

Correction du TD

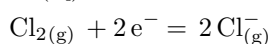
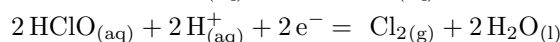
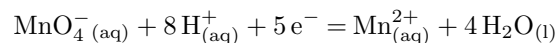
I Équations bilan d'oxydoréduction

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 MnO_4^- est l'ion permanganate et HClO l'acide hypochloreux.

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

Réponse

On obtient

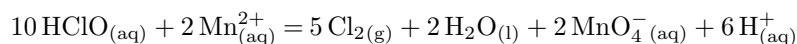


- 2) Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation-bilan de la réaction entre :

- | | |
|--|--|
| 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. |

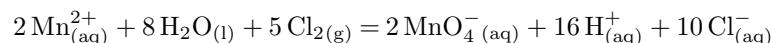
Réponse

- a) Pas de difficulté :

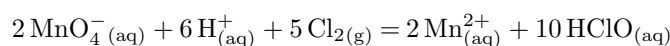


- b) Pas de réaction entre Mn^{2+} et Cl^- puisque ce sont deux réducteurs.

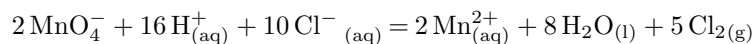
- c) Mn^{2+} est un réducteur, donc Cl_2 intervient en tant qu'oxydant :



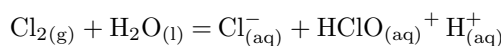
- d) Comme MnO_4^- est un oxydant, Cl_2 intervient en tant que réducteur :



- e) Pas de difficulté :



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



II Nombres d'oxydation du chrome

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** 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 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

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

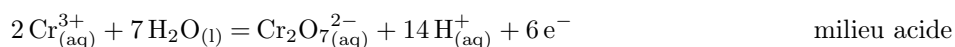
$$\diamond q(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = -2 = 2\text{n.o.}(\text{Cr}) + 7\text{n.o.}(\text{O}) \Leftrightarrow \boxed{\text{n.o.}(\text{Cr} \in \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +\text{VI}}.$$



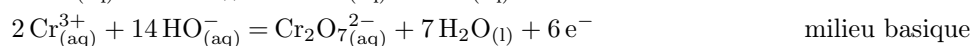
- 3) Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple rédox. Identifier l'oxydant et le réducteur sans utiliser la demi-équation. Écrire **ensuite** la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.

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 **Cr^{3+} est le réducteur**. On obtient :



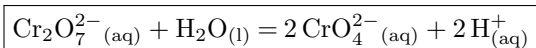
On ajoute 14HO^-



- 4) Justifier que 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 :

$$\diamond (\text{NO}_3^-{}_{(\text{aq})}/\text{NO}_{2(\text{g})}) : \quad \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{NO}_3^-{}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^-$$

$$\Rightarrow E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{NO}_2} c^\circ}$$

$$\diamond \text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_2^-{}_{(\text{aq})} : \quad \text{NO}_2^-{}_{(\text{aq})} = \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{e}^-$$

$$\Rightarrow E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{p_{\text{NO}_2} c^\circ}{p^\circ [\text{NO}_2^-]}$$



- 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 (convention de tracé) de $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH nul.

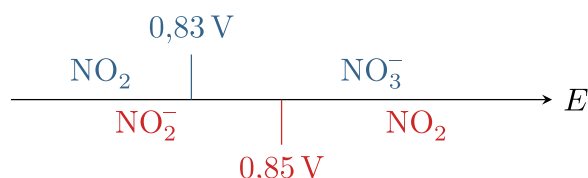
Réponse

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



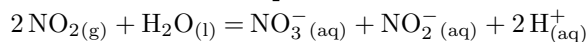
Ainsi, les domaines de prédominance de NO_2 sont disjoints : il va spontanément réagir avec lui-même pour donner des formes qui peuvent coexister au même potentiel, c'est-à-dire qu'il se dismute.

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 $0,02 \text{ V}$ on n'y est pas !)



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

Réponse



- 4) Exprimer sa constante d'équilibre K° 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

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

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° 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 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 : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$;

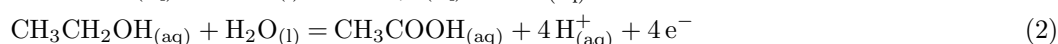
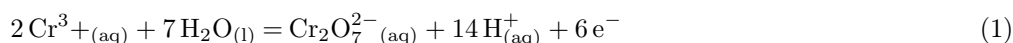
- ◇ Masses molaires atomiques :

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.



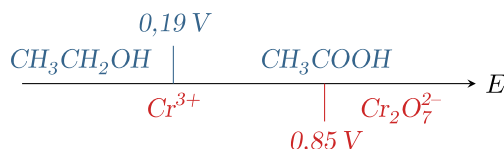
- 2) Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.

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° est grande (i.e., $> 0,20 \text{ V}$), 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

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

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



- 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_{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 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

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



V Pile argent-zinc

On s'intéresse à une pile schématisée par $\text{Ag}_{(\text{s})} | \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ || \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} | \text{Zn}_{(\text{s})}$, 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 $V' = 250 \text{ mL}$.

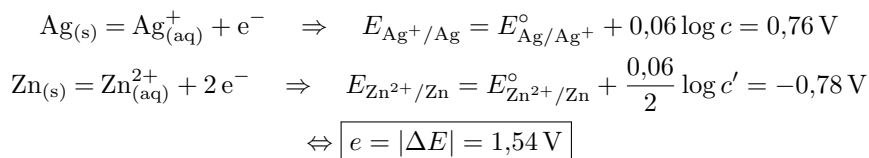


$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}.$$

- 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 :



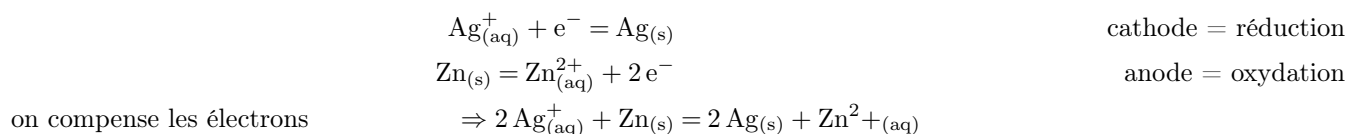
puisque la f.é.m. est forcément positive.

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**.



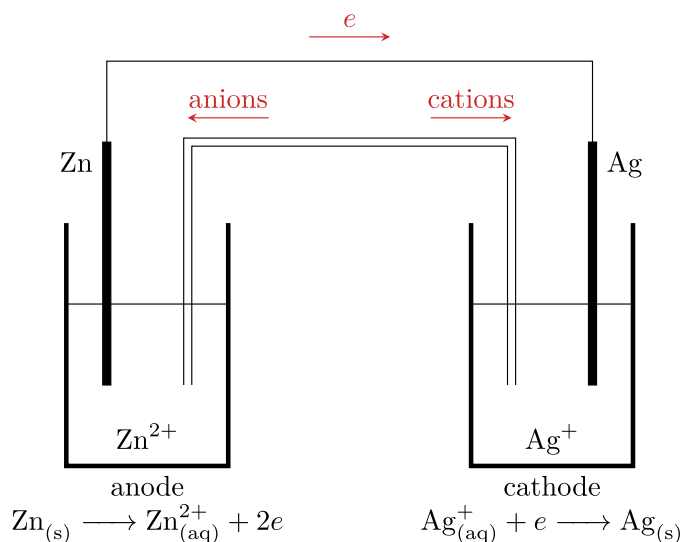
- 2) Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes, puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.

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° . 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		$2\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Zn}_{(\text{s})}$	→	$2\text{Ag}_{(\text{s})}$	+	Zn^{2+}
Initial	$\xi = 0$	cV		excès		excès		$c'V'$
Final	ξ_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 ε la concentration de 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 Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Réponse

solu



Les ions cuivre I forment avec les ions iode 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 CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.

Réponse

solu



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

Réponse

solu



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

Réponse

solu



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 Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

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

_____ **Réponse** _____
 solu _____ ◇ _____

- 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 ?

_____ **Réponse** _____
 solu _____ ◇ _____

- 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** _____
 solu _____ ◇ _____

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 $V_2 = 90,0 \text{ mL}$ 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 $V_{3,\text{equi}} = 12 \text{ mL}$ 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** _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ **Réponse** _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ **Réponse** _____
 solu _____ ◇ _____

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

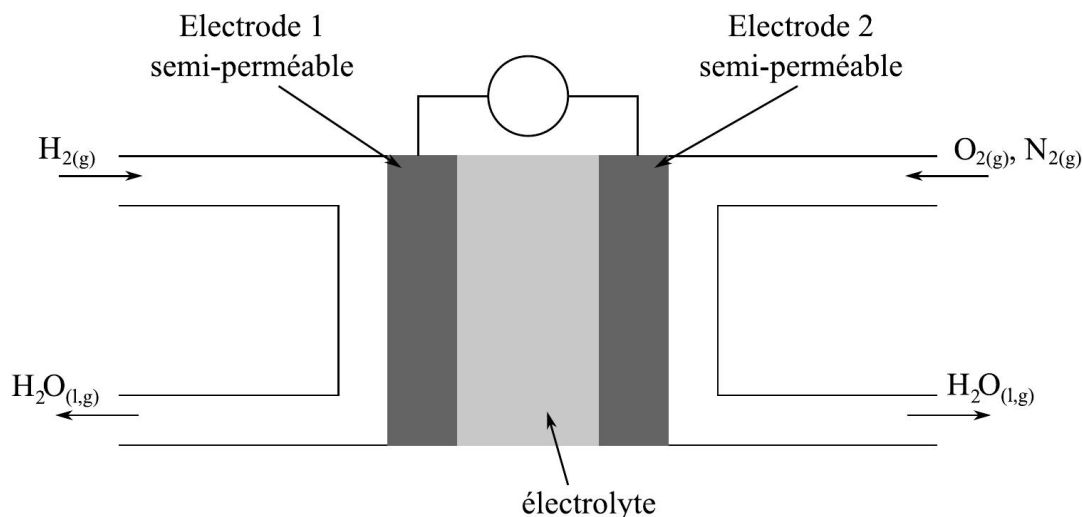


FIGURE 6.1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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 dans les réactifs et du produit. En déduire les schémas de LEWIS des trois molécules.

_____ Réponse _____
solu



- 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 _____
solu



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

_____ Réponse _____
solu



- 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 _____
solu



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

_____ Réponse _____
solu



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 _____
solu



- 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 _____
solu



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 MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

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

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

- 4) Déterminer la force électromotrice de la pile.

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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 (Na^+ ; 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, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium (K^+ ; I^-) à 15% en masse et $5,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ à $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 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 ClO^- et les ions iodure I^- . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

- 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.

_____ Réponse _____
 solu _____ ◇ _____

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

_____ Réponse _____

solu

