

Série de révision partie 1

1-L'oxydon et le réducteur

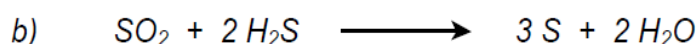
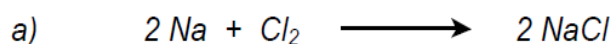
Que vaut le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces chimiques suivantes :



Réponses :

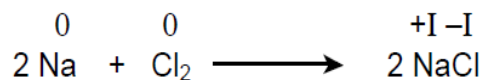


Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :



Réponses :

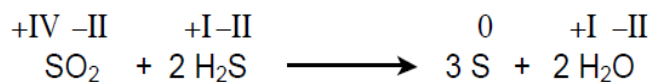
a) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



Na passe de 0 à +I, donc donne 1 électron : Na est le réducteur.

Cl passe de 0 à -I, donc accepte 1 électron : Cl₂ est l'oxydant.

b) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



S dans le SO₂ passe de +IV à 0, donc accepte 4 électrons : SO₂ est l'oxydant.

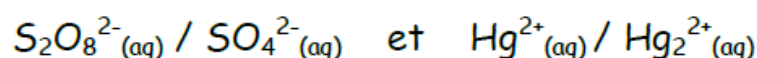
S dans H₂S passe de -II à 0, donc donne 2 électrons : H₂S est le réducteur.

Oxydoréduction 2

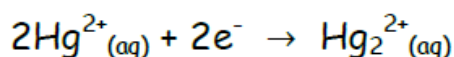
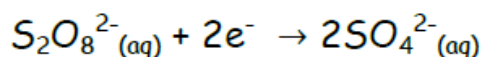
Comment équilibrer les équations des réactions rédox

La 1^{ère} méthode par les demi-réactions

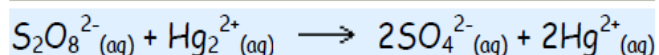
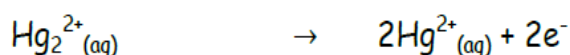
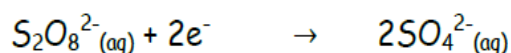
2. Les couples mis en jeu dans cette réaction sont:



3. Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



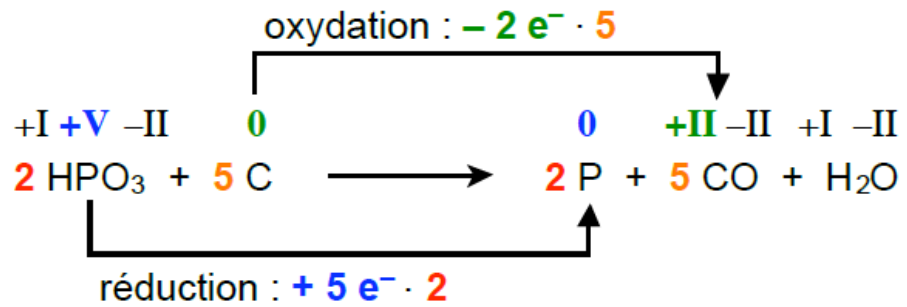
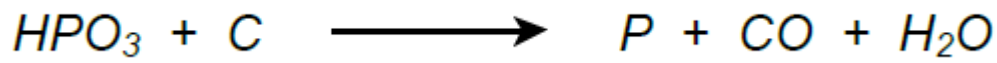
4. L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.



L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion $S_2O_8^{2-}(\text{aq})$.

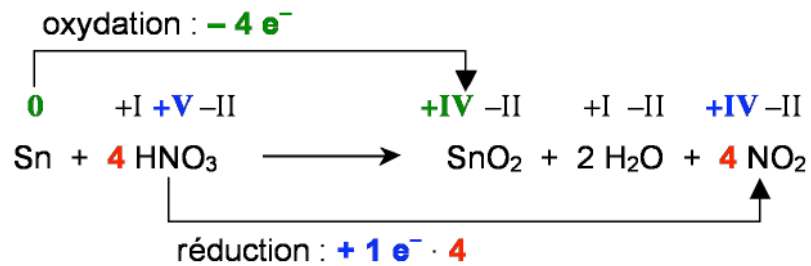
Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion $Hg_2^{2+}(\text{aq})$.

2^{ème} méthode par le nombre d'oxydation



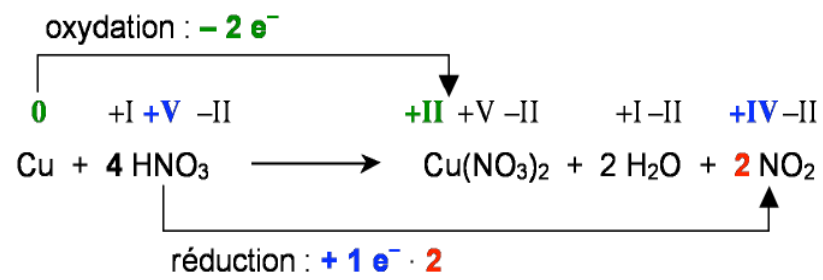
HPO₃ est l'oxydant.

C est le réducteur.



HNO₃ est l'oxydant.

Sn est le réducteur.



HNO₃ est l'oxydant.

Cu est le réducteur.

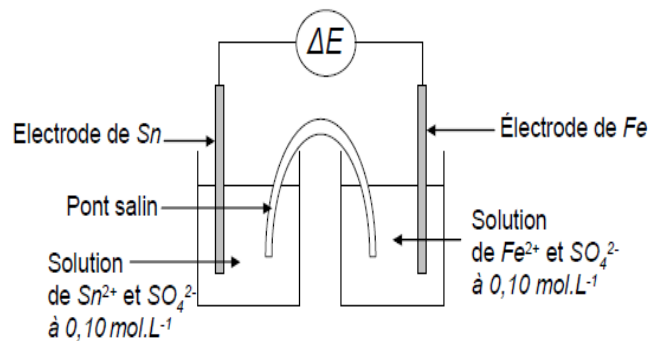
- Sur les 4 HNO₃, 2 sont réduits. Les 2 autres HNO₃ libèrent leur nitrate sans échange d'électron pour former le Cu(NO₃)₂.

Série de révision

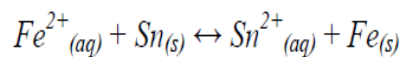
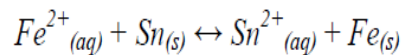
Exercice 1 - Bilan de fonctionnement d'une pile

On considère une pile fer-étain mettant en jeu les couples Sn^{2+}/Sn et Fe^{2+}/Fe .
Chaque demi-pile contient 100 mL de solution de sulfate du cation métallique correspondant,
à $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

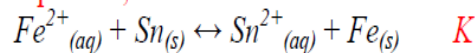
1) Faire un dessin d'une telle pile.



2) Calculer la constante d'équilibre de la réaction rédox (ci-dessous) qui peut se produire entre les espèces en présence :



Lorsque la pile est à l'équilibre, la réaction redox a atteint l'équilibre thermodynamique.



On a alors :

$$E(Fe^{2+}/Fe) = E(Sn^{2+}/Sn)$$

Or l'équation électrochimique du couple Fe^{2+}/Fe est : $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Fe_{(s)}$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^o + \frac{RT}{2F} \ln([Fe^{2+}]_{\text{éq}})$$

De même l'équation électrochimique du couple Sn^{2+}/Sn est : $Sn^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \leftrightarrow Sn_{(s)}$

$$E_{Sn^{2+}/Sn} = E_{Sn^{2+}/Sn}^o + \frac{RT}{2F} \ln([Sn^{2+}]_{\text{éq}})$$

$E(Fe^{2+}/Fe) = E(Sn^{2+}/Sn) \Leftrightarrow$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^o - E_{Sn^{2+}/Sn}^o = + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{[Sn^{2+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}}\right) = \frac{RT}{2F} \ln(K) \Leftrightarrow K = \exp\left[\left(\frac{2F}{RT}\right)(E_{Fe^{2+}/Fe}^o - E_{Sn^{2+}/Sn}^o)\right]$$

$$K = \exp\left[\left(\frac{2 \times 96500}{8,314 \times 298}\right)(-0,44 - (-0,13))\right] = 3,25 \cdot 10^{-11}$$

3) Quel est le sens de la transformation qui se produit lorsque la pile débite ?

Réaction spontanée : sens indirecte de la réaction rédox proposée.

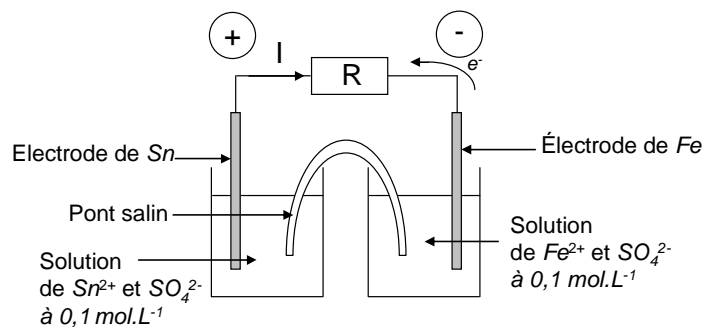
4) Quelle est la polarité de cette pile ? Donner le schéma conventionnel (chaîne électrochimique) de la pile.

Cathode : réduction de Sn^{2+} (arrivée des électrons => départ du courant = pôle + ;

Anode : oxydation de Fe (départ des électrons => arrivée du courant : pôle - ;

Schéma conventionnel : $Sn | ZnSO_4 || Fe SO_4 | Fe$

5) Représenter sur le dessin de la question 1, le sens de déplacement des électrons et du courant dans le circuit.



6) Calculer la fem de cette pile.

La fem de la pile est donnée par : $\Delta E = E^+ - E^- = E(Sn^{2+}/Sn) - E(Fe^{2+}/Fe)$ avec :

A la cathode (réduction de Sn^{2+}) : $Sn^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \leftrightarrow Sn_{(s)}$

$$E_{Sn^{2+}/Sn} = E_{Sn^{2+}/Sn}^o + \frac{RT}{2F} \ln([Sn^{2+}]_{\text{éq}}) = -0,13 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln(0,10) = -0,160 \text{ V/ESH}$$

A l'anode (oxydation de Fe) : $Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \leftrightarrow Fe_{(s)}$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^o + \frac{RT}{2F} \ln([Fe^{2+}]_{\text{éq}}) = -0,44 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln(0,10) = -0,470 \text{ V/ESH}$$

Donc $\Delta E = E(Sn^{2+}/Sn) - E(Fe^{2+}/Fe) = -0,160 - (-0,470) = 0,310 \text{ V}$

7) La pile en fonctionnement débite un courant d'intensité constante $I = 5\text{mA}$ pendant $5,0\text{h}$.

Exercice 2

Dans cet exercice, les valeurs numériques calculées seront données avec 3 chiffres significatifs

On réalise une pile avec les deux demi-piles suivantes : $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) // \text{ClO}_3^-(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}) / \text{Pt}$

1. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$ en **milieu acide**.
b. Calculer le potentiel pris par un fil de platine plongeant dans une solution contenant $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- , $0,180 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cl^- , et de $\text{pH} = 1$.

2. a. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$.
b. Calculer le potentiel pris par une lame de plomb plongeant dans une solution de nitrate de plomb de concentration $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Calculer la force électromotrice de la pile au début de son fonctionnement

4. On réalise une pile avec les deux demi-piles précédentes :

Faire un schéma de cette pile.

Préciser les réactions qui s'effectuent dans chaque demi-pile et l'équation de fonctionnement de la pile.

Où s'effectue la réaction de réduction ? La réaction d'oxydation ?

Préciser les pôles positif et négatif de la pile, justifier la réponse.

Préciser le sens du courant, le sens de circulation des électrons.

5. Au bout de 30 min, il a disparu $0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions ClO_3^- .

Au cours de cette transformation, le volume de chaque compartiment (100mL) reste constant.

La solution étant très acide, on admet que les ions H^+ sont introduits en large excès et donc que leur concentration ne varie pas ($\text{pH}=1$).

a. A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les concentrations des ions présents.

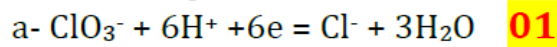
b. Calculer la force électromotrice de la pile à ce moment là.

6. Expliquer à quel moment une pile arrête de fonctionner ; on dit alors que la pile est usée.

Données : $E^0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1,450 \text{ V}$, $E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$.

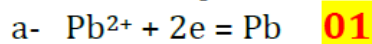
Correction de l'exercice

1- Première demi-pile.



b- On a $E_1 = E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{6} \text{Log} \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = 1.39\text{V}$ **01**

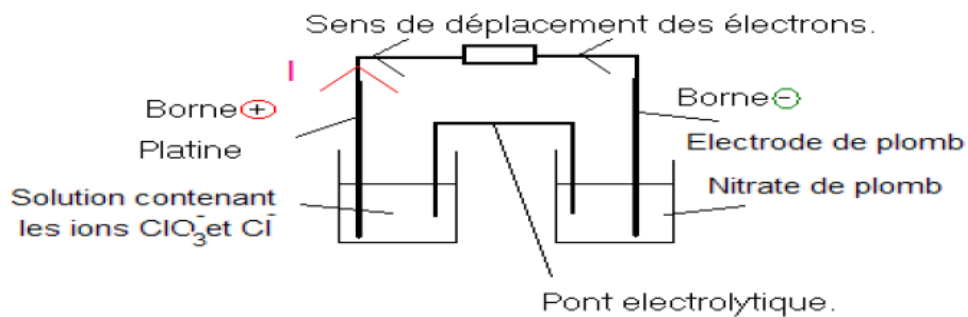
2- Deuxième demi-pile :



b- $E_2 = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.06}{2} \text{Log} [\text{Pb}^{2+}] = -0.135\text{V}$ **01**

3- on a $E_{\text{pile}} = E^+ - E^- = E_1 - E_2 = 1.53\text{V}$ **01**

4- Schéma :

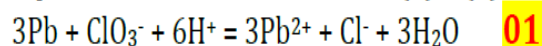


01

A la borne négative, on fournit des électrons : (1) $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$ Il s'agit d'une oxydation. **0,5**

A la borne positive, on consomme des électrons : (2) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ Il s'agit d'une réduction. **0,5**

Equation de fonctionnement : $3 \times (1) + (2)$



5- Tableau d'avancement 0,5: Dans 100 mL Il a disparu 0.015 mol de ClO_3^- donc $x=0.015$ mol

$3\text{Pb} +$	$\text{ClO}_3^- +$	$6\text{H}^+ =$	$3\text{Pb}^{2+} +$	$+ \text{Cl}^- +$	$3\text{H}_2\text{O}$
Excès (solide)	$n_0 = cv = 0.1 \times 0.2$ $= 0.02$ mol	Excès $\text{pH}=1$	$n_1 = cv = 0.1 \times 0.5$ $= 0.05$ mol	$n_2 = cv = 0.1 \times 0.18$ $= 0.018$ mol	Excès
Excès	$n_0 - x = 0.02 - 0.015$ $= 0.005$ mol	Excès $\text{pH}=1$	$n_1 + 3x =$ 0.095 mol	$n_2 + x = 0.023$ mol	Excès

Donc en état final :

$$[\text{ClO}_3^-]_{\text{EF}} = \frac{n_0 - x}{V} = 0.05 \text{ mol.L}^{-1} \quad 0,5$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{EF}} = \frac{n_1 + 3x}{V} = 0.95 \text{ mol.L}^{-1} \quad 0,5$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{EF}} = \frac{n_2 + x}{V} = 0.23 \text{ mol.L}^{-1} \quad 0,5$$

Afin de déterminer la force électromotrice de la pile il faut recalculer les deux potentiels :

$$E_{\text{Pt}} = E^0_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{6} \text{Log} \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = 1.38\text{V} \quad 0,5$$

$$E_{\text{Pb}} = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.06}{2} \text{Log} [\text{Pb}^{2+}] = -0.127\text{V} \quad 0,5$$

$$E_{\text{pile}} = E^+ - E^- = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Pb}} = 1.51 \text{ V} \quad 0,5$$

6- La pile arrête de fonctionner lorsqu'un des réactifs est complètement consommé. On a alors égalité des potentiels des deux électrodes et une différence de potentiel nulle. **0,5**

Exercice 3 : Etude d'une pile de concentration :

Le système réactionnel est une pile électrochimique à 298K utilisant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Dans le becher A, on a initialement 50mL d'une solution à 0,10mol/L de sulfate ferreux ($[Fe^{2+}]_{0A}=0,10\text{mol/L}$) et 0,20 mol/L de chlorure ferrique totalement dissous ($[Fe^{3+}]_{0A}=0,20\text{mol/L}$).

Dans le becher B, on a initialement 50mL d'une solution à 0,20mol/L de sulfate ferreux($[Fe^{2+}]_{0A}=0,20\text{mol/L}$) et 0,10 mol/L de chlorure ferrique totalement dissous ($[Fe^{3+}]_{0A}=0,10\text{mol/L}$).

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au chlorure de potassium. R est une très grande résistance. Les phénomènes dissipatifs dus au pont salin ou à la résistance R sont négligés.

1- Déterminer la différence de potentiel EA-EB initiale dans cette pile. Dans quel sens les électrons circulent-ils ?

Solution

On applique la loi de Nernst à chaque électrode :

$$E_{Pt,A} = E^\circ_{Fe} + 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{0A}}{[Fe^{2+}]_{0A}} \right)$$

Aux concentrations près, l'expression est la même pour le bécher B.

Numériquement :

$$E_{Pt,A} = E^\circ_{Fe} + 0,059 \log \left(\frac{0,20}{0,10} \right) = 0,79 \text{ V}$$

$$E_{Pt,B} = E^\circ_{Fe} + 0,059 \log \left(\frac{0,10}{0,20} \right) = 0,75 \text{ V}$$

$$E_A - E_B = 2 \times \log \left(\frac{0,20}{0,10} \right) = 0,036 \text{ V}$$

Cette différence de potentiel étant positive, on peut dire que le pôle A constitue le pôle positif de la pile.

Les électrons arrivent au pôle +, on en déduit qu'une réduction a lieu dans le becher A (cathode).

Dans le becher B, les électrons sont éjectés, c'est le pôle -, Anode.

2- En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le becher correspondant (par

exemple Fe^{3+}

A pour les ions ferriques du becher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de

la pile (équation de la pile).

