Exercice 11.1. Nombres d'oxydation du chrome ★

1 Le nombre d'oxydation d'un édifice monoatomique est égal à la charge de cet édifice, donc

$$\boxed{\text{NO}(\text{Cr}) = 0 \qquad \text{NO}(\text{Cr}^{2+}) = +\text{II} \qquad \text{NO}(\text{Cr}^{3+}) = +\text{III}}$$

2 Comme l'oxygène est le plus électronégatif des éléments présents dans l'édifice, alors son NO est égal à −II. La somme des NO étant égale à la charge totale de l'édifice, on en déduit

- pour l'ion chromate CrO_4^{2-} : $\text{NO}(\text{Cr}) + 4\,\text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 8 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +\text{VI}$.
- pour l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2\,\text{NO}(\text{Cr}) + 7\,\text{NO}(\text{O}) = \text{NO}(\text{Cr}) - 14 = -2$, donc $\text{NO}(\text{Cr}) = +\text{VI}$.

3 Le chrome possède un **nombre d'oxydation différent** dans les deux espèces, elles forment donc un couple redox. Le NO du chrome est plus élevé dans l'ion dichromate, c'est donc lui l'oxydant. En milieu acide, la demi-équation s'écrit

$$\boxed{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\,\text{H}^+ + 6\,e^- = 2\,\text{Cr}^{3+} + 7\,\text{H}_2\text{O}\,.}$$

> *Rappel de méthode : on équilibre d'abord l'élément autre que O et H, puis ensuite O en rajoutant des molécules d'eau, puis ensuite H en rajoutant des protons H^+, et enfin la charge en rajoutant les électrons.*

En milieu basique, on obtient cette fois

$$\boxed{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\,\text{H}_2\text{O} + 6\,e^- = 2\,\text{Cr}^{3+} + 14\,\text{HO}^-\,.}$$

> *Rappel de méthode : Le plus fiable pour équilibrer une demi-équation redox en milieu basique est d'abord de l'écrire en milieu acide, puis de rajouter (des deux côtés) autant de HO^- que nécessaire pour compenser les H^+ et former H_2O : ici il y a 14 H^+ dans la demi-équation en milieu acide, donc il faut ajouter 14 HO^- de chaque côté pour passer en milieu basique. On simplifie enfin les molécules d'eau excédentaires.*

4 Le chrome est **au même nombre d'oxydation dans les deux édifices**, ce n'est donc pas un couple redox. La demi-équation s'écrit avec exactement la même méthode que pour un couple redox ... sauf qu'il ne sera pas nécessaire d'ajouter des électrons pour équilibrer les charges.

$$\boxed{2\,\text{CrO}_4^{2-} + 2\,\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}\,.}$$

La demi-équation met en jeu un échange de proton, mais pas d'électron, on est donc bien en présence d'un couple acide-base, dont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est l'acide et CrO_4^{2-} la base.

Exercice 11.2. Réaction d'oxydoréduction ★★

1. Les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu ici sont :

$$\boxed{Fe^{3+}_{(aq)} + e^- = Fe^{2+}_{(aq)}}$$

$$\boxed{Ag^{+}_{(aq)} + e^- = Ag_{(s)}}$$

2. La réaction d'oxydoréduction susceptible d'avoir lieu est l'action du réducteur argent métallique sur l'oxydant ion fer (III) :

$$\boxed{Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)} = Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)}}$$

3. Le potentiel d'une électrode de platine s'exprime en fonction de chaque couple présent en solution :

$$\boxed{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ{}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{\text{c}^\circ}\right) = E_{\text{Fe}^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06\log\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

4. La deuxième égalité conduit à :

$$\log\left(K_T^\circ\right) = \log\left(\frac{\left[Fe^{2+}\right]\left[\mathrm{Ag}^+\right]}{\left[Fe^{3+}\right]C^\circ}\right) = \frac{E_{\left(Fe^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}\right)} - E^\circ_{\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}}}{0,06}$$

ce qui donne numériquement :

$$\boxed{K_T^\circ = 10^{-0,5} = 0,316}$$

5. Pour calculer les concentrations à l'équilibre, il faut exprimer l'avancement volumique x en fonction des conditions initiales (la concentration initiale c_0 en ions fer (III)) :

	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$Ag_{(s)}$	=	$Ag^+_{(aq)}$	+	$Fe^{2+}_{(aq)}$
EI	c_0		excès		0		0
EF	$c_0 - x$		excès		x		x

x est donc solution de l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{x^2}{(c_0 - x)\,c^\circ}$$

ce qui donne numériquement :

$$x^2 + 100,5x - 10^{-2,5} = 0$$

dont on prend la racine positive :

$$\boxed{x_{eq} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{10^{-1} + 4\cdot 10^{-2,5}} - 10^{-0,5}\right) = 9,7\cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}\cdot\ \mathrm{L}^{-1}}$$

Il est intéressant de constater sur l'exemple étudié qu'il ne faut pas tirer de conclusions définitives quant à la déduction hâtive de l'avancement d'une réaction à partir de la seule valeur numérique de la constante d'équilibre. Ici, la constante est peu élevée (inférieure à 1). Pourtant la réaction est notablement déplacée vers la droite (le taux de transformation de l'ion fer (III) est de 97%). Ceci est dû à la stæchiométrie de la réaction qui ne fait pas intervenir le même nombre d'espèces appartenant à la même phase dans le membre de gauche et dans le membre de droite. C'est la dilution qui favorise la réaction dans le sens gauche vers droite.

□ Exercice 11.3. Éthylotest ★★

1 Les espèces en présence sont l'éthanol et le dichromate. L'équation bilan de la transformation s'obtient à partir des demi-équations.

$$\mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + 14\,\mathrm{H^+} + 6\,e^- = 2\,\mathrm{Cr^{3+}} + 7\,\mathrm{H_2O} \qquad (\times 2)$$
$$\mathrm{CH_3CH_2OH} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{CH_3COOH} + 4\,\mathrm{H^+} + 4e^- \qquad (\times 3)$$

$$2\,\mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + 16\,\mathrm{H^+} + 3\,\mathrm{CH_3CH_2OH} = 4\,\mathrm{Cr^{3+}} + 11\,\mathrm{H_2O} + 3\,\mathrm{CH_3COOH}$$

L'éthanol (réducteur) est **oxydé** et le dichromate (oxydant) est **réduit**.

2 La transformation met en jeu un échange de $6\times 2 = 4\times 3 = 12$ électrons. La constante d'équilibre s'écrit donc

$$K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06}\left(E_1^\circ - E_2^\circ\right)} = 10^{228}.$$

Une approximation quasi-totale semble donc mieux que pertinente ☺

> *Cette relation peut se redémontrer à partir de l'unicité du potentiel à l'équilibre, mais le faire à chaque fois est fastidieux. Mieux vaut donc l'apprendre par cœur ... et vérifier systématiquement la cohérence de l'expression écrite avec la nature quantitative ou peu déplacée de la réaction, obtenue par la règle du gamma.*

3 Si la concentration massique sanguine vaut $\tau_s = 0,50\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ alors la concentration massique dans l'air expiré vaut

$$\tau_a = \frac{\tau_s}{2100} = 2,4\cdot 10^{-4}\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1}.$$

On en déduit la concentration molaire

$$c_a = \frac{\tau_a}{M_{\text{éthanol}}} = 5{,}2 \cdot 10^{-6}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.$$

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 exactement les $n_0 = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol d'éthanol présentes dans le litre d'air expiré dans l'éthylotest. Procédons à un bilan de matière de la réaction entre l'éthanol présent dans l'air en quantité n_0 et le dichromate (quantité de matière initiale n_i) présent juste avant le trait de jauge. On se se préoccupe pas des autres espèces.

	$2\,Cr_2O_7^{2-}$	+	$3\,CH_3CH_2OH$	+	etc.
état initial	n_i		n_0		
état final	$n_i - 2\xi_F = 0$		$n_0 - 3\xi_F = 0$		

Ainsi,

$$\xi_F = \frac{n_i}{2} = \frac{n_0}{3} \qquad \text{d'où} \qquad n_i = \frac{2}{3} n_0$$

La masse à placer avant le trait de jauge vaut donc

$$\boxed{m = \frac{2}{3} n_0 M_{K_2Cr_2O_7} = 1{,}0\,\text{mg}\,.}$$

Exercice 11.4. Pile chrome fer ★

1 La demi-équation s'écrit $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$. Lorsque la demi-pile est isolée, son potentiel se détermine par la loi de Nernst

$$E_1 = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0{,}06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}73\,\text{V}$$

2 La demi-équation de la demi-pile n° 2 est

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

et d'après la loi de Nernst

$$E_2 = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0{,}06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1{,}18\,\text{V}$$

en utilisant $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 0{,}1\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Voir figure 1. Les électrons vont du pôle ⊖ (côté fer) au pôle ⊕ (côté chrome). Du côté ⊖, il y a départ d'électrons et l'excès de charge positive ainsi formé est compensé par la migration des anions du pont salin. Du côté ⊕, il y a arrivée d'électrons et l'excès de charge négative qui apparaît est compensé par la migration des cations du pont salin.

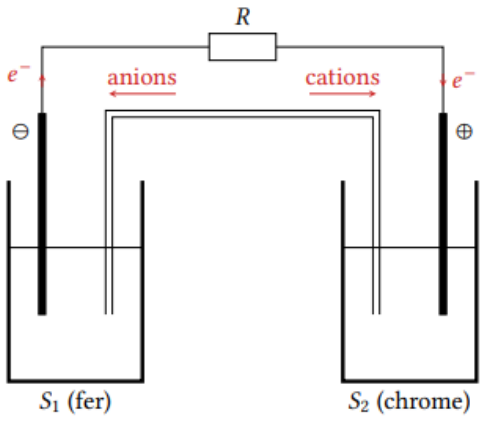

Figure 1 – Schéma de principe de la pile chrome fer.

4 La cathode est le lieu de la réduction donc de la consommation d'électrons : c'est donc l'électrode n° 2. L'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation, donc la production d'électrons, c'est-à-dire l'électrode n° 1. La fém vaut

$$E_0 = E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} = 0{,}45\,\text{V}\,.$$

> *Dans une pile, la cathode est toujours l'électrode de potentiel le plus élevé et l'anode celle de potentiel le plus faible ... mais attention, c'est l'inverse pour un électrolyseur. Seules les définitions en termes d'oxydation et de réduction sont universelles.*

5 Simple combinaison linéaire des demi-équations précédentes :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\,\text{H}^+ + 6\,\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\,\text{Cr}^{3+} + 7\,\text{H}_2\text{O} + 6\,\text{Fe}^{3+}\,.$$

Exercice 11.5. Pile de concentration ★★

1 D'après la loi de Nernst,

$$E_1 = E^\circ + 0{,}06\log\frac{c_1'}{c_1} = 0{,}79\,\text{V} \qquad \text{et} \qquad E_2 = E^\circ + 0{,}06\log\frac{c_2'}{c_2} = 0{,}75\,\text{V}\,.$$

Le potentiel de Nernst n'ayant pas la même valeur pour les deux couples, c'est que le système n'est pas à l'équilibre. La fém vaut

$$e = E_1 - E_2 = 0{,}04\,\text{V}\,.$$

2 Voir figure 2. La connaissance des potentiels $E_1 > E_2$ permet d'identifier le sens de déplacement des électrons de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1, puis leur nature anode ou cathode (il y a consommation d'électron à la cathode).

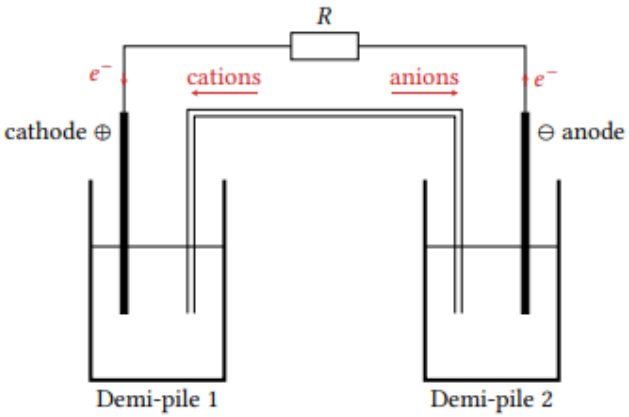

Figure 2 – Schéma de la pile de concentration.

3 En indiquant entre parenthèses le numéro de la demi-pile où chaque espèce est produite ou consommée, l'équation de fonctionnement de la pile s'écrit

$$\text{Fe}^{3+}_{(1)} + \text{Fe}^{2+}_{(2)} = \text{Fe}^{3+}_{(2)} + \text{Fe}^{2+}_{(1)}\,.$$

Contrairement aux apparences, il ne se passe pas « rien » puisque la composition de chaque demi-pile change ... même si la composition globale du système reste la même.

4 Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel est le même dans les deux demi-piles. En notant $x_{\text{éq}}$ l'avancement volumique à l'équilibre de la réaction de fonctionnement,

$$E = E^\circ + 0{,}06\log\frac{c_1' - x_{\text{éq}}}{c_1 + x_{\text{éq}}} = E^\circ + 0{,}06\log\frac{c_2' + x_{\text{éq}}}{c_2 - x_{\text{éq}}}$$

ce qui donne en tenant compte des égalités numériques $c_1 = c_2'$ et $c_1' = c_2$

$$\frac{c_2 - x_{\text{éq}}}{c_1 + x_{\text{éq}}} = \frac{c_1 + x_{\text{éq}}}{c_2 - x_{\text{éq}}} \qquad \text{soit} \qquad c_2 - x_{\text{éq}} = c_1 + x_{\text{éq}} \qquad \text{donc} \qquad \boxed{x_{\text{éq}} = \frac{c_2 - c_1}{2} = 0{,}05\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

... résultat que l'on aurait pu deviner sans trop de peine ! On en déduit les quantités de matière finales,

$$\boxed{n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{3+}} = (c_2 - x_{\text{éq}})V = 7{,}5\cdot10^{-3}\,\text{mol}\,.}$$

5 L'avancement molaire de la réaction est ici égal au nombre d'électrons ayant transité dans le système, d'où

$$\boxed{Q = x_{\text{éq}} V \mathcal{F} = x_{\text{éq}} V N_A e = 240\,\text{C}}$$

où $\mathcal{F} = N_A e = 9{,}65 \cdot 10^4\,\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

□ Exercice 11.6. Pile alcaline AAA ★★

1 La première demi-pile est constituée du dioxyde de manganèse et de la poudre de carbone, la deuxième de la poudre de zinc en présence d'hydroxyde de potassium. Les deux électrodes assurant la jonction entre les demi-piles et le circuit électrique sont les collecteurs de courant anodique et cathodique. Le pont salin est le séparateur poreux, généralement en cellulose (papier).

2 À l'anode :

$$\begin{aligned} \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} &= \text{ZnO} + 2\,\text{H}^+ + 2\,e^- \\ \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + 2\,\text{HO}^- &= \text{ZnO} + 2\,\text{H}^+ + 2\,\text{HO}^- + 2\,e^- \\ \text{Zn} + 2\,\text{HO}^- &= \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\,e^- \end{aligned}$$

À la cathode :

$$\begin{aligned} \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e^- &= \text{MnO(OH)} \\ \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{HO}^- + e^- &= \text{MnO(OH)} + \text{HO}^- \\ \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- &= \text{MnO(OH)} + \text{HO}^- \end{aligned}$$

La réaction de fonctionnement est donc

$$2\,\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\,\text{H}_2\text{O} + 2\,\text{HO}^- = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\,\text{MnO(OH)} + 2\,\text{HO}^-$$

$$\boxed{2\,\text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\,\text{MnO(OH)}}$$

3 La capacité Q permet de déterminer l'avancement final ξ_F de la réaction : puisque la réaction met en jeu l'échange de deux électrons,

$$Q = 2\xi_F \times \mathcal{F} \qquad \text{soit} \qquad \xi_F = \frac{Q}{2\mathcal{F}} = 2{,}3 \cdot 10^{-2}\,\text{mol}\,.$$

La masse m_{Zn} de zinc initialement présente vérifie donc

$$\frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \geq \xi_F \qquad \text{soit} \qquad \boxed{m_{\text{Zn}} \geq 1{,}5\,\text{g}\,.}$$

et celle de dioxyde de manganèse

$$\frac{1}{2}\frac{m_{\text{MnO}_2}}{M_{\text{MnO}_2}} \geq \xi_F \qquad \text{soit} \qquad \boxed{m_{\text{MnO}_2} \geq 4{,}05\,\text{g}}$$

On constate ainsi que seule la moitié de la masse de la pile correspond réellement aux réactifs, le reste étant dû aux électrodes, au boîtier, etc.

Exercice 11.7. Dosage iodométrique de l'eau de Javel ★★

1 Si la solution était acidifée avant l'ajout d'ions iodure, alors la réaction entre Cl^- et ClO^- écrite dans l'énoncé aurait lieu immédiatement, ce qui fausserait évidemment le résultat du titrage.

2 Le première étape a lieu en milieu basique.

$$\begin{aligned}
ClO^- + 2\,H^+ + 2e^- &= Cl^- + H_2O \\
2\,I^- &= I_2 + 2e^- \\
\hline
ClO^- + 2\,I^- + 2\,H^+ &= Cl^- + I_2 + H_2O \\
\hline
ClO^- + 2\,I^- + \underbrace{2\,H^+ + 2\,HO^-}_{} &= Cl^- + I_2 + H_2O + 2\,HO^- \\
ClO^- + 2\,I^- + \cancel{2}\,H_2O &= Cl^- + I_2 + \cancel{H_2O} + 2\,HO^- \\
\hline
ClO^- + 2\,I^- + H_2O &= Cl^- + I_2 + 2\,HO^-
\end{aligned}$$

> ***Rappel de méthode :*** *pour équilibrer une équation redox en milieu basique, on commence par l'équilibrer « comme d'habitude » avec des H^+ ; puis on ajoute de part et d'autre de l'équation autant de HO^- qu'il n'apparaît de H^+ ; et enfin on simplifie les H_2O qui apparaissent des deux côtés.*

La règle du gamma montre le caractère quasi-total de la transformation.

L'énoncé indique que les ions iodure sont introduits en excès, ce que l'on peut vérifier. Compte tenu des nombres stoëchiométriques, on en déduit que la quantité de matière de I_2 formée est égale à la quantité de matière initiale de ClO^- que l'on cherche, notée n_0.

3 L'équation de titrage s'écrit

$$\begin{aligned}
I_2 + 2\,e^- &= 2\,I^- \\
2\,S_2O_3^{2-} &= S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \\
\hline
I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} &= 2\,I^- + S_4O_6^{2-}
\end{aligned}$$

4 À l'équivalence,

$$\frac{n_0}{1} = \frac{c_2 V_E}{2} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{n_0 = \frac{c_2 V_E}{2} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{mol}\,.}$$

5 La concentration c_0 en ions hypochlorite dans la solution S_0 vaut donc

$$c_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0{,}15\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,,$$

d'où on déduit la concentration C de la solution commerciale

$$\boxed{C = 10\,c_0 = 1{,}5\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\,.}$$

Pour déterminer le degré chlorométrique on raisonne sur 1 L de solution commerciale, qui contient $n = 1{,}5$ mol d'ions ClO^- et autant de Cl^-. La réaction de médiamutation dont l'équation est donnée formerait alors 1,5 mol de dichlore. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, cela correspond à un volume

$$V = \frac{nRT}{P} = 34 \cdot 10^{-3}\,\text{m}^3 = 34\,\text{L}\,,$$

ce qui indique que **l'eau de Javel étudiée titre à 34°Chl**, un peu moins que ce qu'indique l'étiquette ... ce qui est possible compte tenu du vieillissement.