

Solutions aqueuses

Chapitre I Réactions redox

Série 1 : Exercices sur les piles

Exercice 1 : Pile saline, type Leclanché

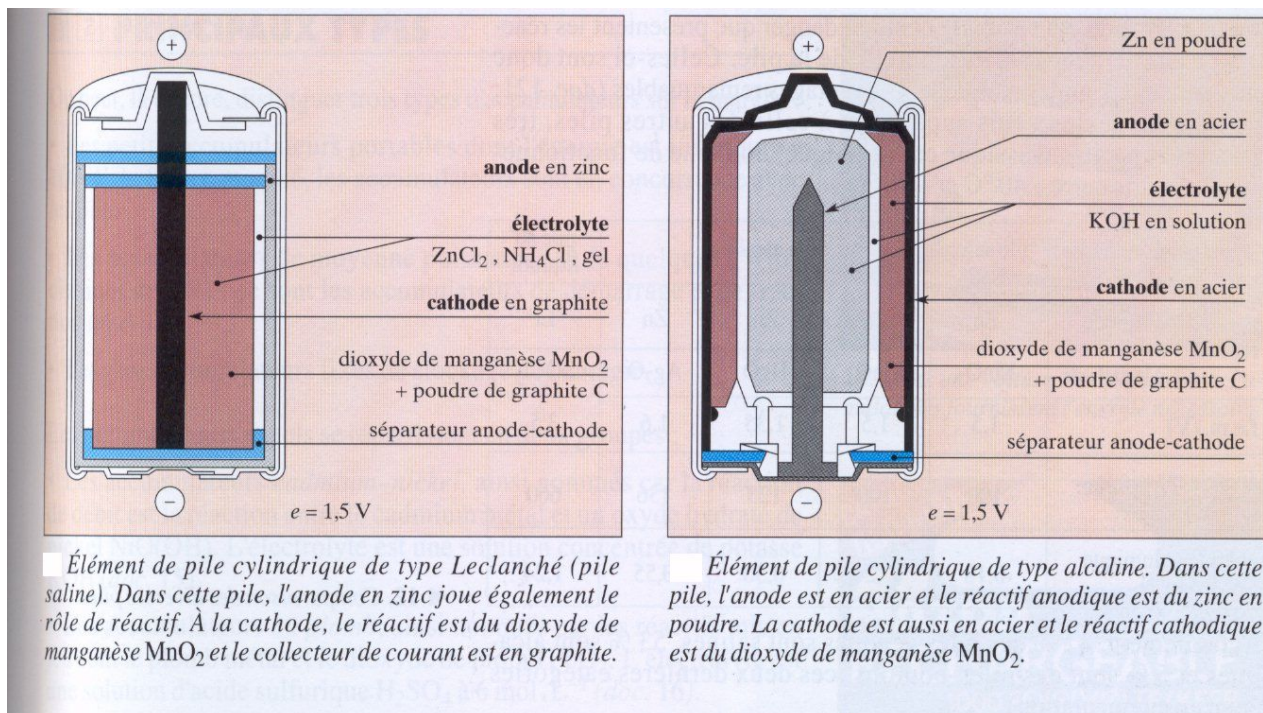
La constitution d'une pile saline type Leclanché est représentée à la figure 1.

- 1) Donner la notation conventionnelle de cette pile.
- 2) Ecrire la réaction-bilan de la pile
- 3) Calculer la fem de la pile si elle fonctionnait dans les conditions standards. En réalité la fem initiale de la pile est 1,5 V. Que peut-on en déduire ?
- 4) Le boîtier de la pile étant l'électrode de zinc, pour éviter que le boîtier ne perce, le réactif limitant est MnO_2 .

Calculer les masses minimales de MnO_2 et de Zn que doit contenir la pile pour que sa durée de vie soit de 230 heures pour un débit d'intensité de 5,0 mA.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}_{\text{ENH}}$; $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{MnO}_2\text{H}) = 1,01 \text{ V}_{\text{ENH}}$

Mn : $54,9 \text{ g.mol}^{-1}$; O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; Zn : $65,4 \text{ g.mol}^{-1}$



Remarque : la pile alcaline est une forme améliorée de la pile saline, l'électrolyte étant cette fois une solution gélifiée de potasse à 40% (figure 2).

Exercice 2 : Etude du fonctionnement d'une pile électrochimique en solution

On considère la pile schématisée par : $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{C}) \parallel \text{Fe}^{2+}(\text{C}), \text{Fe}^{3+}(\text{C}) \mid \text{Pt(s)}$

Les volumes des deux compartiments sont égaux à 25 mL et la concentration C vaut $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Une solution de nitrate d'ammonium assure la jonction électrique entre les deux compartiments.

- 1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et sa fem initiale.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement.
- 3) Analyser les déplacements des porteurs de charge dans ce système au cours de son fonctionnement.
- 4) Les métaux étant présents en net excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition de chaque compartiment de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qu'elle a globalement débité.
- 5) A l'aide d'un bdm, établir l'expression de la force électromotrice de la pile en fonction du taux d'avancement de la réaction. Tracer la courbe à l'aide d'un tableur.
- 6) Comment calculer la quantité résiduelle d'ions Fe^{3+} ?

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Exercice 3 : Pile de concentration

On considère une pile formée de deux compartiments contenant chacun des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les électrodes sont toutes deux en platine (métal inattaquable).



$[\text{Fe}^{3+}]_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

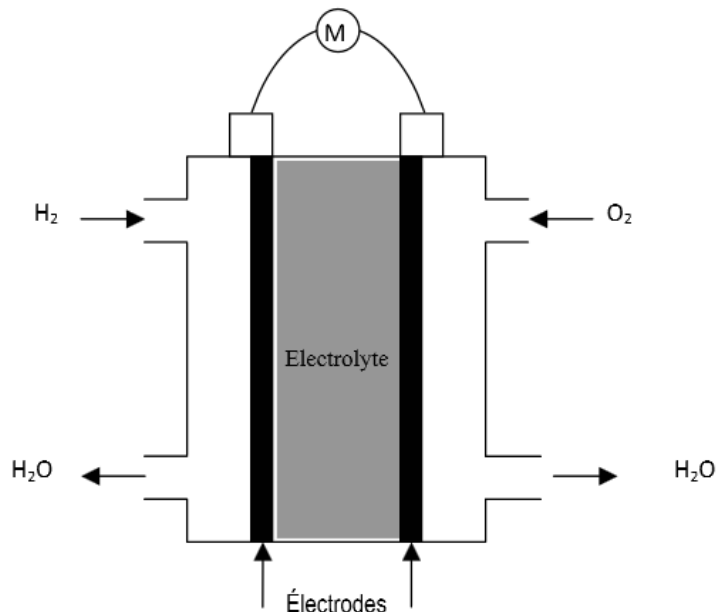
- a) Déterminer les potentiels d'électrode dans l'état initial ; en déduire les réactions qui ont lieu à chaque électrode, la fem initiale de la pile et la polarité de chaque électrode de platine
- b) Exprimer la fem de la pile en fonction des concentrations des espèces en solution puis de l'avancement de la réaction, bilan de la pile.
- c) Cette pile débite sur une résistance ; quel sera l'état du système lorsque "la pile sera vide"?
- d) Que se passe-t-il si on monte cette pile en opposition avec un générateur de fem 1,5V?

Exercice 4 : Etude d'une pile à combustible : la pile dihydrogène - dioxygène

Dans la pile dihydrogène-dioxygène, les réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène gazeux ; les électrodes sont recouvertes de platine ou de ruthénium et l'électrolyte est une membrane échangeuse de protons.

Les couples intervenant dans la pile sont $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

1. Compléter le schéma ci-dessous qui illustre le principe de fonctionnement de la pile en écrivant les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes lorsque la pile débite.



2. Quelle est la réaction mise en jeu au cours du fonctionnement de la pile ?
3. Légender le schéma en indiquant la nature des pôles de la pile, le sens conventionnel de circulation du courant électrique, ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge à l'extérieur et à l'intérieur de la pile.
4. On appelle combustible le réactif oxydé. Nommer le réactif constituant le combustible.
5. Par opposition à « combustible », comment nomme-t-on l'autre type de réactif ?
6. Indiquer le rôle du platine ou du ruthénium déposé sur les électrodes.
7. Un des deux réactifs (dioxygène ou dihydrogène) est limitant, indiquer lequel. Justifier brièvement ce choix.

On estime à 3 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour qu'une voiture parcoure 500 km.

8. Calculer le volume de dihydrogène correspondant, à $T = 293 \text{ K}$ et $P = 101\,325 \text{ Pa}$.

On supposera que le dihydrogène est un gaz parfait.

9. Proposer un moyen permettant de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante.

Série 2 : Réactions en solution

Exercice 1 : Oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

Dans 50mL de solution de sulfate de cuivre à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute une masse m de zinc. Que se passe-t-il ? Déterminer la composition de la solution si la masse m de zinc introduite est $m=1\text{g}$ ou $m=0,5\text{g}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -0,76\text{V}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34\text{V}$ $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2 : Formation de dibrome en solution (amphotérisation)

On peut faire réagir en milieu acide des ions bromure Br^- sur des ions bromate BrO_3^- en solution aqueuse à 25°C :

Données : $E^\circ(\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-) = 1,085 \text{ V}$; $E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq})) = 1,516 \text{ V}$

- Ecrire la réaction sans coefficient fractionnaire et calculer la constante d'équilibre correspondante.*
- Une solution est maintenue à $\text{pH} = 1$; les concentrations initiales sont $[\text{BrO}_3^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Br}^-] = 0,300 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est l'état final du système ?*

Exercice 3 : Les ions du cuivre (I)

Données : $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) = 0,52\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62\text{V}$

On considère le cuivre aux degrés d'oxydation 0, I et II : Cu(s) , Cu^+ et Cu^{2+}

On se place à pH suffisamment acide pour qu'il n'y ait pas d'hydroxydes de cuivre.

- Montrer que Cu^+ n'est pas stable dans l'eau en calculant la constante d'équilibre de sa réaction de dismutation.*
- Calculer alors le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$*

Les ions Cu^{2+} réagissent avec les ions iodures ; on observe la formation de diiode.

- Proposer deux éventuelles réactions pouvant expliquer ce phénomène et calculer leur constante d'équilibre.*

Pour expliquer ce phénomène on doit tenir compte que les ions Cu^+ forment un précipité avec les ions iodures : $\text{pKs}(\text{CuI}) = 12$

- Ecrire maintenant la réaction entre Cu^{2+} et I^- conduisant à la formation de CuI(s) et $\text{I}_2(\text{aq})$. Calculer sa constante d'équilibre.*
- Comparer les potentiels standards des couples $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ en absence et en présence d'ions iodures. Conclure.*

Série 3 : Dosages redox

Pour les dosages directs voir DM portant sur le TP 10

Exercice 1 : Dosage en retour d'une solution oxydante d'ions dichromates

On désire doser une solution d'ions dichromates. Le dosage colorimétrique direct par une solution étalon de sel de Mohr (ions Fe^{2+}) n'est pas commode car le changement de teinte à l'équivalence est confus. On procède alors de manière indirecte à un dosage en retour :

A 5,00 mL d'une solution de dichromates acidifiée par 1 mL d' H_2SO_4 concentré (20 gouttes), on ajoute 100,00 mL d'une solution de sel de Mohr titrée ($0,208 \text{ mol.L}^{-1}$; excès connu de fer(II)). On dose ensuite l'excès de réducteur par une solution oxydante de permanganate étalonnée ($0,194 \text{ mol.L}^{-1}$; équivalence repérée à 14,0 mL par persistance de la coloration violette du permanganate).

Ecrire les différentes réactions ayant lieu au cours de ce dosage et déterminer la concentration de la solution de dichromates.

Exercice 2 : Titrage d'une solution de thiosulfate de sodium : dosage indirect

Pour titrer une solution de thiosulfate de sodium, on utilise la méthode indirecte suivante : on pèse précisément (au millième de g) une masse m_0 d'iodate de potassium $\text{KIO}_3(\text{s})$. On le dissout dans de l'eau et on ajoute un excès de $\text{KI}(\text{s})$ (m_1). On dose ensuite les ions triiodures formés par la solution de thiosulfate de sodium à titrer.

La solution à titrer est d'environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On utilise généralement une burette de 25mL : *préciser le mode opératoire à suivre pour ce dosage en calculant notamment les masses m_0 et m_1 à peser.*

Données : $M(\text{KIO}_3(\text{s})) = 214 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{KI}(\text{s})) = 166 \text{ g.mol}^{-1}$

$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{aq})) = 1,18 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

Equilibre de complexation $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ en faveur de I_3^- : β de l'ordre de 10^3

Remarquer la différence entre ces deux types de dosages : dosage en retour et dosage indirect.