□ Exercice 11.1. Nombres d'oxydation du chrome ★ (nombre d'oxydation, démi-équation rédox)

1 - Donner le NO du chrome au sein des espèces $Cr_{(s)}$, Cr^{2+} et Cr^{3+}.

2 - Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le NO du chrome dans les espèces CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$. On précise que le chrome Cr est moins électronégatif que l'oxygène et qu'il y a ni liaison O–O ni liaison Cr–Cr dans le dichromate.

3 - Justifier que $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.

4 - Justifier que CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

□ Exercice 11.2. Réaction d'oxydoréduction ★★ (équilibre d'oxydoréduction)

Dans un bécher sont introduits à 298 K une solution de nitrate de fer (III) de concentration $c_0 = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1} et de l'argent métallique en excès.

1 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les deux couples oxydant-réducteur mis en jeu.

2 Écrire la réaction chimique se déroulant dans le bécher.

3 Exprimer de deux façons différentes le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution.

4 Calculer la constante de la réaction chimique qui se déroule dans le bécher à 298 K .

5 Calculer les concentrations à l'équilibre chimique. Commenter.

Données à 298 K : $E°\left(Ag^+/Ag(s)\right) = 0,80$ V ; $E°\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = 0,77$ V

□ Exercice 11.3. Éthylotest ★★ (équilibre d'oxydoréduction)



Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule CH_3CH_2OH) 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 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 $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

Données :

- Potentiels standard : couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ $E_1^\circ = 1,33$ V ; couple CH_3COOH/CH_3CH_2OH $E_2^\circ = 0,19$ V ;
- $M_H = 1$ g · mol^{-1} ; $M_C = 12$ g · mol^{-1} ; $M_O = 16$ g · mol^{-1} ; $M_K = 39$ g · mol^{-1} ; $M_{Cr} = 52$ g · mol^{-1}.

1 - Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.

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

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 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.

□ Exercice 11.4. Pile chrome fer ★ (pile électrochimique)

Données : $E°(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ V et $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V ; $\log 2 = 0,3$.

1 - On plonge une électrode de platine dans une solution S_1 contenant du sulfate de fer (II) $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1} et du chlorure de fer (III) $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol · L^{-1} : on constitue ainsi la demi-pile n° 1. Cette solution S_1 est suffisamment acide pour qu'aucun précipité constitué de $Fe(OH)_2$ ou de $Fe(OH)_3$ n'apparaisse. Écrire la demi-équation électronique du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans la demi-pile n°1. Déterminer le potentiel de l'électrode de platine.

2 - On plonge une deuxième électrode de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol · L^{-1} et du chlorure de chrome (III) $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol · L^{-1} : on constitue ainsi la demi-pile n° 2. Le pH de la solution est fixé à 1,0. Mêmes questions.

3 - On relie les demi-piles par un pont salin et on fait débiter la pile dans une résistance R. Faire un schéma annoté de la pile en précisant le sens de circulation des électrons et des ions.

4 - Identifier l'anode et la cathode. Calculer la force électromotrice E_0.

5 - Écrire la réaction qui se produit dans la pile lorsqu'elle débite.

Exercice 11.5. Pile de concentration ★★ (pile électrochimique, capacité)

On considère une pile constituée de deux demi-piles de même volume 50 mL. Chaque demi-pile $i = 1$ ou 2 contient un mélange de sulfate ferreux ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) en concentration c_i et de chlorure ferrique ($Fe^{3+} + 3\,Cl^-$) en concentration c_i', dans lequel plonge une électrode de platine. Seules diffèrent les concentrations :

$$\begin{cases} c_1 = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ c_1' = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} c_2 = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ c_2' = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Les demi-piles sont reliées par un pont salin au chlorure de potassium.

1 - Montrer que le système n'est pas à l'équilibre. Calculer la fém initiale de la pile.

2 - Schématiser la pile. Identifier l'anode, la cathode, ainsi que le mouvement des différents porteurs de charge lorsqu'elle débite dans une résistance.

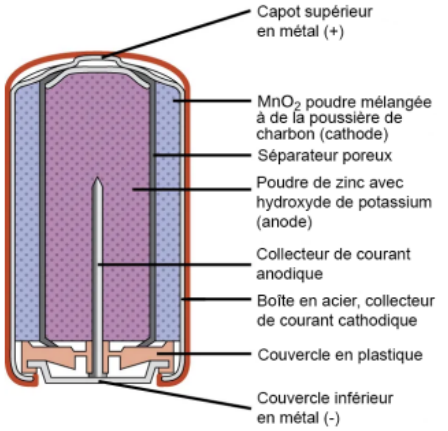
3 - Écrire l'équation de fonctionnement global de la pile. Commenter.

4 - Calculer les concentrations à l'équilibre en ions ferreux Fe^{2+} et ferrique Fe^{3+} dans chaque demi-pile.

5 - Calculer la capacité de la pile, c'est-à-dire la charge totale passée d'une demi-pile à l'autre.

Donnée : $E^\circ = 0{,}77$ V.

Exercice 11.6. Pile alcaline AAA ★★ (pile électrochimique, capacité)



Source image : Wikipédia

Les piles alcalines sont les plus classiques des piles « traditionnelles » non-rechargeables, qui mettent en jeu les couples ZnO/Zn et MnO_2/MnO(OH). On s'intéresse ici à une pile AAA, très compacte mais de faible capacité.

1 - Identifier les deux demi-piles et le pont salin.

2 - Écrire les réactions électrochimiques ayant lieu à chaque électrode, sachant que l'hydroxyde de potassium KOH impose un milieu basique. En déduire la réaction de fonctionnement de la pile.

3 - Déterminer les masses de zinc et de dioxyde de manganèse que doit contenir une pile alcaline AAA.

Données :
- masse de la pile : 11,5 g ;
- capacité de la pile : 1250 mA · h ;
- masse molaire Zn : 65 g · mol^{-1} ;
- masse molaire MnO_2 : 87 g · mol^{-1}.

Exercice 11.7. Dosage iodométrique de l'eau de Javel ★★ (titrage indirect)

L'eau de Javel est un mélange équimolaire des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- en milieu fortement basique. Elle est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume de dichlore, exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous 1 bar, que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant la réaction :

$$Cl^-_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = Cl_{2(g)} + H_2O\,.$$

On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel par un dosage indirect des ions ClO^-. Le principe du dosage consiste à apporter un excès d'ion iodure à un prélèvement d'eau de Javel, puis à doser le diiode obtenu par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Protocole : On prépare une solution S_0 par dilution au dixième de la solution commerciale. On introduit dans un erlenmeyer, d'abord $V_0 = 10$ mL de solution S_0, puis $V_1 = 20$ mL de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et enfin 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c_2 = 0{,}15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ajoutant trois ou quatre gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20$ mL.

2 - Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier que cette réaction est quasi-totale. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode formée et les quantités de matière des réactifs.

3 - Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.

4 - Calculer la quantité de matière en ions hypochlorite ClO^- présents dans les 10 mL de la solution S_0.

5 - En déduire le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur de 36°Chl annoncée sur l'étiquette.