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{n_i}{2} = \frac{n_a}{3} \Leftrightarrow n_i = \frac{2}{3} n_a$$

Pour la masse

$$\boxed{m_i = \frac{2}{3} n_a M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \Rightarrow \underline{m_i = 1,0 \text{ mg}}$$

## V Pile argent-zinc

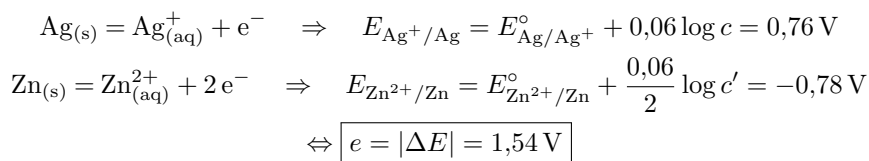
On s'intéresse à une pile schématisée par  $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+_{(\text{aq})}||\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}|\text{Zn(s)}$ , avec  $[\text{Ag}^+]_i = c = 0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}]_i = c' = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le compartiment de gauche a un volume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

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

- 1) Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode par un raisonnement sur le trajet des électrons.

**Réponse**

La f.é.m. de la pile est la différence entre les **potentiels rédox** des deux électrodes **dans la situation initiale** avant qu'elle n'ait commencé à débité, donnés par la relation de NERNST. On écrit donc les demi-équations et les potentiels associés avant de faire la différence :



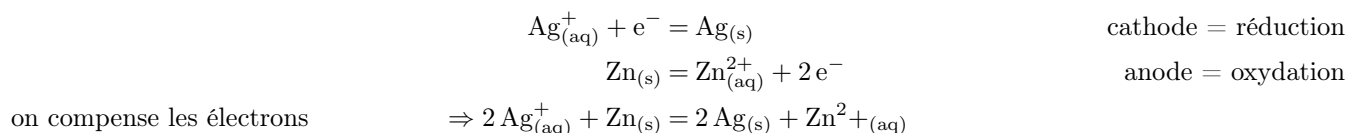
puisque la f.é.m. est forcément positive.

Dans un circuit, les électrons migrent du **potentiel le plus bas** vers le **potentiel le plus haut** ( $\vec{F}_{\text{lorentz}} = q\vec{E}$  et  $\vec{E}$  analogue à  $\vec{g}$  donc va des potentiels les plus hauts aux potentiels les plus bas, mais  $q_{\text{électron}} = -e$  donc  $\vec{F}$  dans le sens opposé), donc ici du **zinc vers l'argent**. Or, par définition, c'est **l'oxydation qui crée les électrons**, et **la réduction qui les consomme**; forcément, à l'électrode de zinc il y a formation d'électrons et à l'électrode d'argent il y a réception; ce sont donc respectivement **l'anode** et **la cathode**.



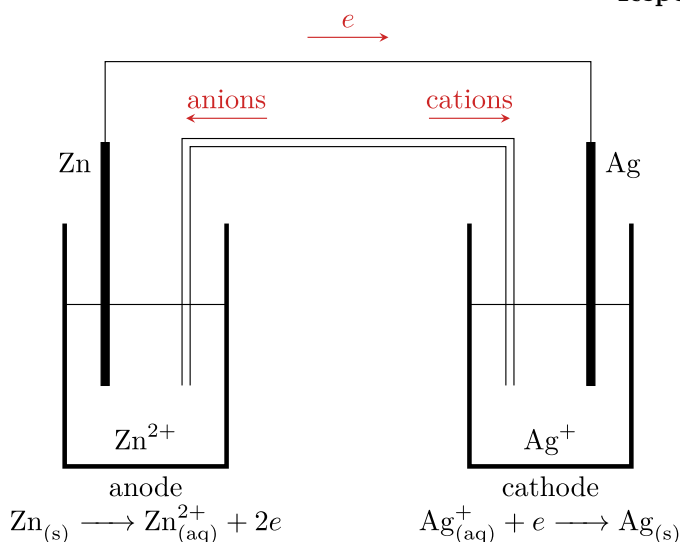
- 2) Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes, puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.

**Réponse**



- 3) Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.

**Réponse**



- 4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est utilisée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs d'abord puis en A·h ensuite, a-t-elle débité? Ça fait combien de smartphones?

**Réponse**

On cherche l'état final. Il nous faut donc la valeur de  $K^\circ$ . Or, on a

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} |\Delta E^\circ|} = 10^{\frac{2}{0,05} (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)} \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = 10^{53}}$$

On pourra donc **supposer la réaction totale** (ce qu'on vérifiera après coup). On dresse donc le tableau d'avancement, et on fait attention à bien faire un **bilan en quantité de matière** puisque les volumes sont différents :

Équation		$2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	$\rightarrow$	$2\text{Ag}_{(\text{s})}$	+	$\text{Zn}^{2+}$
Initial	$\xi = 0$	$cV$		excès		excès		$c'V'$
Final	$\xi_f$	$cV - 2\xi_f = \varepsilon V$		excès		excès		$c'V' + \xi_f$

En supposant la réaction totale, on a donc  $\xi_f = \xi_{\text{max}} = \frac{cV}{2}$ , soit

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

On vérifie l'hypothèse de **totalité** en appelant  $\varepsilon$  la concentration de  $\text{Ag}^+$  restante, et on la trouve grâce à la constante de réaction :

$$K^\circ = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_f c^\circ}{\varepsilon^2} \Leftrightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}]_f}{K^\circ}} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_f = 1,8 \times 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ce qui est bien négligeable : l'hypothèse est validée ✓.

On trouve la quantité d'électricité en multipliant la quantité de matière d'électrons échangés ( $n_{e^-,\text{tot}}\xi_f$ ) par la charge électrique d'une mole d'électrons ( $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ ) :

$$Q = 2\xi_f \cdot \mathcal{F} \Leftrightarrow Q = cV\mathcal{F} \Rightarrow Q = 1,7 \times 10^4 \text{ C} = 4,7 \text{ A}\cdot\text{h}$$

Un smartphone gourmand tourne autour des 4000 mA·h, soit 4 A·h : ça fait donc suffisamment de charge pour 1,2 smartphone !



## VI Stabilisation du cuivre I par précipitation

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre de n.o.(Cu) = I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.



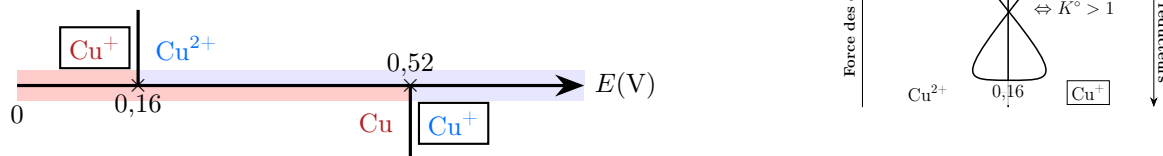
$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E_1^\circ = 0,52 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$$

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

### Réponse

On trace une échelle en potentiels limites, ici confondables avec les potentiels standard puisque les concentrations sont unitaires, et on voit que la **réaction prépondérante** est celle de la **dismutation** et qu'elle est **favorisée** (gamma sens direct) :  $\text{Cu}^+$  est donc bien instable.

On trouve la même chose avec un diagramme de prédominance :



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

- 2) Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis les demi-équations rédox pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ .

### Réponse

Dissolution	$\text{CuI}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^+ + \text{I}_{(\text{aq})}^-$	$K_s$
Couple $\text{CuI}/\text{Cu}$	$\text{Cu}_{(\text{s})} + \text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{CuI}_{(\text{s})} + e^-$	$E_3$
Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$	$\text{CuI}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{I}_{(\text{aq})}^- + e^-$	$E_4$



- 3) En déduire la relation de NERNST pour les couples  $\text{CuI}/\text{Cu}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  en notant leurs potentiels standard  $E_3^\circ$  et  $E_4^\circ$ , respectivement. Exprimer alors  $E_3^\circ$  en fonction de  $\text{p}K_s$  et  $E_1^\circ$  d'une part, puis  $E_4^\circ$  en fonction de  $\text{p}K_s$  et  $E_2^\circ$  d'autre part. Calculer les valeurs numériques.

## Réponse

On a 
$$E_3 = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E_4 = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$$

Comme le précipité est présent (sinon les demi-équations n'existeraient pas), on est à l'équilibre du solide en solution saturée, soit

$$K_s = \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}} \quad (\text{S})$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{I}^-]}{c^\circ} = \frac{c^\circ K_s}{[\text{Cu}^+]} \quad (\text{I})$$

Unicité potentiel  $\Rightarrow E_1 = E_3 \Leftrightarrow E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{I}^-]}$

$$\Leftrightarrow E_3^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}} \quad \text{avec (S)}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_3^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{p}K_s} \Rightarrow \underline{E_3^\circ = -0,14 \text{ V}}$$

Également, 
$$E_2 = E_4 \Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$$

$$\Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_s}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{avec (I)}$$

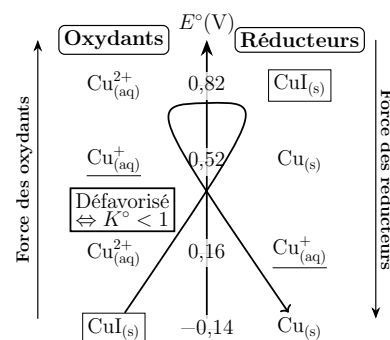
$$\Leftrightarrow \boxed{E_4^\circ = E_2^\circ + 0,06 \text{p}K_s} \Rightarrow \underline{E_4^\circ = 0,82 \text{ V}}$$



- 4) Expliquer alors en quoi les ions cuivre I sont stabilisés en présence d'ions iodure.

## Réponse

La question n'est pas de discuter de la stabilité des ions  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$ , mais du **cuivre au n.o. +I**. Sous la forme ionique, en effet il y a spontanément dismutation et ils ne sont pas stables. En revanche, en présence d'ions iodure ils vont précipiter pour former du  $\text{CuI}_{(\text{s})}$ , mais le cuivre **reste au n.o. +I**. Or, avec une échelle en  $E^\circ$ , on voit que cette fois la réaction de  $\text{CuI}_{(\text{s})}$  sur lui-même est défavorisée :  $\text{CuI}_{(\text{s})}$  **est stable**, et ainsi le **cuivre I a été stabilisé par précipitation**.



## VII Dosage colorimétrique en retour

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

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

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

- 1) Écrire l'équation bilan du titrage rédox direct.

## Réponse

On a 
$$2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 \text{e}^- \quad \text{et} \quad \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} = 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 6 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}} \quad (1)$$



- 2) Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre, puis la calculer. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?

**Réponse**

Par unicité du potentiel, on trouve

$$\begin{aligned}
 E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 13}} &= E_2^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} \\
 \Leftrightarrow \frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} - \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 14}} \\
 \Leftrightarrow \frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 13}}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = \log K^\circ \\
 \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = 10^{\frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}} &\Rightarrow K^\circ = 10^{56} \gg 1
 \end{aligned}$$

Cette réaction est donc **quantitative**, ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit également 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) 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 ?

**Réponse**

Cette réaction est une **réaction rédox** : on peut donc mesurer son potentiel pour rendre compte de sa composition, et ainsi 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. Ainsi :

- ◆ **Avant l'équivalence**,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  est limitant, et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  est en excès. Comme la réaction est peu avancée au début du titrage, on a peu de  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$  et de  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  ; ainsi qualitativement

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > [\text{Cr}^{3+}] \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]}$$

c'est-à-dire que ce sont les **oxydants qui prédominent**, ainsi **le potentiel de la solution est élevé**.

- ◆ **Après l'équivalence**, et vers la fin du titrage,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  est limitant et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  est en excès. La réaction n'avance plus et les produits sont présents avec la même quantité qu'à l'équivalence, soit

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] < [\text{Cr}^{3+}] \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]}$$

donc ce sont les **réducteurs qui dominent**, et **le potentiel de la solution est faible**.

En conclusion, le **saut de potentiel observé est descendant**.



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  $V_{\text{eau}} = 90,0 \text{ mL}$  d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration  $c_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque que  $V_{3,\text{eqv}} = 12 \text{ mL}$  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 ?

**Réponse**

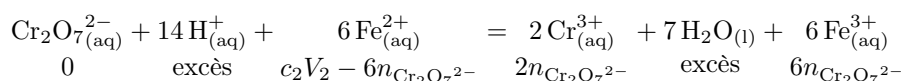
On imagine, même si c'est peu explicite, qu'avec un grand excès d'ions fer II en solution on aura une couleur verte au lieu de la couleur orangée des ions dichromate.



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

**Réponse**

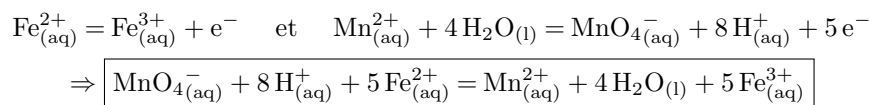
Dans un titrage en retour, on **dose l'excès connu de réactif**. On peut cependant s'interroger sur les réactions possibles : après la première réaction (1), on a les quantités





donc il serait possible d'utiliser les ions permanganate, très oxydants, pour réagir avec le réducteur  $\text{Fe}^{2+}$  ou le réducteur  $\text{Cr}^{3+}$  ; cependant avec une échelle en  $E^\circ$  comme  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ , c'est bien la réaction avec les ions fer et le permanganate qui est la réaction prépondérante.

Ainsi, on écrit les demi-équations :



- 6) Déterminer la concentration  $c_1$  de la solution de dichromate de potassium.

**Réponse**

La quantité de dichromate est  $c_1 V_1$ . Le second titrage étant également total, à l'équivalence du dosage en retour on aura consommé tout les ions fer II restant de la première avec l'ajout d'ions permanganate de la burette, soit

$$c_3 V_{3,\text{eqv}} - \xi_f = 0 \quad \text{et} \quad c_2 v_2 - 6c_1 V_1 - 5\xi_f = 0$$

$$\Leftrightarrow c_3 V_{3,\text{eqv}} = \frac{c_2 V_2 - 6c_1 V_1}{5} \Leftrightarrow 6c_1 V_1 = c_2 V_2 - 5c_3 V_{3,\text{eqv}}$$

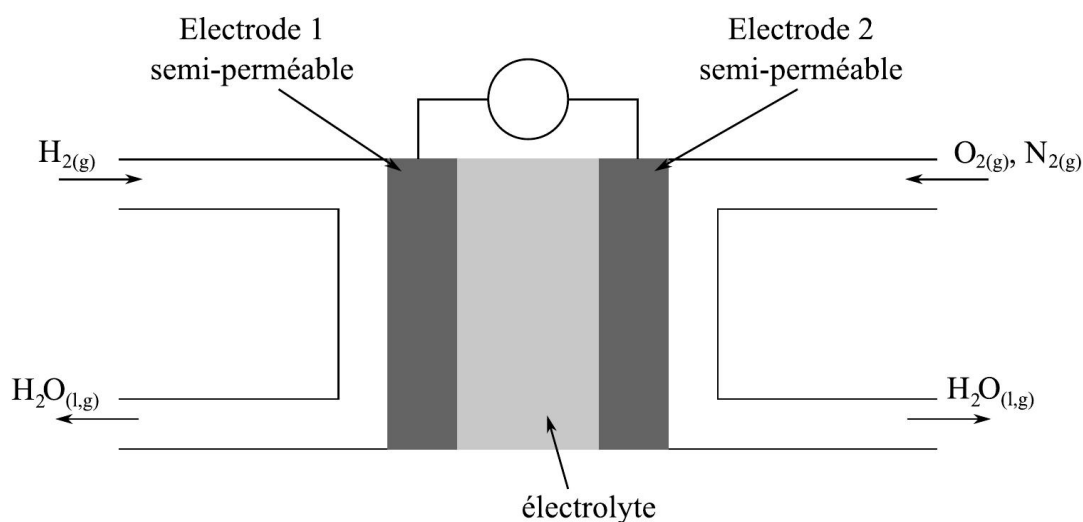
$$\Leftrightarrow \boxed{c_1 = \frac{c_2 V_2 - 5c_3 V_{3,\text{eqv}}}{6V_1}} \Rightarrow \underline{c_1 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$



## VIII 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 de la Figure 6.1



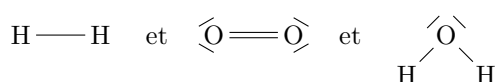
**FIGURE 6.1** – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

- 1) Indiquer la position des atomes constitutifs des réactifs et du produit dans le tableau périodique. En déduire leur nombre d'électrons de valence et ainsi les schémas de LEWIS des trois molécules.

**Réponse**

L'hydrogène est dans la première ligne, première colonne donc 1 électron de valence et respecte la règle du duet ; l'oxygène deuxième ligne, 16<sup>e</sup> colonne donc 6 électrons de valence et respecte la règle de l'octet. Ainsi,



- 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.

**Réponse**

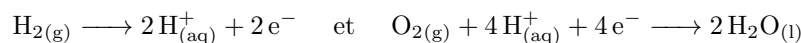
Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, l'oxydant associé : il y a donc **oxydation du dihydrogène**, et **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement à l'électrode 2 il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé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



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

**Réponse**

D'après la question précédente,



**Signe des demi-équations**

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des signes « = », mais comme la pile débite on suppose qu'on s'intéresse au sens de fonctionnement ; on peut insister sur la transformation avec une flèche.



- 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 ?

**Réponse**

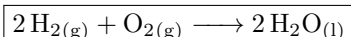
Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé, c'est donc lui le combustible.



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

**Réponse**

En combinant les demi-équations :



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.

**Réponse**

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

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

Or, gaz parfait donc

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



- 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 ?

**Réponse**

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.



**Remarque**

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 (i.e. l'inverse de la réaction ayant 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. Voir la page Wikipédia « Pile à combustible » pour plus d'informations.



## IX 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  $\text{MnO}_2$ , la deuxième en lithium  $\text{Li}$ . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

- ◇ Numéro atomique du lithium :  $Z = 3$ .
- ◇ Masse molaire du lithium :  $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- ◇ Potentiels standard :  $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}) = -3,03 \text{ V}$  et  $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{LiMnO}_{2(\text{s})}) = 0,65 \text{ V}$ .

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

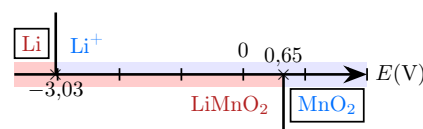
## Réponse

Le lithium est situé deuxième ligne, première colonne, sous l'hydrogène. C'est le premier métal alcalin. Comme tous les alcalins, c'est un **très fort réducteur**, qui réagit violemment avec l'eau (de manière explosive).

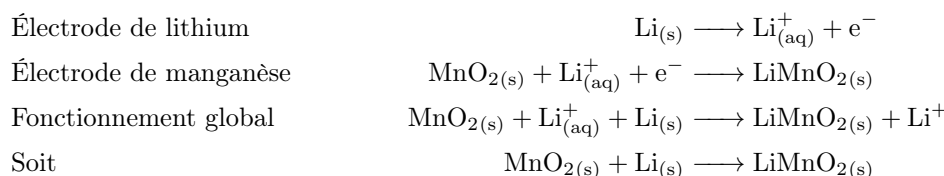
- 2) Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

## Réponse

En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces de domaines disjoints. On trace le diagramme de prédominance :



D'où les demi-équations :



## Remarque

L'ion lithium joue un rôle analogue à celui des ions  $\text{H}^+$  en solution aqueuse.

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

## Réponse

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 pour force le transfert d'électrons par l'extérieur du système (et donc être exploitables), il n'y a pas de pont salin nécessaire ici.

- 4) Déterminer la force électromotrice de la pile.

## Réponse

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ} \quad \text{et} \quad E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ}$$

$$\Rightarrow e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \Leftrightarrow e = E_2^\circ - E_1^\circ \Rightarrow e = 3,68 \text{ V}$$

- 5) Déterminer la capacité  $C$  de la pile en A·h pour une masse initiale de 2 g de lithium.

## Réponse

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 ayant transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. D'où la charge totale :

$$C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \mathcal{N}_A e \Rightarrow C = 3,2 \times 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A}\cdot\text{h}$$

# X Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

écrit PT 2016

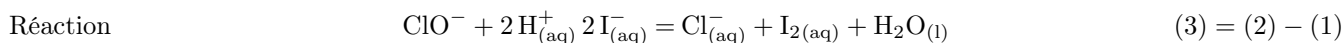
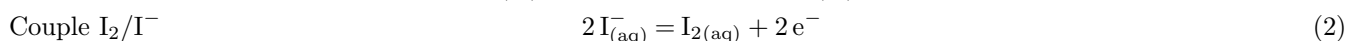
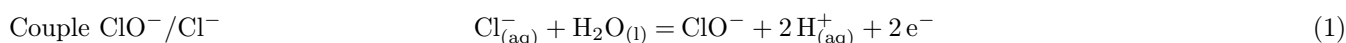
Après avoir introduit un volume  $V_0 = 2,00 \text{ mL}$  d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$  ;  $\text{ClO}^-$ ) dans une fiole jaugée de volume  $V_f = 100 \text{ mL}$ , on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. À un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$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

## Données à 298 K

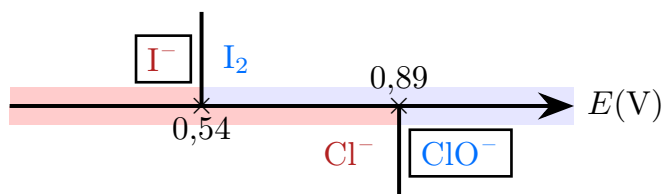
$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

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

### Réponse

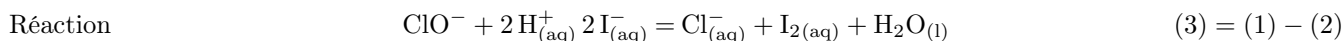
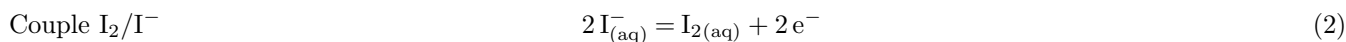
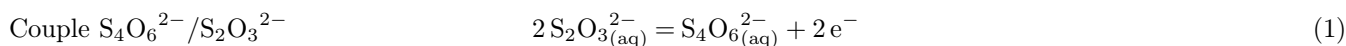


On trace un diagramme de prédominance qualitatif (avec le potentiel frontière égal au potentiel standard) pour montrer que les deux espèces ont des domaines disjoints, et donc que la réaction est favorisée :

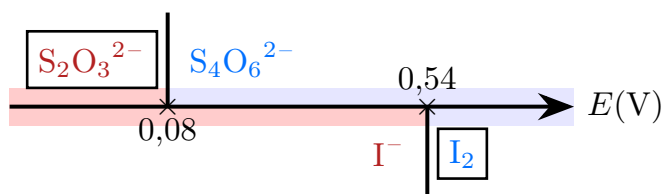


- 2) Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode  $\text{I}_2$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

### Réponse



On trace un diagramme de prédominance qualitatif (avec le potentiel frontière égal au potentiel standard) pour montrer que les deux espèces ont des domaines disjoints, et donc que la réaction est favorisée :



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

### Réponse

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

$$n_1 - \xi_{\text{eq}} = 0 \quad \text{et} \quad cV' - 2\xi_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow n_1 = \frac{cV'}{2}$$

Considérons la première réaction totale. Comme le réactif limitant est par hypothèse l'ion hypochlorite  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ , 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,

$$n_1 = V c_f \Leftrightarrow c_f = \frac{n_1}{V}$$

et par conservation de la matière au cours de la dilution, on a la concentration  $c_0$  de la solution commerciale :

$$c_0 V_0 = c_f V_f$$

D'où en rassemblant,

$$c_0 = \frac{V_f}{V_0} c_f = \frac{V_f}{V_0} \frac{n_1}{V} \Leftrightarrow c_0 = \frac{V_f V'}{2 V_0 V} C \Rightarrow \underline{c_0 = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

