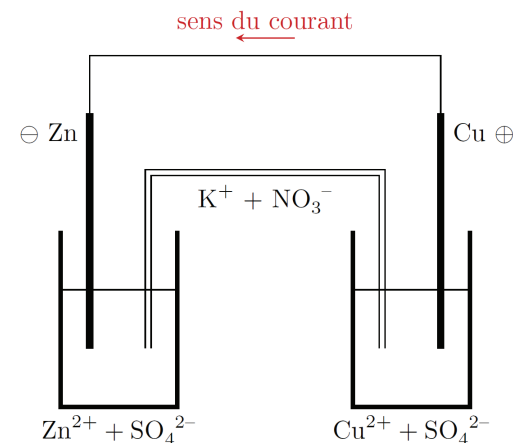


Ex 1 Composés azotés

1. Placer sur une échelle des N.O. les divers composés : N_2 diazote, NH_3 ammoniac, NO Monoxyde, NO_2 dioxyde, HNO_2 acide nitreux ($pK_A = 3.2$), NO_2^- ion nitrite, HNO_3 acide nitrique ($pK_A < 0$), NO_3^- ion nitrate.
2. Ecrire les demi-équations électroniques, puis l'équation rédox correspondant à la dismutation de $\text{N}^{+\text{III}}$ en $\text{N}^{+\text{II}}$ et $\text{N}^{+\text{V}}$ en milieu acide puis en milieu basique.

Ex 2 Pile Daniell

Le schéma d'une pile Daniell est représenté ci-dessous. La polarité et le sens du courant lorsque la pile est court-circuitée sont déterminés expérimentalement.



1. Déterminer le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur. En déduire les équations des réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes. Identifier l'anode et la cathode. Écrire l'équation bilan du fonctionnement de la pile.
2. Identifier les porteurs de charge dans les différents compartiments de la pile. Schématiser leur mouvement sur un schéma.
3. Les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} sont initialement présents en quantités n_0 et n'_0 . Déterminer la capacité de la pile.

Ex 3 Constante d'équilibre

On considère la réaction entre les ions permanganate et les ions fer II.

Données : potentiels standards à 298 K.

◇ couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $E_1^0 = 1,51 \text{ V}$,

◇ couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

1. Justifier que l'on considère le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ plutôt que $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction et la loi d'action des masses associée.
3. En raisonnant sur l'unicité du potentiel de Nernst à l'équilibre, exprimer la constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard.

Ex 4 Nombres d'oxydation du chrome

Le chrome Cr a pour numéro atomique $Z = 24$, et il est moins électronégatif que l'oxygène.

1. Donner le nombre d'oxydation 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 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. On précise qu'il n'y a pas de liaison $\text{Cr}-\text{Cr}$ dans le dichromate.
3. Justifier que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Ecrire ensuite la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
4. Justifier que CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

Ex 7 Pile Argent-Zinc

On s'intéresse à la pile schématisée par



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 $V' = 250 \text{ mL}$.

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

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

Ex 8 Dosage colorimétrique en retour

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide.

On donne les potentiels standard

- ◇ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} : E_1^0 = 1,33 \text{ V}$,
- ◇ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

1. Ecrire l'équation bilan du titrage redox direct.
2. Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?
3. Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration C_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol/L}$ et $90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

4. Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?
5. Ecrire l'équation bilan du titrage en retour.
6. Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium.