CH. CHIM.3 : REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

A SAVOIR FAIRE

Exercice 1. Nombres d'oxydation IMPORTANT | 1 | 0

1) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour les espèces suivantes : H_2O, ion permanganate MnO_4^-, sulfate SO_4^{2-}, dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

2) Déterminer les nombres d'oxydation des atomes centraux pour chaque espèce des couples redox suivants : Na^+/ Na ; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Exercice 2. Equilibrer des demi-équation redox IMPORTANT | 1 | 0

Considérons le couple redox constitué par l'ion iodate et le diiode : $IO_{3(aq)}^-/ I_{2(aq)}$. Equilibrer la demi-équation rédox associée en milieu acide puis en milieux basique. Calculer la variation de nombre d'oxydation de l'iode et commenter.

Exercice 3. Couples de l'eau IMPORTANT | 1 | 0

Considérons les couples redox de l'eau (H_2O, H_2) et (O_2 / H_2O). Le couple (H_2O, H_2) est parfois remplacé par le couple (H^+, H_2)

1) Ecrire pour chacun de ces couples la demi-équation redox associée.

2) Déterminer les nombres d'oxydation de chacun des atomes des espèces intervenant dans les couples de l'eau, en indiquant les réducteurs et les oxydants. Commenter l'évolution du nombre d'oxydation de l'élément oxygène et de l'élément hydrogène pour les deux couples de l'eau.

Exercice 4. Equilibrer des réactions redox IMPORTANT | 1 | 0

Equilibrer les réactions redox suivantes, et commenter les variations des N.O. des atomes centraux des différentes espèces mises en jeu :

1) Réaction entre Cr^{3+} (couple redox : Cr^{3+}/Cr^{2+}) et Fe (couple redox : Fe^{3+}/Fe)

2) Réaction entre SO_2 (couple redox : H_2SO_4 / SO_2) et Cl_2 (couple redox : Cl_2/HCl)

3) Soient les couples : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et $\mathbf{I_2}/I^-$. Ecrire l'équation de réduction des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ par les ions iodure I^-.

Exercice 5. Loi de Nernst IMPORTANT | 1 | 0

Ecrire la loi de Nernst `a 25 °C pour les couples suivants : Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$; $Cl_{2\,(g)}/Cl^-$; $\mathbf{MnO_4^-}/Mn^{2+}$.

Sur l'exemple du couple $\mathbf{MnO_4^-}/Mn^{2+}$, faire apparaître le pH dans l'expression du potentiel.

Exercice 6. Diagrammes de prédominance ou d'existence IMPORTANT | 1 ou 2 | 0

Etablir les diagrammes de prédominance ou d'existence pour les couples suivants :

1) Fe^{3+}/Fe^{2+}; $\mathbf{MnO_4^-}/Mn^{2+}$;

2) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$; on choisira la convention de frontière suivante : égalité des concentrations à la frontière, égales à une concentration dite de tracé $c_{tracé}$.

Exercice 7. Expression d'une constante d'équilibre rédox IMPORTANT | 1 | 1

Ecrire l'équation bilan de la réaction entre Cu^{2+}et $Ag_{(s)}$, et calculer sa constante.

Données : $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$: $E_1^\circ = 0{,}34$ V et $Ag^+/Ag_{(s)}$: $E_2^\circ = 0{,}80$ V

Exercice 8. Généralisation du lien entre constante d'équilibre redox et potentiels standards 1 ou 2 | 1

Montrer que la constante d'équilibre d'une réaction entre l'oxydant d'un couple 1 de potentiel standard $E°_1$ et le réducteur d'un couple 2 de potentiel standard $E°_2$ s'exprime selon $K° = 10^{n(E_1^o - E_2^o)/0{,}06} = 10^{n(E_{ox}^o - E_{Red}^o)/0{,}06}$, où n correspond au nombre d'électrons échangés.

Exercice 9. Lien entre constante d'équilibre de réaction redox et potentiels standards IMPORTANT | 1 ou 2 | 1

1) Calculer la constante de la réaction suivante : $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

On donne : $E_1^o(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}15$ V , $E_2^o\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = 0{,}77$ V.

2) La réaction suivante : $Pb^{2+} + Sn = Sn^{2+} + Pb$ a pour constante $K° = 2{,}98$.

Sachant que $E_1^o\ (Pb^{2+}_{(aq)}/\ Pb_{(s)}) = -0{,}126$ V, calculer le potentiel standard $E_2^o\ (Sn^{2+}/\ Sn)$.

Exercice 10. Potentiel électrique d'une solution à l'équilibre 2 | 1

À une solution de chlorure de cadmium à $1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, on ajoute du fer en poudre en excès.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit. Déterminer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer les potentiels des couples redox à l'équilibre.

Données : $E_1^o(Cd^{2+}_{(aq)}/Cd_{(s)}) = -0{,}40$ V et $E_2^o(Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}) = -0{,}44$ V

Exercice 11. Dismutation 2 | 1

Indiquer si l'espèce commune aux 2 couple est stable ; si ce n'est pas le cas, écrire la réaction de dismutation.

Écrire le nouveau couple à considérer et calculer son potentiel standard.

MnO_4^{2-}/MnO_2 : $E_1^o = 2{,}27$ V $\qquad$ MnO_4^-/MnO_4^{2-} : $E_2^o = 0{,}56$ V

Exercice 12. Guirlande électrique 1 ou 2 | 0

On alimente une guirlande électrique de 10 LED branchées en parallèle consommant chacune un courant de 20 mA à l'aide d'un bloc d'alimentation constitué de 6 accumulateurs Energizer® ci-dessus branchées en série. Quelle est la durée de fonctionnement de la guirlande ?

Exercice 13. Etude d'une pile étain mercure IMPORTANT | 2 | 1

On considère la pile étain/mercure schématisée comme suit

$$(2)\ \mathrm{Pt}\,|\mathrm{Sn^{4+}}, \mathrm{Sn^{2+}}\,\|\mathrm{Hg^{2+}}, \mathrm{Hg_2^{2+}}\,|\,\mathrm{Pt}\ (1)$$

Les solutions de chacune des deux demi-piles ont le même volume $V = 50{,}0$ mL, avec les concentrations suivantes :

$[\mathrm{Hg^{2+}}]_0 = c_0 = 5{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}, $[\mathrm{Hg_2^{2+}}]_0 = [\mathrm{Sn^{4+}}]_0 = c_1 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} , $[\mathrm{Sn^{2+}}]_0 = c_2 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

On donne $E_1^\circ = E°(\mathrm{Hg^{2+}}/\mathrm{Hg_2^{2+}}) = 0{,}91$ V et $E_2^\circ = E°(\mathrm{Sn^{4+}}/\mathrm{Sn^{2+}}) = 0{,}15$ V.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Déterminer la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement, en indiquant l'anode et la cathode.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est « usée ».
4. Déterminer le potentiel de chaque électrode à l'état final.
5. En déduire quantité d'électricité qui a traversé le circuit depuis le début. Comment appelle-t-on cette grandeur ? L'exprimer dans son unité classique.

LES INCONTOURNABLES

Exercice 14. Nombres d'oxydation de quelques composés courants 1 | 0

1) *L'eau de Javel est une solution oxydante, utilisée pour désinfecter et blanchir par le biais des ions hypochlorite ClO- en milieu basique. Ces ions hypochlorite sont introduits dans les piscines dites « au chlore » sous forme par exemple d'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2$; les ions hypochlorite sont directement produits par électrolyse des ions chlorure Cl^- pour désinfecter l'eau des piscines dites « au sel », dans lesquelles on utilise du sel NaCl. Dans certaines conditions (notamment un pH suffisamment acide), le « chlore » $Ca(ClO)_2$ utilisé pour les piscines peut produire du dichlore Cl_2 qui est un gaz très toxique, notamment utilisé comme gaz de combat lors de la première guerre mondiale.*

   Déterminer les nombres d'oxydation du chlore pour les composés suivants : $\mathrm{Cl^-}$, HCl, $\mathrm{ClO^-}$, $\mathrm{Cl_2}$. Quelle est la nature de la transformation des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ en ions hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$? des ions hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$ en dichlore $\mathrm{Cl_2}$?

2) *L'acide ascorbique (ou vitamine C) appartient couple $C_6H_6O_6$ / $C_6H_8O_6$. Il est qualifié d'anti-oxydant, et est utilisé en médecine contre le scorbut et dans l'industrie alimentaire comme conservateur*.

   Ecrire la demi-équation électronique associée au couple $C_6H_6O_6$ / $C_6H_8O_6$ et justifier cette appellation d'anti-oxydant.

Exercice 15. Autour des métaux – équation redox, constante de réaction IMPORTANT | 1 ou 2 | 1

1) Le dihydrogène $\mathrm{H_{2\,(g)}}$ est le réducteur du couple $\mathrm{H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)}}$. Il est utilisé en métallurgie pour réduire les oxydes de métaux extraits du sol ainsi que comme carburant dans les piles à combustibles.

   Ecrire l'équation-bilan de la réaction de réduction de la magnétite, très principalement composée d'oxyde de Fer (II),(III)) $\mathrm{Fe_3O_4}$ en fer Fe par le dihydrogène $\mathrm{H_2}$.

   Wikipédia : La réduction directe est, en sidérurgie, un ensemble de procédés d'obtention de fer à partir de minerai de fer, par réduction des oxydes de fer sans fusion du métal. Le produit obtenu est du minerai de fer préréduit, qui correspond à 95 % en masse à du fer métallique Fe, le reste correspondant à de la gangue.

2) Etudier l'action de l'acide nitrique $\mathrm{HNO_3}$, qui est un acide fort, sur le cuivre et sur le zinc.

3) Etudier l'action de l'acide chlorhydrique HCl, qui est un acide fort, sur le cuivre et sur le zinc.

4) Commenter le cas de l'or Au et du platine Pt.

Données : $E°(H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)}) = 0\ V$; $E°(NO_3^-/NO) = 0{,}96\ V$; $E°(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}) = 0{,}34\ V$;

$E°(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}) = -0{,}76\ V$; $E°(Cl_{2\,(g)}/Cl^-) = 1{,}36\ V$; $E°(O_2\,/\,H_2O) = 1{,}23\ V$.

$E°(Au^{3+}_{(aq)}/Au_{(s)}) = 1{,}50\ V$; $E°(Pt^{4+}_{(aq)}/Pt_{(s)}) = 1{,}15\ V$

Exercice 16. Oxydation de l'étain 2 | 1 ou 2

Un bécher contient $V_0 = 100$ mL d'un mélange équimolaire d'ions Sn^{2+} et Sn^{4+}, de concentration $[Sn^{4+}] = [Sn^{2+}] = c_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}. Une électrode de platine et une électrode au calomel saturé plongent dans la solution et sont reliées à un millivoltmètre. L'ECS a un potentiel constant à 25 °C : 0,245 V et elle est branchée à la borne « - » de l'appareil. Quelle est la différence de potentiel lue à 25 °C sur le millivoltmètre :

a. dans l'état de la solution précédemment décrit ?

b. après ajout de $V = 100$ mL de sel ferrique Fe^{3+} à $c = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ?

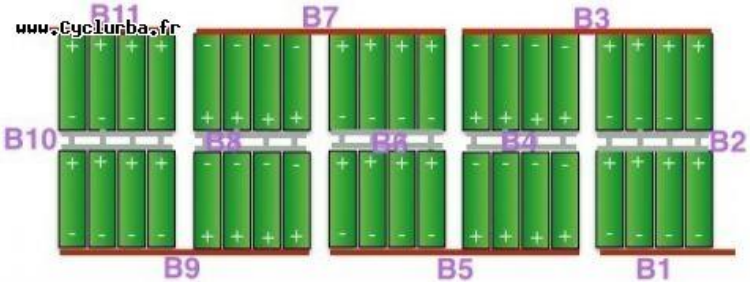
Données à 25 °C : Sn^{4+}/Sn^{2+} : $E_1^\circ = 0{,}14$ V et Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E_2^\circ = 0{,}77$ V.

Exercice 17. Batterie de VAE 1 ou 2 | 1

De nombreux vélo à assistance électrique (VAE) utilisent une batterie formée d'éléments au lithium « 18650 » qui sont des accumulateurs cylindriques de 18 mm de diamètre et 65 mm de hauteur.

Leurs caractéristiques électriques sont les suivantes : tension nominale de 3,6 V (3 V déchargée à 4,2 V complétement chargée), courant nominal de 10 A et capacité de 3000 mAh.

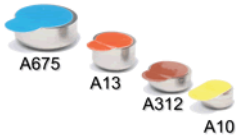
Le schéma suivant est celui de l'assemblage d'une batterie standard de VAE de type « 10S4P ».



Déterminer la tension et le courant nominaux de cette batterie ainsi que sa capacité (les barrettes Bi sont des conducteurs électriques).

Définitions : La tension nominale d'un accumulateur est la tension moyenne à ses bornes en phase de décharge ; de manière générale, l'intensité nominale est la valeur de l'intensité qui traverse un dipôle lorsqu'il est alimenté avec sa tension nominale. C'est cette valeur qui est inscrite sur le dipôle.

Exercice 18. Pile zinc-air pour appareil auditif IMPORTANT | 2 | 1



Wikipédia : les piles zinc-air possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, ainsi qu'en grands formats pouvant être utilisés dans les véhicules électriques

On s'intéresse ici à une pile zinc-air pour appareil auditif (pile bouton).

Sur cette pile il y a un trou pour permettre d'avoir en permanence du dioxygène de disponible ; elle contient notamment de la poudre de zinc $Zn_{(s)}$. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont O_2/H_2O ($E° = 1{,}23$ V) et $ZnO_{(s)}/Zn_{(s)}$ ($E° = -1{,}0$ V). La capacité de la pile est de 600 mA.h, l'intensité nominale de 0,8 mA et la tension nominale de 1,4 V.

1. Etablir l'équation-bilan du fonctionnement de la pile. Quel est le réactif limitant ?
2. Quelle est la durée de fonctionnement de la pile dans les conditions nominales de fonctionnement ?
3. Quelle est l'énergie stockée dans la pile neuve ?
4. Quelle est la masse de zinc dans la pile neuve ? Commenter. $M_{Zn} = 65$ g.mol^{-1}.

Exercice 19. Fonctionnement d'une pile de concentration IMPORTANT | 2 | 1

Considérons la pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans un volume $V = 50$ mL de solution de sulfate de cuivre, l'une à 0,1 mol/L (demi-pile N°1), l'autre à 0,01 mol/L (demi-pile N°2) ; une solution de nitrate d'ammonium (NH_4^+, NO_3^-)gélifiée assure la jonction interne entre les 2 demi-piles.

Donnée : $E°\left(Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}\right) = 0{,}34$ V

1) Déterminer les pôles de la pile, en indiquant l'anode et la cathode, puis donner les équations-bilans des réactions qui se déroulent dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile.
2) Analyser le déplacement des charges à l'intérieur du pont.
3) Déterminer les concentrations finales dans chaque compartiment lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Exercice 20. Dosage iodométrique d'une eau de javel IMPORTANT | 2 | 1

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium $(Na^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)})$ et de chlorure de sodium $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ en milieu basique. On va étudier dans cet exercice le dosage des ions hypochlorite ClO^- par iodométrie.

Données : $E°\left({S_4O_6}^{2-}/{S_2O_3}^{2-}\right) = 0{,}09$ V ; $E°(I_2/I^-) = 0{,}62$ V ; $E°(ClO^-/Cl^-) = 1{,}70$ V

On dispose d'une eau de javel notée (S). On notera C_s la concentration en ions hypochlorite ClO^- de cette solution.

Le mode opératoire est le suivant :

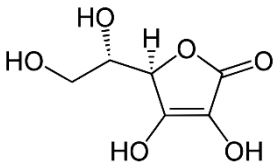
Etape (1) : Prélever un volume $V_S = 20{,}0$ mL de solution (S) et y ajouter $V_I = 20$ mL d'une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) à $C_I = 0{,}1$ mol.L^{-1}, puis ajouter environ 1 mL d'acide acétique glacial (pour rendre le milieu acide).

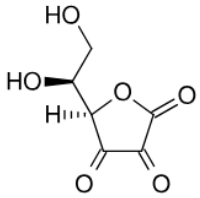
Etape (2) : Doser ce mélange par du thiosulfate à $C = 0{,}10$ mol.L^{-1}. On note V_e le volume équivalent.

1) Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2).
2) Comment repère-t-on l'équivalence du dosage ?
3) Sachant que le volume équivalent mesuré est : $V_e = 13{,}0$ mL, déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution (S).
4) Quel instrument de verrerie utiliser pour prélever V_S et V_I ?

Exercice 21. Dosage iodométrique de la vitamine C IMPORTANT | 2 | 1

La vitamine C (ou acide ascorbique) est un composé de formule $C_6H_8O_6$. La vitamine C s'oxyde facilement (d'où son action antioxydante dans l'organisme). L'oxydant associé est l'acide déshydroascorbique, de formule $C_6H_6O_6$. Voici les formules semi développées de chacune des deux espèces :

$C_6H_8O_6$ (vitamine C) 



$C_6H_6O_6$

On se propose ici de doser la vitamine C contenue dans un cachet, selon le mode opératoire suivant :

Préparation de la solution à doser : broyer le cachet de vitamine C dans un mortier et le dissoudre dans un Erlenmeyer dans environ 50 mL d'eau. Filtrer le résidu solide grâce à un entonnoir bouché par un petit bout de coton (la solution est versée dans une fiole jaugée de $V_F = 100$ mL). Rincer l'Erlenmeyer par de l'eau et verser en filtrant dans la fiole jaugée afin d'être sûr d'avoir récupéré toute la vitamine C du cachet. Compléter la fiole jaugée. On note C_1 la concentration en vitamine C de cette solution.

Etape 1 : prélever $V_1 = 20{,}0$ mL de cette solution et la faire réagir dans un Erlenmeyer avec $V_d = 20{,}0$ mL (prélevés à la pipette jaugée) de la solution de diiode I_2 de concentration $C_d = 5{,}00.10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$. Agiter.

Etape 2 : doser ce mélange par une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+, {S_2O_3}^{2-})$ à la concentration $C = 0{,}100\ \mathrm{mol.L^{-1}}$; on verse lentement le thiosulfate à l'aide de la burette. Quand la solution à doser pâlit, on lui ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, puis on verse le thiosulfate goutte à goutte jusqu'à atteindre la décoloration. On note V_e le volume équivalent. On donne : $V_e = 8{,}6$ mL.

1) Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2). On indique que ces réactions sont quantitatives.
2) Déterminer la masse m de vitamine C contenue dans le cachet.
3) Pourquoi avoir prélevé V_d avec une pipette jaugée ?

Données : $M(C_6H_8O_6) = 176\ \mathrm{g.mol^{-1}}$.

$E°(I_2/I^-) = E°_1 = 0{,}62\ V$; $E°(C_6H_6O_6/C_6H_8O_6) = E°_2 = 0{,}13$ V ; $E°\left({S_4O_6}^{2-}/{S_2O_3}^{2-}\right) = E°_3 = 0{,}09$ V

EXERCICES COMPLEMENTAIRES

Exercice 22. L'azote : Nombres d'oxydation

a. Calculer le N.O. de l'azote dans les composés suivants : N_2, NH_3, NH_4^+, NO, NO_2, HNO_2, NO_2^-, HNO_3, NO_3^-, et les placer sur une échelle de n.o. croissants. Que peut-on dire des composés de même n.o.?

b. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de N (+ III) en N (+II) et N (+V) en milieu acide.

Exercice 23. Couples rédox, nombre d'oxydation et réactions redox

1) Pour chaque couple écrit ci-dessous, écrire les demi-équations correspondantes, déterminer le nombre d'oxydation des éléments concernés et écrire les potentiels de Nernst correspondant : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$, NO_3^-/NH_4^+, $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$, Al^{3+}/Al.
2) Pour les couples cités à la question précédente, écrire les réactions rédox entre : SO_3^{2-} et NH_4^+, $S_2O_8^{2-}$ et Al, déterminer leurs constantes d'équilibre et vérifier les variations des N.O..

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $E°_1$ = 1,36 V $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $E°_2$ = 0,67 V ; NO_3^-/NH_4^+ : $E°_3$ = 0,87 V ;
$S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$: $E°_4$ = 2,08 V ; Al^{3+}/Al : $E°_5$ = - 1,66 V;

Exercice 24. Identification de réactions d'oxydoréduction

Les équations-bilan suivantes sont-elles des réactions rédox ? Si oui identifier les couples mis en jeu et écrire les demi-équations électroniques :

1) $HClO_4 + H_2O = + H_3O^+ + ClO_4^-$ 2) $2Na_{(s)} + 2H_2O = 2NaOH + H_2$ 3) $Al^{3+} + 4\ HO^- = [Al(OH)_4]^-$
4) $2Na_{(s)} + Cl_2 = 2NaCl$ 5) $Zn(OH)_{2(s)} + 2\ H_3O^+ = Zn^{2+} + 4\ H_2O$

Exercice 25. Stabilité en solution

Données : $E°(HNO_2/NO_{(g)}) = E°_1 = 0,9$ V ; $E°(NO_3^-/HNO_2) = E°_2 = 0,94$ V;
$E°(Na^+/Na_{(s)}) = E°_4 = -2,71$ V, $E°(H^+/H_2) = E°_5 = 0$ V

c. Montrer que l'acide nitreux est peu stable en solution.

d. Montrer que le sodium ne peut être conservé en milieux aqueux.

Exercice 26. Dosage indirect (PP)

On mélange en milieu acide (solution tampon de pH supposé constant) 50 mL d'une solution de Fer(II), de concentration 0,200 mol/L, avec 10 ml d'une solution de dichromate de potassium de concentration *c* inconnue, telle que les ions Fe^{2+} soient en excès.

On dose l'excès d'ions Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium de concentration 0,100 mol/L. Pour obtenir l'équivalence, il faut verser 16,4 mL de la solution de permanganate de potassium.

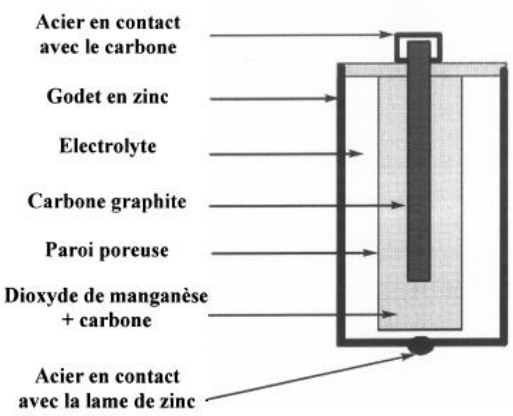
1) Expliquer le principe de ce dosage indirect.
2) Comment peut-on repérer l'équivalence ?
3) Ecrire les équations bilan et déterminer la concentration *c*.

Données : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $E°_1$ = 1,36 V ; Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E°_2$ = 0,77 V ; MnO_4^- / Mn^{2+} : $E°_3$ = 1,51 V

Exercice 27. Pile Leclanché

Cette pile célèbre (première pile commercialisée sans constituant liquide) met en jeu les deux couples $Zn(NH_3)_2^{2+}{}_{(aq)}$ / $Zn_{(s)}$ et $MnO_{2\ (s)}$ / $MnOOH_{(s)}$.

L'électrolyte est une solution saturée en chlorure d'ammonium ($NH_{4(aq)}^+$, $Cl_{(aq)}^-$).



1. Écrire la demi-équation rédox mise en jeu à chaque électrode (on pourra utiliser les potentiels standards pour prévoir le sens de la réaction). En déduire l'équation globale de la réaction de fonctionnement de cette pile.
2. Montrer que cette réaction est thermodynamiquement favorable en calculant sa constante d'équilibre.
3. Sur le schéma précédent, indiquer la polarité de la pile ainsi que le sens de circulation des électrons. Quelle électrode joue le rôle d'anode ? De cathode ?
4. Calculer la force électromotrice dans les conditions standard de cette pile.

Données : potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à $pH = 0$:

$E°(\mathrm{Zn(NH_3)_{2(aq)}^{2+}}/\mathrm{Zn_{(s)}}) = -0{,}89$ V $\qquad$ $E°(\mathrm{MnO_{2(s)}}/\mathrm{MnOOH_{(s)}}) = 1{,}16$ V

Exercice 28. Pile lithium - chlorure de thionyle

Ce type de pile est bien adapté aux applications nécessitant un courant relativement faible mais une durée de vie assez longue (système d'alarme par exemple). Cette pile fait intervenir les couples Li^+/Li ($E = -3{,}15$ V) et $SOCl_2/S, SO_2, Cl^-$ ($E = 0{,}65$ V) de demi équation $2\,SOCl_2 + 4e^- = 4\,Cl^- + SO_2 + S$. Une pile contient $m_1 = 4{,}6$ g de $SOCl_2$ et m_2 = 0,40 g de Li.

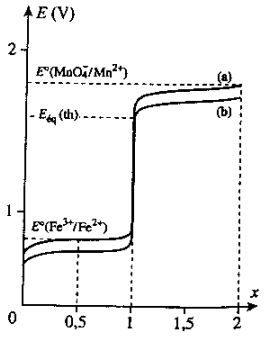
On donne les masses molaires : Li : 6,9 g/mol ; S : 32 g/mol; O : 16 g/mol ; Cl : 35,5 g/mol.

1. Déterminer sa f.e.m.
2. Déterminer la capacité de la pile en A.h
3. En déduire l'ordre de grandeur de l'énergie qu'elle contient.
4. Pourquoi cette pile ne peut-elle pas contenir d'eau ?

Exercice 29. La manganimétrie * ou **

Considérons le dosage d'un volume $V_2 = 10{,}0$ mL d'ions Fe(II) à la concentration C_2 par du permanganate de potassium à la concentration $c_1 = c_2 = 0{,}1$ mol.L^{-1}.

Couples mis en jeu : MnO_4^- / Mn^{2+} ($E°_1 = 1{,}51$ V) et Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E°_2 = 0{,}77$ V). Le suivi expérimental se fait en trempant une électrode de platine dans la solution et en relevant la valeur du potentiel au cours du dosage, permettant d'obtenir la courbe ci-contre. On peut aussi se contenter d'un dosage colorimétrique.



1) Ecrire la réaction de dosage ainsi que la relation entre volumes à l'équivalence.
2) Quel est le principe du suivi colorimétrique pour la manganimétrie ?

Exercice 30. Dosage de l'eau oxygénée

On dose $V_0 = 10{,}0$ mL d'une solution d'eau oxygénée $\mathrm{H_2O_2}$ par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Le volume de la solution oxydante versée pour avoir une coloration violette persistante est $V_{éq}$ = 12,0 mL. On rappelle que les ions $\mathrm{MnO_4^-}$ en solution ont une coloration violette alors que les ions $\mathrm{Mn^{2+}}$ sont incolores.

1. À l'aide des potentiels standard, déterminer la réaction de dosage.
2. Déterminer la concentration c_0 de la solution d'eau oxygénée.

Données : $E°(\mathrm{O_2/H_2O_2})$ = 0,68 V ; $E°(\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}})$ = 1,51 V