

Vrai / Faux

1. Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Vrai Faux

2. Au sein d'une pile électrochimique, l'anode correspond au siège de la réaction de réduction.

Vrai Faux

3. Lorsqu'une pile débite, le courant électrique circule de la cathode à l'anode dans le circuit extérieur.

Vrai Faux

4. La valeur d'un potentiel d'électrode peut dépendre du pH.

Vrai Faux

Pour bien démarrer

Exercice n°1 - 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 H^+ , à l'origine des pluies acides.

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

Exercice n°2 - Pile argent-zinc (★)

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

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

Données à 298 K: $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

Exercices essentiels

Exercice n°3 - Ethylotest (★★)



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.

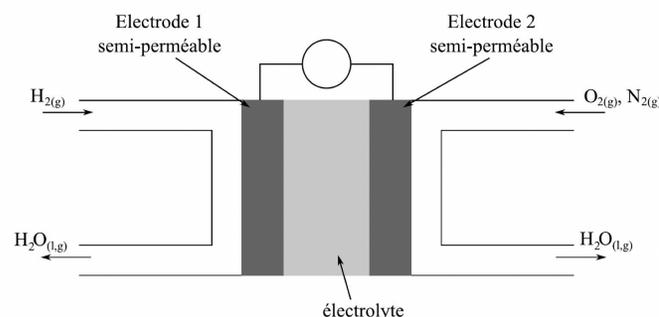
- Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de $0,50 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.

4. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.

Données : $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$, $E^0(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{C}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$; $M(\text{K}) = 39 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g/mol}$.

Exercice n°4 - Pile à combustible à oxyde solide (★★)

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 ci-dessous.



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

- 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.
- Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

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

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

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

Exercice n°5 - Dosage des ions hypochlorite (★★)

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 fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à 15% en masse et 5,0 mL d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ à 3,0 mol/L. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

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

Données à 298 K : $E^0(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V}$, $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$, $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

Éléments de réponse

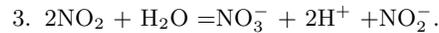
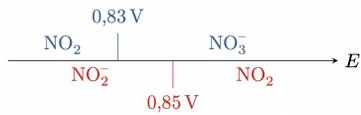
Vrai / Faux

1. Vrai 2. Faux 3. Vrai 4. Vrai

Exercice n°1

1. $E_1 = E_1^\circ + 0,059 \log \left(\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{NO}_2}} \right)$ et $E_2 = E_2^\circ + 0,059 \log \left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ [\text{NO}_2^-]} \right)$.

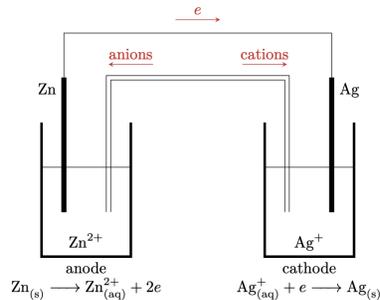
2.



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

Exercice n°2

1. On exprime les potentiels d'électrode grâce à la formule de Nernst.
On en déduit $E = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,53 \text{ V}$.
L'électrode d'argent est la cathode alors que l'électrode de zinc est l'anode.
2. $2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Ag}_{(\text{s})}$.
3. Schéma de la pile



4. $K = 10^{53}$ donc la réaction est totale.

À l'état final, $[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{c'V' + \frac{eV}{2}}{V'} = 0,34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et grâce à la loi d'action des masses, on trouve $[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On en déduit $Q = cV\mathcal{F} = 1,7 \times 10^4 \text{ C}$.

Exercice n°3

1. $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}^+ + 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 4\text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O} + 3\text{CH}_3\text{COOH}$.
L'éthanol (réducteur) est oxydé et le dichromate (oxydant) est réduit.
2. $K^\circ = 10^{\frac{12}{0,059}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{228}$.
3. Concentration massique dans l'air expiré : $C_{ma} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
On en déduit la concentration molaire $C_a = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
4. Pour que tous les cristaux situés avant le trait de jauge se colorent en vert lorsque l'alcoolémie atteint sa valeur limite, il faut que la quantité de dichromate de potassium qui s'y trouve permette d'oxyder les n_0 mol d'éthanol présentes dans le litre d'air expiré dans l'éthylotest. Tableau d'avancement :

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

Limite correctement définie : mélange stoechiométrique.

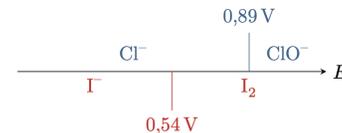
On en déduit $n_i = \frac{2}{3}n_0$. On en déduit $m = \frac{2}{3}n_0 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,0 \text{ mg}$.

Exercice n°4

1. Électrode 1 : oxydation du dihydrogène, anode.
Électrode 2 : réduction du dioxygène, cathode.
Les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.
2. $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ et $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.
3. H₂ constitue le combustible.
4. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
5. $V = \frac{nRT}{P} = 1,8 \times 10^4 \text{ L}$.
6. Avantage : ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. Inconvénient majeur : production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.

Exercice n°5

1. $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$.



2. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

3. On trouve $C_0 = \frac{V_f V'}{2V_0 V} \times C = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.