

## EXERCICE 1 EAU DE JAVEL

L'eau de Javel est une solution basique contenant de l'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}^-$ ) et du chlorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Sur une bouteille d'eau de Javel du commerce il est inscrit : « au contact d'un acide ou de détartrants, dégage un gaz toxique. »

- 1) Pour le couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ , quelle est l'espèce majoritaire en milieu acide ? En déduire la réaction d'oxydoréduction susceptible de se produire lorsqu'on ajoute un acide à l'eau de Javel.
- 2) En considérant que le potentiel standard d'électrode du couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  est supérieur à celui du couple  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ , écrire l'équation de la réaction possible des ions hypochlorite en milieu basique. Pourquoi néanmoins peut-on conserver l'eau de Javel ?  $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)=1,53 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,46 \text{ V}$ .

## EXERCICE 2 CONTROLE D'ALCOOLEMIE

Peu après avoir été consommé, l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 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  $\text{CO}_2$  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. Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes 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.

- 1) Ecrire l'équation responsable du changement de couleur.
- 2) Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce oxydée réduite ?
- 3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- 4) Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,50g d'alcool par litre de sang. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée dans le tube pour que celui-ci indique le seuil limite de 0,5g d'alcool par litre de sang.

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

## EXERCICE 3 VITAMINE C

Dans l'organisme humain, la vitamine C intervient du point de vue physiologique surtout pour ses propriétés réductrices. Elle permet de maintenir sous forme réduite certains composés comme par exemple l'ion fer (II) de l'hémoglobine. Elle participe à certaines synthèses biologiques (du collagène, de l'adrénaline...), au cours desquelles, la vitamine C passe de sa forme réduite (active), acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , à sa forme oxydée (inactive, l'acide déshydroascorbique  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ).

- 1) Ecrire la demi-équation électronique du couple correspondant.
- 2) On souhaite doser une solution contenant de la vitamine C par une solution de sulfate de cérium ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) de concentration  $c_0=1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide ascorbique et l'ion  $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ .
  - b) Déterminer l'expression de la constante d'équilibre  $K^0(298\text{K})$  à 298K, en fonction des potentiels standard d'oxydoréduction. Calculer  $K^0$ .
  - c) Commenter le résultat obtenu. La valeur de la constante d'équilibre est-elle le seul critère à retenir pour une réaction de dosage ?
- 3) a) La solution de sulfate de cérium doit-être préparée en milieu très acide. Justifier ce mode opératoire.  
b) Déterminer le pH à ne pas dépasser pour ne pas entraîner la précipitation des ions  $\text{Ce}^{4+}$ .

Données : Potentiels standard d'oxydoréduction à 298K :  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  :  $E^\circ_1=0,13 \text{ V}$  ;  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  :  $E^\circ_2=1,44 \text{ V}$

Produit de solubilité à 298K : Hydroxyde de cérium (IV)  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  :  $pK_s=54,8$

## EXERCICE 4

On considère la pile :  $\text{Pt} / \text{Fe}^{2+}, 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \text{Fe}^{3+}, 0,1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{MnO}_4^-, 0,5 \text{ mol.L}^{-1}; \text{Mn}^{2+}, 0,1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Pt}$ .

On travaille à  $\text{pH}=0$ .

- 1) Ecrire les demi équations électroniques.
- 2) Calculer à  $25^\circ\text{C}$  les potentiels des électrodes de platine; déterminer les pôles de la pile.
- 3) Calculer la fem de la pile.
- 4) Ecrire l'équation de la réaction quand la pile débite. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

Données :  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})=1,50 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})=0,77 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\frac{RT}{F} \ln 10=0,059$