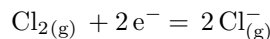
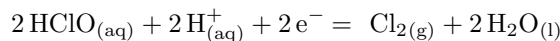
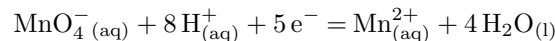


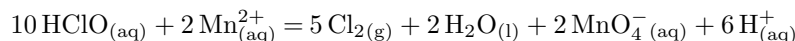
# Correction du TD

## I Équations bilan d'oxydoréduction

1) On obtient

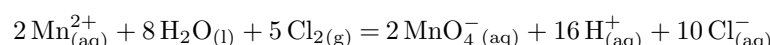


2) a) Pas de difficulté :

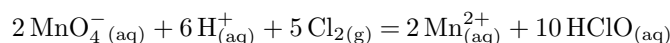


b) Pas de réaction entre  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  puisque ce sont deux réducteurs.

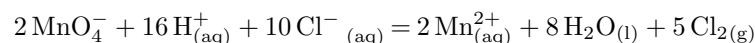
c)  $\text{Mn}^{2+}$  est un réducteur, donc  $\text{Cl}_2$  intervient en tant qu'oxydant :



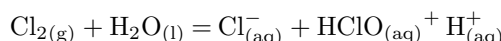
d) Comme  $\text{MnO}_4^-$  est un oxydant,  $\text{Cl}_2$  intervient en tant que réducteur :



e) Pas de difficulté :



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



## II Nombres d'oxydation du chrome

1) 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 :

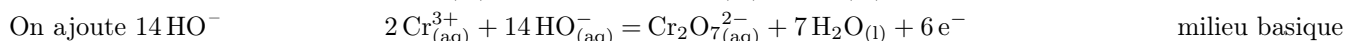
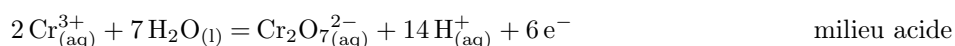
$$\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}) = 0 \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{2+}) = +\text{II} \quad \text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}^{3+}) = +\text{III}$$

2) 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

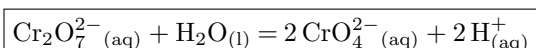
$$\diamond q(\text{CrO}_4^{2-}) = -2 = \text{n.o.}(\text{Cr}) + 4\text{n.o.}(\text{O}) \Leftrightarrow \boxed{\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{CrO}_4^{2-}) = +\text{VI}};$$

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

3) 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 :



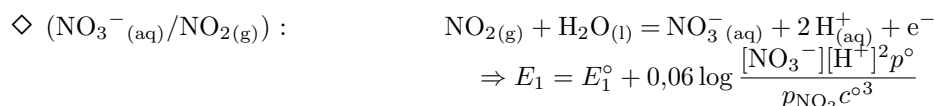
4) Le chrome a le **même n.o. dans les deux cas**, donc ce n'est pas un couple rédox. Par contre ils peuvent échanger des protons. Pour s'en assurer, on équilibre la réaction comme d'habitude mais sans rajouter d'électrons :



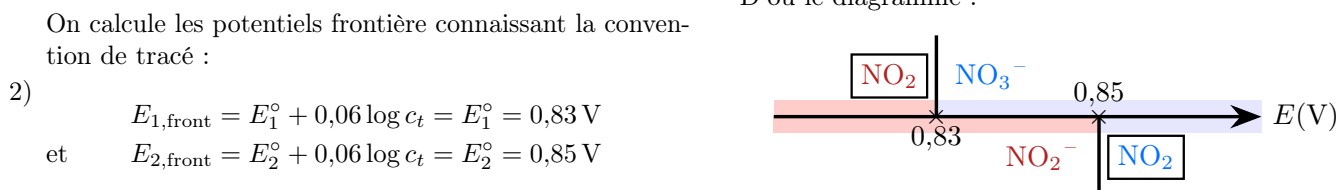
On a bien « acide + eau = base + proton », et pas d'électrons : c'est un couple acide-base !

### III Dismutation du dioxyde d'azote

1) On a :

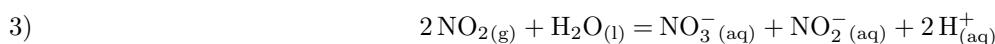


D'où le diagramme :



Ainsi, les **domaines de prédominance de NO<sub>2</sub> sont disjoints** : 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 V on n'y est pas !)



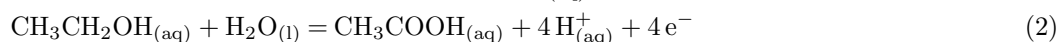
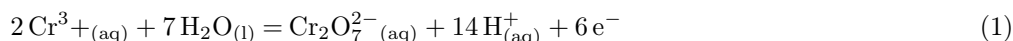
4) On pourrait refaire le calcul du cours, mais ça n'est pas demandé : on donne simplement

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

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

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

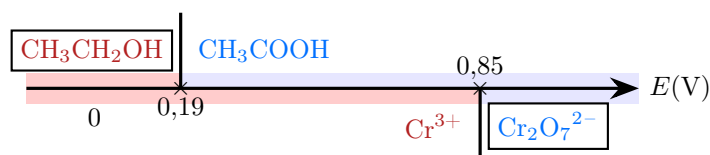


D'après la donnée des couples, l'éthanol est le réducteur, il se fait donc **oxyder**, alors que le dichromate est l'oxydant, donc il est réduit.

2) 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.,  $> 0,20 \text{ V}$ ), elle sera en effet totale.

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

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

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

- 4) 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

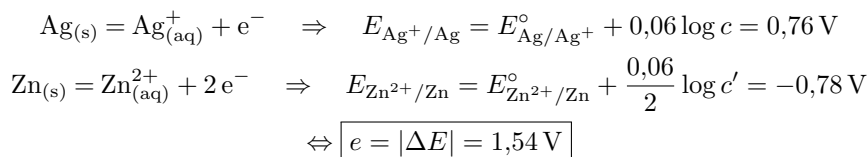
$$n_{\text{dichromate}} = n_i - 2\xi_f = 0 \quad \text{et} \quad n_{\text{éthanol}} = n_a - 3\xi_f = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_f = \frac{n_i}{2} = \frac{n_a}{3} \Leftrightarrow n_i = \frac{2}{3}n_a$$

Pour la masse

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

## V | Pile argent-zinc

- 1) 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 :

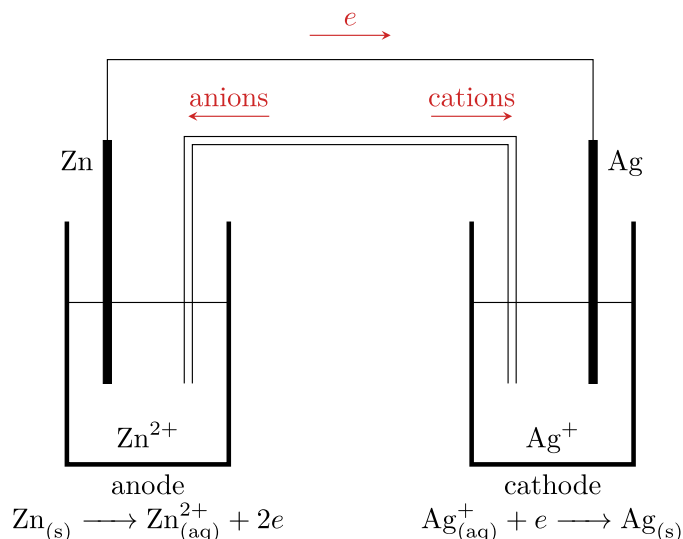


puisque la f.é.m. est forcément positive.

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)
- $$\begin{aligned} \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- &= \text{Ag}_{(\text{s})} && \text{cathode} = \text{réduction} \\ \text{Zn}_{(\text{s})} &= \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- && \text{anode} = \text{oxydation} \end{aligned}$$
- on compense les électrons
- $$\Rightarrow 2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Zn}_{(\text{s})} = 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$$

3)

4) 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		$2\text{Ag}_{(aq)}^{+}$	+	$\text{Zn}_{(s)}$	→	$2\text{Ag}_{(s)}$	+	$\text{Zn}^{2+}$
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  $\xi_f = \xi_{\max} = \frac{cV}{2}$ , soit

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

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 :

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

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 ( $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ ) :

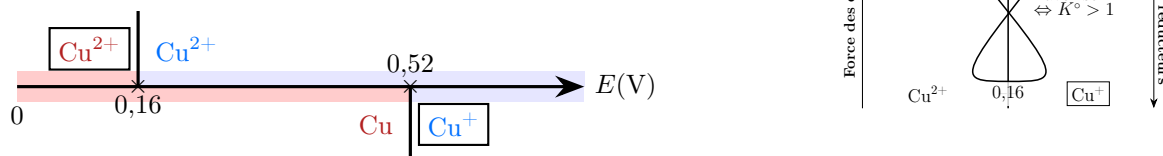
$$Q = 2\xi_f \cdot \mathcal{F} \Leftrightarrow \boxed{Q = cV\mathcal{F}} \Rightarrow \underline{Q = 1,7 \times 10^4 \text{ C} = 4,7 \text{ A}\cdot\text{h}}$$

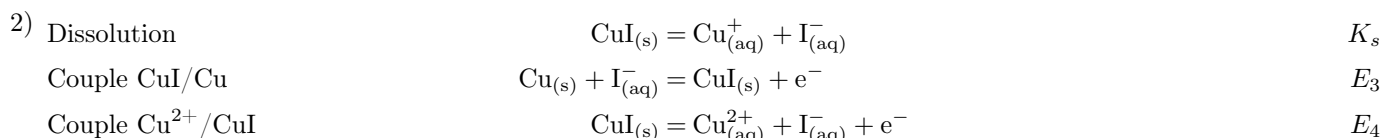
Un smartphone gourmand tourne autour des 4000 mA·h, soit 4 A·h : ça fait donc suffisamment de charge pour 1,2 smartphone !

## VI Stabilisation du cuivre I par précipitation

- 1) 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 :





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

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

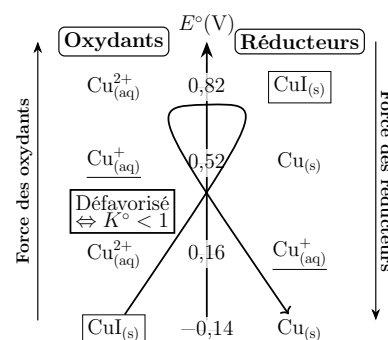
$$K_s = \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}} \quad (\text{S})$$

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

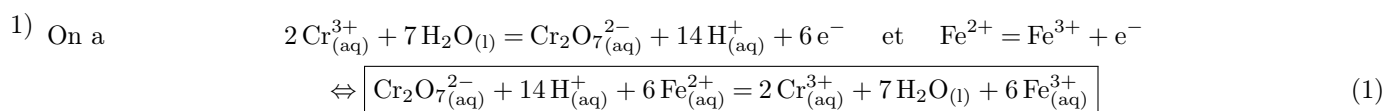
Unicité potentiel  $\Rightarrow E_1 = E_3 \Leftrightarrow E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{I}^-]}$   
 $\Leftrightarrow E_3^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$  avec (S)  
 $\Leftrightarrow \boxed{E_3^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{p}K_s} \Rightarrow \underline{E_3^\circ = -0,14 \text{ V}}$

Également,  $E_2 = E_4 \Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$   
 $\Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_s}{[\text{Cu}^+]}$  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) La question n'est pas de discuter de la stabilité des ions  $\text{Cu}_{(aq)}^+$ , 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  $\text{CuI}_{(s)}$ , mais le cuivre **reste au n.o. +I**. Or, avec une échelle en  $E^\circ$ , on voit que cette fois la réaction de  $\text{CuI}_{(s)}$  sur lui-même est défavorisée :  $\text{CuI}_{(s)}$  **est stable**, et ainsi le **cuivre I a été stabilisé par précipitation**.



## VII Dosage colorimétrique en retour



- 2) Par unicité du potentiel, on trouve

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

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) 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  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$  et de  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  ; ainsi qualitativement

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

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

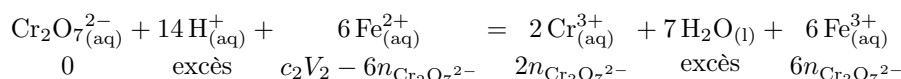
- ◇ **Après l'équivalence**, et vers la fin du titrage,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  est limitant et  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  est en excès. La réaction n'avance plus et les produits sont présents avec la même quantité qu'à l'équivalence, soit

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

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

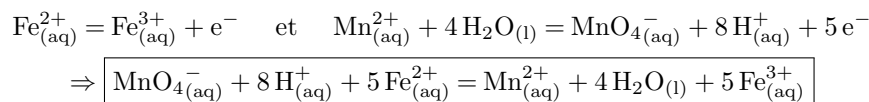
En conclusion, le **saut de potentiel observé est descendant**.

- 4) 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) 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 :



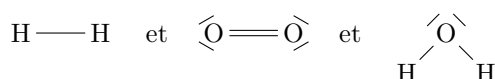
- 6) La quantité de dichromate est  $c_1V_1$ . Le second titrage étant également total, à l'équivalence du dosage en retour on aura consommé tout les ions fer II restant de la première avec l'ajout d'ions permanganate de la burette, soit

$$\begin{aligned} c_3V_{3,\text{equi}} - \xi_f &= 0 \quad \text{et} \quad c_2v_2 - 6c_1V_1 - 5\xi_f = 0 \\ \Leftrightarrow c_3V_{3,\text{equi}} &= \frac{c_2V_2 - 6c_1V_1}{5} \Leftrightarrow 6c_1V_1 = c_2V_2 - 5c_3V_{3,\text{equi}} \\ \Leftrightarrow \boxed{c_1 = \frac{c_2V_2 - 5c_3V_{3,\text{equi}}}{6V_1}} &\Rightarrow \underline{c_1 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \end{aligned}$$

## VIII Pile à combustible à oxyde solide

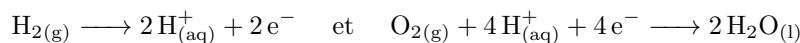
écrit PT 2015

- 1) 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) 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) D'après la question précédente,

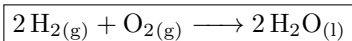


### Signe des demi-équations

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

5) En combinant les demi-équations :



6) 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) 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.



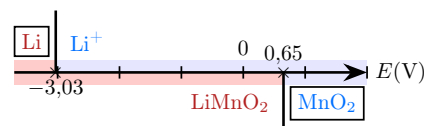
### Remarque

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

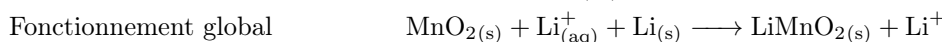
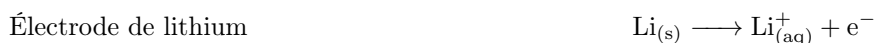
oral banque PT

1) 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) 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) 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)

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

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

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

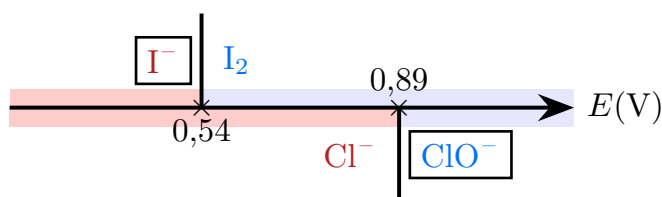
$$C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \mathcal{N}_A e \Rightarrow C = 3,2 \times 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A}\cdot\text{h}$$

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

écrit PT 2016

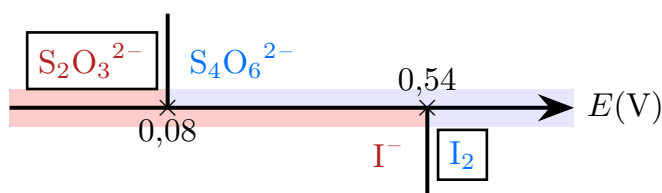
- 1) Couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$   $\text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{ClO}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^-$  (1)  
 Couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $2\text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$  (2)  
 Réaction  $\text{ClO}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  (3) = (2) – (1)

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) Couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$  (1)  
 Couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$   $2\text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$  (2)  
 Réaction  $\text{ClO}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{I}_{(\text{aq})}^- = \text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{I}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  (3) = (1) – (2)

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) 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,

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

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

$$c_0V_0 = c_fV_f$$

D'où en rassemblant,

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