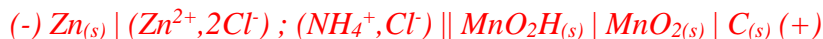


## Solutions aqueuses : Chapitre I Réactions redox

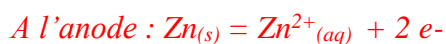
### Série 1 : Exercices sur les piles

#### Exercice 1 : Pile saline, type Leclanché

1) Donner la notation conventionnelle de cette pile.



2) Ecrire la réaction-bilan de la pile



3) Calculer la fem de la pile si elle fonctionnait dans les conditions standards. En réalité la fem initiale de la pile est 1,5 V. Que peut-on en déduire ?

$$e^\circ = E^\circ(\text{MnO}_{2(s)} / \text{MnO}_2\text{H}_{(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(aq)} / \text{Zn}_{(s)}) = 1,01 + 0,76 = 1,77 \text{ V}$$

*En fait  $e = 1,5 \text{ V}$  elle ne fonctionne pas dans les conditions standards*

4) Le boîtier de la pile étant l'électrode de zinc, pour éviter que le boîtier ne perce, le réactif limitant est  $\text{MnO}_2$ .

Calculer les masses minimales de  $\text{MnO}_2$  et de  $\text{Zn}$  que doit contenir la pile pour que sa durée de vie soit de 230 heures pour un débit d'intensité de 5,0mA.

*Capacité de la pile :  $Q = i \tau = 230 \times 3600 \times 5 \cdot 10^{-3} = 4,14 \cdot 10^3 \text{ C}$*

$$Q = n(e^-) F \Rightarrow n(e^-) = Q/F = 4,14 \cdot 10^3 / 96500 = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$$

*Soit  $n(\text{MnO}_2) = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \Rightarrow m(\text{MnO}_2) = 3,7 \text{ g}$*

*et  $n(\text{Zn}) > 4,3 \cdot 10^{-2} / 2 = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \Rightarrow m(\text{Zn}) > 1,4 \text{ g}$*

Remarque :  $\text{MnO}_2\text{H}_{(s)} = \text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$  hydroxyde de manganèse III : magnanite ,  
insoluble dans l'eau, sauf en milieu acide.

$\text{MnO}_2$  : Mn (IV)

### Exercice 2 : Etude du fonctionnement d'une pile électrochimique en solution

$\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{C}) \parallel \text{Fe}^{2+}(\text{C}), \text{Fe}^{3+}(\text{C}) \mid \text{Pt(s)}$   $V = 25 \text{ mL}$  ;  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

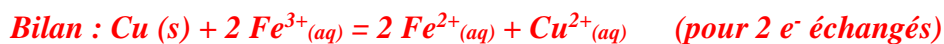
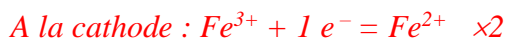
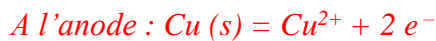
- 1) Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes ; en déduire la polarité de la pile et sa fem initiale.

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) + 0,06 / 2 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,31 \text{ V} \quad \text{Pôle (-)}$$

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) + 0,06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0,77 \text{ V} \quad \text{Pôle (+)}$$

$$e = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Cu}} = 0,46 \text{ V}$$

- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement.

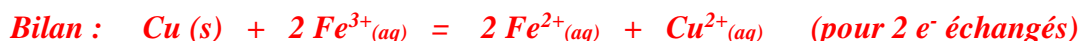


- 3) Analyser les déplacements des porteurs de charge dans ce système au cours de son fonctionnement.

*Dans le compartiment du cuivre, compartiment anodique, la réaction fait augmenter la quantité de charge positive, ce qui entraîne pour compenser un déplacement des ions  $\text{NO}_3^-$  du pont-salin vers le bécher ou la montée d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le pont salin.*

*Inversement de l'autre côté des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont remplacés par des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ce qui fait diminuer la quantité de charge positives, ce qui sera compensé par le passage d'ions  $\text{NH}_4^+$  du pont salin vers le bécher ou bien des contre-anions spectateurs du bécher vers le pont salin.*

- 4) Les métaux étant présents en net excès dans chacune des demi-piles, déterminer la composition de chaque compartiment de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qu'elle a globalement débité.



*EI                    excès                     $C * V$                      $C * V$                      $C * V$*

*EI                                     $C * V - 2 \xi$                      $C * V + 2 \xi$                      $C * V + \xi$                     2  $\xi e^-$  échangés*

*EF en mol                                     $\approx 0$                      $2 C * V$                      $1,5 C * V$                      $C * V = 2,5.10^{-3} \text{ mol}$*

*EF en mol.L<sup>-1</sup>                                     $\varepsilon$                     0,20                    0,15*

**Quantité d'électricité débitée :  $Q = C * V * F = 2,4.10^{+2} \text{ C}$**

- 5) A l'aide d'un bdm, établir l'expression de la force électromotrice de la pile en fonction du taux d'avancement de la réaction. Tracer la courbe à l'aide d'un tableur.

*Bilan fait précédemment en quantité de matière à cause de la présence d'une espèce solide pour laquelle on ne peut pas définir la concentration.*

$$\text{Pôle (+)} : E_{Pt} = E^\circ(Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}) + 0,06 \log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$$

$$\text{Pôle (-)} : E_{Cu} = E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) + 0,06 / 2 \log [Cu^{2+}]$$

$$e = E_{Pt} - E_{Cu} = e^\circ - 0,03 \log Q_r$$

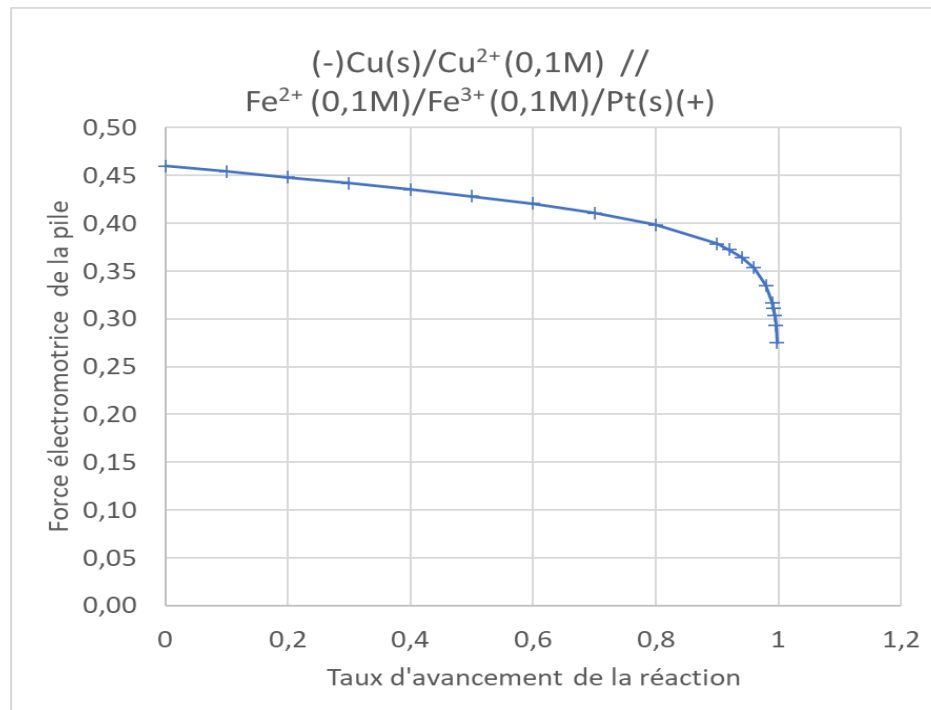
$$= E^\circ(Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}) - E^\circ(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) - 0,06 / 2 \log [Fe^{2+}]^2 [Cu^{2+}] / [Fe^{3+}]^2$$

*On définit le taux d'avancement de la réaction à partir du réactif en défaut :*

$$n(Fe^{3+}) = C \cdot V \cdot (1 - \tau) = C \cdot V - 2 \xi \quad \text{d'où} \quad \xi = 2 \xi / (C \cdot V) \quad \text{on en déduit :}$$

$$[Fe^{3+}] = C \cdot (1 - \tau) \quad ; \quad [Fe^{2+}] = C \cdot (1 + \tau) \quad ; \quad [Cu^{2+}] = C \cdot (1 + \tau / 2)$$

$$\text{D'où } Q_r = [Fe^{2+}]^2 [Cu^{2+}] / [Fe^{3+}]^2 = C/2 \cdot (1 + \tau) \cdot (1 + \tau) \cdot (2 + \tau) / (1 - \tau) / (1 - \tau)$$



- 6) Comment calculer la quantité résiduelle d'ions  $Fe^{3+}$  ?

*La quantité résiduelle d'ions  $Fe^{3+}$  se calcule en écrivant  $e = 0$  :*

*Soit  $\log Q_r = e^\circ / 0,03$  ce qui revient à se servir de la constante d'équilibre : cf partie 5*

*D'après la courbe précédente on a  $\tau = 1$  ; on peut utiliser le bdm :*

$$\text{On doit résoudre } \log Q_r = 0,43 / 0,03 = \log 0,20^2 \cdot 0,15 / \varepsilon^2$$

$$\text{On obtient } [Fe^{3+}] = \varepsilon = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Exercice 3 : Pile de concentration**

$$[\text{Fe}^{3+}]_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}]_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}]_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

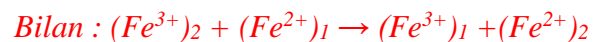
- a) Déterminer les potentiels d'électrode dans l'état initial ; en déduire les réactions qui ont lieu à chaque électrode, la fem initiale de la pile et la polarité de chaque électrode de platine

$$E_i = E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}) + 0,06 \log [\text{Fe}^{3+}]_i / [\text{Fe}^{2+}]_i$$

$$\text{Pôle (-)} \quad E1 = E^\circ - 0,06 \log 2 \quad \text{oxydation} \quad (\text{Fe}^{2+})_1 \rightarrow (\text{Fe}^{3+})_1 + 1 e^-$$

$$\text{Pôle (+)} \quad E2 = E^\circ + 0,06 \log 2 \quad \text{réduction} \quad (\text{Fe}^{3+})_2 + 1 e^- \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_2$$

$$\text{Ainsi } E2 > E1 \quad \text{d'où } e = 2 * 0,06 * \log 2 = 0,036 \text{ V}$$



- b) Exprimer la fem de la pile en fonction des concentrations des espèces en solution puis de l'avancement de la réaction, bilan de la pile :



$$EI \quad \begin{array}{cc} 2C & 2C \end{array} \quad \begin{array}{cc} C & C \end{array} \quad \text{avec } C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$EC \quad \begin{array}{cc} 2C - x & 2C - x \end{array} \quad \begin{array}{cc} C + x & C + x \end{array}$$

$$e = E2 - E1 = 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2 [\text{Fe}^{3+}]_1} = 0,06 \log \frac{(2C - x)^2}{(C + x)^2}$$

$$(e = E2 - E1 = -0,06 \log Qr)$$

- c) Cette pile débite sur une résistance ; quel sera l'état du système lorsque "la pile sera vide"?

Au cours de la réaction où  $(\text{Fe}^{3+})_2$  et  $(\text{Fe}^{2+})_1$  diminuent alors que  $(\text{Fe}^{3+})_1$  et  $(\text{Fe}^{2+})_2$  augmentent, le numérateur diminue et le dénominateur augmente tendant l'un vers l'autre : la pile s'arrête lorsque ces termes sont égaux et alors  $Qr = 1$

et la force électromotrice de la pile est nulle

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2 [\text{Fe}^{3+}]_1} = \frac{(2C - x)^2}{(C + x)^2} = 1 \quad \text{soit } 2C - xf = C + xf \text{ d'où } xf = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

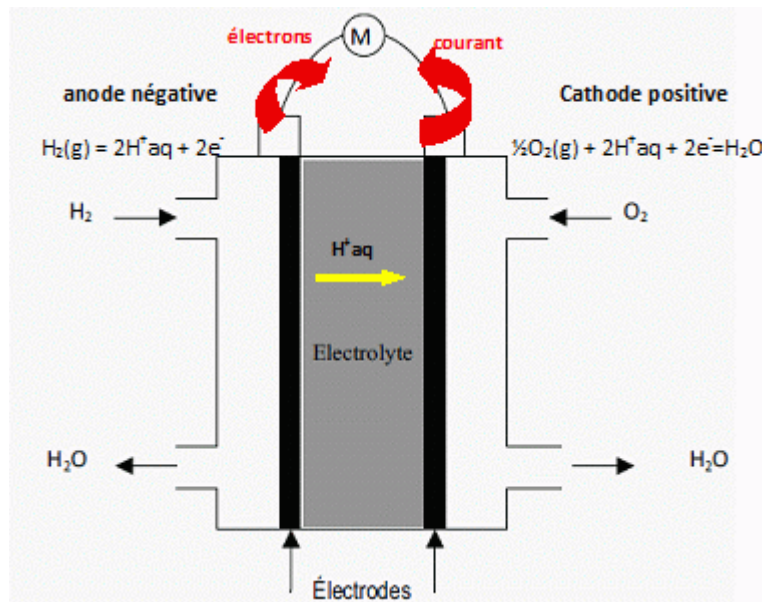
$$\text{soit tout à } 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$$

- c) Que se passe-t-il si on monte cette pile en opposition avec un générateur de fem 1,5V ?

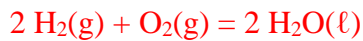
On la fait à priori fonctionner en sens inverse ce qui contribue à la recharger.

Rem : voir fichier excel (le même que celui de l'exercice précédent) pour l'allure de la courbe  $e = f(\tau)$  avec  $\tau$  le taux d'avancement de la réaction :  $\tau f = xf / 2C = 0,25$

### Exercice 4 : Etude d'une pile à combustible : la pile dihydrogène - dioxygène



2 : Quelle est la réaction mise en jeu au cours du fonctionnement de la pile ?



4 : On appelle combustible le réactif oxydé. Nommer le réactif constituant le combustible.

$\text{H}_2$  est oxydé, il constitue le combustible.

5 : Par opposition à "combustible" comment nomme-t-on l'autre type de réactif ?

Le dioxygène constitue le comburant.

6 : Indiquer le rôle du platine ou du ruthénium déposé sur les électrodes.

Le platine joue le rôle de catalyseur : il accélère la réaction d'oxydation du dihydrogène.

7 : Un des réactifs est limitant. Lequel ? Justifier.

Le dioxygène est issu de l'air, sa quantité est quasiment illimitée. Le dihydrogène constitue le réactif limitant.

**On estime à 3 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour qu'une voiture parcoure 500 km. On suppose que le dihydrogène est un gaz parfait.**

8 : Calculer le volume de dihydrogène correspondant à  $T = 293 \text{ K}$  et  $P = 101\,325 \text{ Pa}$ .

$V = nRT / P$  avec  $n = m/M = 3000/2 = 1500 \text{ mol}$ .

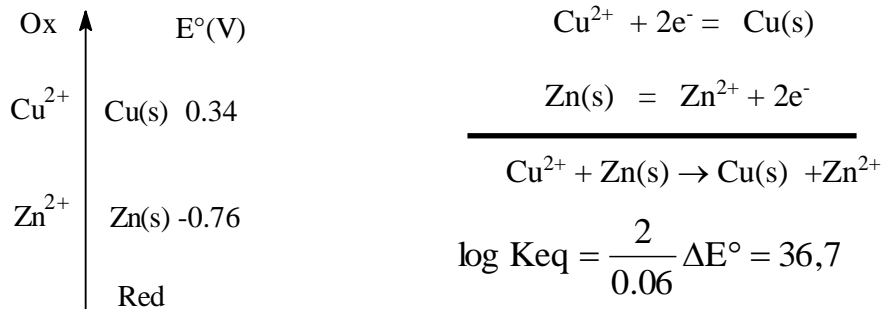
$V = 8,314 \cdot 293 \cdot 1500 / 101\,325 = 36 \text{ m}^3$ .

9 : Proposer un moyen permettant de réduire l'espace occupé par ce gaz à température ambiante.

Le dihydrogène doit être comprimé et stocké dans des bouteilles en acier

## Série 2 : Réactions en solution

### Exercice 1 : Oxydation du zinc par les ions $\text{Cu}^{2+}$



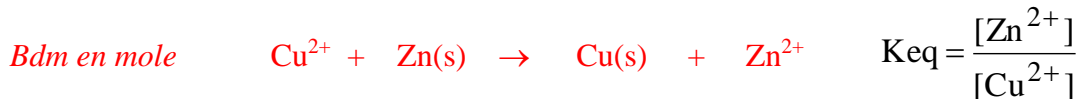
**$K_{eq} \approx 10^{37} \gg 1$  : Réaction quantitative**

#### **Etat initial :**

$$n(\text{Cu}^{2+})_i = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 0,0125 \text{ mole}$$

$$n(\text{Zn})_i = \frac{m}{M} = 0,0153 \text{ mole} \quad \text{si } m = 1\text{g} \quad \text{ou } 0,0076 \text{ mole} \quad \text{si } m = 0,5\text{g}$$

**1er cas :  $m = 1 \text{ g Zn(s)}$  est en excès, il va en rester : l'équilibre va exister**



**EI :**                      **0,0125      0,0153              /              /**

**Ef = Eq**                 **$\varepsilon \quad V_T$       0,0028              0,0125      0,0125**

**$\varepsilon$  faible , la réaction a été quantitative**                      soit  $[\text{Zn}^{2+}]_{eq} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

On utilise la constante d'équilibre pour calculer la quantité résiduelle d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

$$[\text{Cu}^{2+}] = \varepsilon = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{K_{eq}} \qquad \varepsilon = \frac{0,25}{10^{36,7}} = 5 \cdot 10^{-38} \text{ mol.L}^{-1}$$

**2er cas :  $m = 0,5 \text{ g Zn(s)}$  est en défaut, il sera entièrement consommé**



**EI :**                      **0,0125      0,0076              /              /**

**Ef hors Eq**            **0,0049              /              0,0076      0,0076**

soit  $[\text{Cu}^{2+}]_f = 0,097 \text{ mol.L}^{-1}$

soit  $[\text{Zn}^{2+}]_f = 0,153 \text{ mol.L}^{-1}$

On peut alors vérifier que :  $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \neq K_{eq}$

**On est désormais hors équilibre ; la réaction a été totale.**

## Exercice 2 : Formation de dibrome en solution : amphotérisation

Ox ↑		E°(V)	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> (aq)	1,516	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup> (aq) + 5e <sup>-</sup> = 1/2 Br <sub>2</sub> (aq) + 3 H <sub>2</sub> O
			Br <sup>-</sup> = 1/2 Br <sub>2</sub> (aq) + e <sup>-</sup> <span style="color: red;">x 5</span>
			<hr/>
			BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 5 Br <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup> (aq) → 3 Br <sub>2</sub> (aq) + 3 H <sub>2</sub> O
Br <sub>2</sub> (aq)	Br <sup>-</sup>	1,085	
	Red		

$$\log K_{eq} = \frac{5}{0,059} \Delta E^{\circ} = 36,5$$

***Keq >> 1 : Réaction quantitative***

**Bdm en C°**   BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>   +   5 Br<sup>-</sup>   +   6 H<sup>+</sup>(aq) →   3 Br<sub>2</sub>(aq) + 3 H<sub>2</sub>O

**EI**            **0,001**        **0,3**            **pH=1**            /            **solv**

**EF = Eq**    **0,001-x**        **0,3-5 x**            **0,1**            **3 x**

= ε            = 0,295 + 5 ε        0,1            = 0,003- 3 ε

**Faible**        **≈ 0,295**            **0,1**            **≈ 0,003**

$$K_{eq} = \frac{[Br_2]^3}{[BrO_3^-] * [Br^-]^5 * [H^+]^6} = \frac{0,003^3}{\varepsilon * 0,295^5 * (10^{-1})^6} \Rightarrow \varepsilon = 3,6.10^{-36} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : cet exercice montre effectivement une méthode expérimentale permettant de préparer in situ du dibrome en solution.

Le dibrome est ici à la fois le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple ; ce type de réaction s'appelle une réaction d'amphotérisation.

(Synonymes : médiامتutation ; rétrodismutation )