

CORRECTION EXERCICES SUR OXYDO-REDUCTION / PILES

EXERCICE 1 :

Couples en présence : Fe^{2+}/Fe $E_1^0 = -0,44 \text{ V}$
 Ag^+/Ag $E_2^0 = +0,80 \text{ V}$

1.) D'après les valeurs des potentiels : $E_1^0 < E_2^0 \Rightarrow$ OX FORT : Ag^+
 RED FORT : Fe

Fe réagit donc avec la solution d'ions Ag^+

Equation de réaction : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} \quad \parallel \times 2$

Bilan total : $\text{Fe} + 2 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}$

2.) On réalise une pile par l'association de 2 demi-piles :

Une demi-pile est obtenue en trempant le métal dans sa solution et on relie les 2 demi-piles par un pont électrochimique

2.1. Fém de la pile : $E = E^0 (\text{grand}) - E^0 (\text{petit})$

$$E = E_1^0 - E_2^0 = +0,80 - (-0,44) \Rightarrow E = +1,24 \text{ V}$$

2.2. Schéma de la pile :

E^0 le plus grand : borne +

E^0 le plus petit : borne -

Le courant circule du + vers le - dans le circuit extérieur au générateur (pile)

Les cations circulent comme I

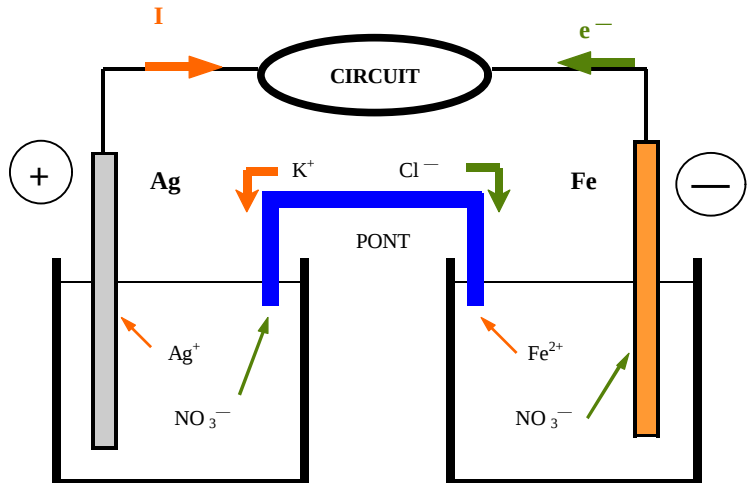
Les anions circulent comme les e^-

Electrode en Fe :

$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Electrode en Ag :

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$



Le bilan aux électrodes donne les mêmes équations que dans le cas du contact direct, mais dans le cas d'une pile l'échange d'électrons se fait par le milieu extérieur : ce qui donne un courant électrique

On constate que : $[\text{Fe}^{2+}]$ augmente puisque les ions Fe^{2+} sont fabriqués
 $[\text{Ag}^+]$ diminue puisque les ions Ag^+ sont consommés

EXERCICE 2 :

Couples en présence : Cu^{2+}/Cu $E_1^0 = +0,34 \text{ V}$
 Ag^+/Ag $E_2^0 = +0,80 \text{ V}$

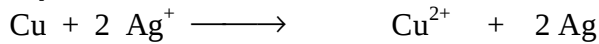
1.) D'après les valeurs des potentiels : $E_1^0 < E_2^0 \Rightarrow$ OX FORT : Ag^+
 RED FORT : Cu

Cu réagit donc avec la solution d'ions Ag^+

Equation de réaction : $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} \quad \parallel \times 2$

Bilan total : $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$

- Equation de réaction



- Donnée : solution de nitrate d'argent : $(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-)$

$$n = c \cdot V \quad \text{avec} \quad c = \frac{20}{M} = \frac{20}{170} = 0,118 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n = 0,118 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \Rightarrow n = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- Tableau d'avancement de la réaction :

EQUATION CHIMIQUE		Cu	2 Ag ⁺	Cu ²⁺	2 Ag
ETAT du SYSTÈME	Avancement (en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)
t = 0	0	Excès	n = 1,18.10 ⁻³	0	0
t quelconque	x		n - 2 x	+ x	+ 2 x
t final	x _L		0 = n - 2 x _L	x _L	2 x _L

- Réactif limitant x_L : ce sont les ions Ag⁺ puisque le cuivre est en excès :

$$0 = n - 2 x_L \Rightarrow n = 2 x_L \Rightarrow x_L = \frac{n}{2} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Nous pouvons maintenant répondre à la question posée : $n_{\text{Ag}} = 2 x_L = \frac{m}{M}$

$$\text{Donc } m = 2 x_L \cdot M = 2 \cdot 5,9 \cdot 10^{-4} \cdot 108 \Rightarrow m = 0,127 \text{ g}$$

EXERCICE 3 :

Couples en présence : $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \quad E^\circ_1 = -0,12 \text{ V}$
 $\text{Ag}^+/\text{Ag} \quad E^\circ_2 = +0,80 \text{ V}$

- Equations de définition des couples : $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$
 $\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$

- On réalise une pile par l'association de 2 demi-piles :

Une demi-pile est obtenue en trempant le métal dans sa solution et on relie les 2 demi-piles par un pont électrochimique

Schéma de la pile :

E° le plus grand : borne +

E° le plus petit : borne -

Le courant circule du + vers le - dans le circuit extérieur au générateur (pile)

Les cations circulent comme I

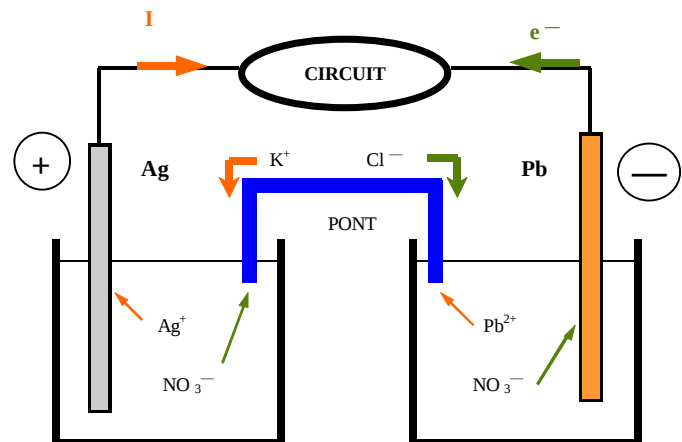
Les anions circulent comme les e⁻

Fém de la pile :

$$E = E^\circ (\text{grand}) - E^\circ (\text{petit})$$

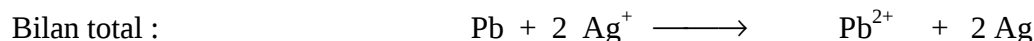
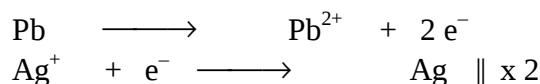
$$E = E^\circ_2 - E^\circ_1 = +0,80 - (-0,12)$$

$$\Rightarrow E = +0,92 \text{ V}$$



- D'après les valeurs des potentiels : $E^\circ_1 < E^\circ_2 \Rightarrow$ OX FORT : Ag^+
 RED FORT : Pb

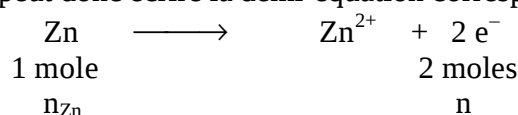
Equation de réaction aux électrodes :



EXERCICE 4 :

1.) Si le pôle négatif de cette pile est le zinc : c'est que le zinc correspond à la valeur du **potentiel le plus bas : donc Zn est le réducteur fort**

On peut donc écrire la demi-équation correspondante :



on en déduit que : $n \cdot 1 = 2 n_{\text{Zn}} \Rightarrow n_{\text{Zn}} = \frac{n}{2} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

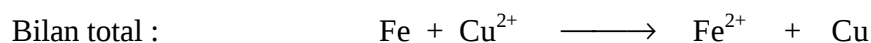
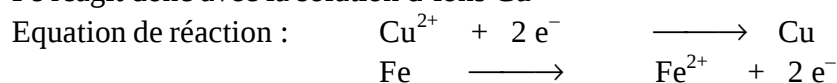
2.) Quantité d'électricité pour 1 mole : 1 Faraday = 1 F = 96500 C

Donc $Q_{\text{exp}} = n F = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 96500 \Rightarrow Q = 965 \text{ C}$

On sait que : $Q = I \cdot t \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{965}{1} \Rightarrow t = 965 \text{ s} \approx 16 \text{ min}$

EXERCICE 5 : Couples en présence : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \quad E^{\circ}_1 = +0,34 \text{ V}$
 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \quad E^{\circ}_2 = -0,44 \text{ V}$
 D'après les valeurs des potentiels : $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2 \Rightarrow$ OX FORT : Cu^{2+}
 RED FORT : Fe

Fe réagit donc avec la solution d'ions Cu^{2+}



- *Equation de réaction*
 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
- *Donnée :* solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)
 $n = c \cdot V = 0,5 \cdot 0,150 \Rightarrow n = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- *Tableau d'avancement de la réaction :*

EQUATION CHIMIQUE		Fe	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Cu
ETAT du SYSTEME	Avancement (en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)
t = 0	0	n' : Excès	$n = 7,5 \cdot 10^{-2}$	0	0
t quelconque	X	$n' - x$	$n - x$	+ x	+ x
t final	x_L	$n' - x_L$	$0 = n - x_L$	x_L	x_L

- *Réactif limitant x_L :* ce sont les ions Cu^{2+} puisque l'énoncé dit qu'ils disparaissent totalement.
 $n - x_L = 0 \Rightarrow n = x_L \Rightarrow x_L = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Nous pouvons maintenant répondre aux questions posées :

1.) masse de cuivre déposé : $n_{\text{Cu}} = x_L = \frac{m}{M}$

Donc $m = x_L \cdot M = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 63,5 \Rightarrow m = 4,76 \text{ g}$

2.) Perte de masse subie par le fer : d'après le tableau c'est x_L

$x_L = \frac{m'}{M'} \Rightarrow m' = x_L \cdot M' = 7,5 \cdot 10^{-2} \cdot 55,8 \Rightarrow m = 4,19 \text{ g}$

EXERCICE 6 : Acide chlorhydrique : ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)

L'ion oxonium H_3O^+ peut aussi s'écrire : H_{aq}^+

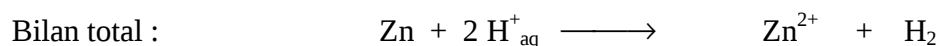
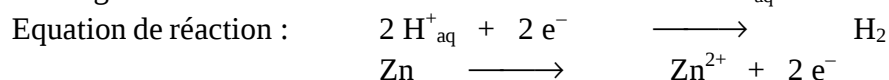
Les couples en présence sont :

$\text{H}_{\text{aq}}^+ / \text{H}_2$ $E_1^0 = 0,00 \text{ V}$ référence

$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ $E_2^0 = -0,76 \text{ V}$

D'après les valeurs des potentiels : $E_1^0 > E_2^0 \Rightarrow$ OX FORT : H_{aq}^+
RED FORT : Zn

Zn réagit donc avec la solution acide contenant les ions H_{aq}^+



- Equation de réaction
- $\text{Zn} + 2 \text{H}_{\text{aq}}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- Donnée : masse de zinc : $n = \frac{m}{M} = \frac{2}{64,5} \Rightarrow n = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- Tableau d'avancement de la réaction :

EQUATION CHIMIQUE		Zn	2H_{aq}^+	Zn^{2+}	H_2
ETAT du SYSTEME	Avancement (en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)
t = 0	0	$n = 3,1 \cdot 10^{-2}$	Excès	0	0
t quelconque	X	$N - x$		+ x	+ x
t final	x_L	$0 = n - x_L$		x_L	x_L

- Réactif limitant x_L : c'est le zinc puisque l'acide est en excès :
 $n - x_L = 0 \Rightarrow n = x_L \Rightarrow x_L = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Nous pouvons maintenant répondre aux questions posées :

1.) Volume de dihydrogène libéré : $n_{\text{H}_2} = x_L = \frac{v}{V_m} \Rightarrow v = x_L \cdot V_m$

Donc $v = 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 25 \Rightarrow v = 0,775 \text{ L}$

2.) Masse de chlorure de zinc formé : ($\text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$)

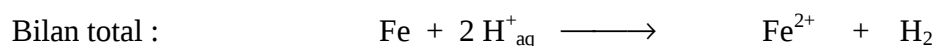
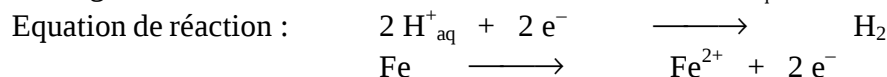
$x_L = \frac{m'}{M'} \Rightarrow m' = x_L \cdot M' = 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 135,5 \Rightarrow m = 4,20 \text{ g}$

EXERCICE 7 : Acide FORT : H_3O^+ ou H^+_{aq}

Les couples en présence sont : $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_2$ $E^{\circ}_1 = 0,00 \text{ V}$ référence
 Fe^{2+}/Fe $E^{\circ}_2 = -0,44 \text{ V}$

D'après les valeurs des potentiels : $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2 \Rightarrow$ OX FORT : H^+_{aq}
 RED FORT : Fe

Fe réagit donc avec la solution acide contenant les ions H^+_{aq}



- Equation de réaction
- $\text{Fe} + 2 \text{H}^+_{\text{aq}} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
- Donnée : masse de fer : $n = \frac{m}{M} = \frac{0,2}{55,8} \Rightarrow n = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Acide : $\text{pH} = 1 \Rightarrow [\text{H}^+_{\text{aq}}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 $n' = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 \Rightarrow n' = 10^{-2} \text{ mol}$
- Tableau d'avancement de la réaction :

EQUATION CHIMIQUE		Fe	2H^+_{aq}	Fe^{2+}	H_2
ETAT du SYSTEME	Avancement (en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)
t = 0	0	$n = 3,6 \cdot 10^{-3}$	$N' = 10^{-2}$	0	0
t quelconque	X	$N - x$	$N' - 2x$	$+x$	$+x$
t final	x_L			x_L	x_L

- Réactif limitant x_L : il faut faire les deux calculs et voir quelle la valeur de x la plus petite :
 Calcul 1 : $n - x = 0 \Rightarrow n = x \Rightarrow x = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Calcul 2 : $n' - 2x' = 0 \Rightarrow x' = \frac{n'}{2} \Rightarrow x' = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 Conclusion : c'est le fer qui est le réactif limitant : $x_L = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Nous pouvons maintenant répondre aux questions posées :

1.) Il y a donc disparition totale du métal :

2.) Volume de dihydrogène libéré : $n_{\text{H}_2} = x_L = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = x_L \cdot V_m$

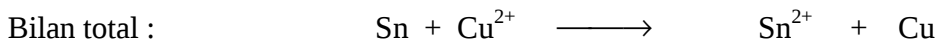
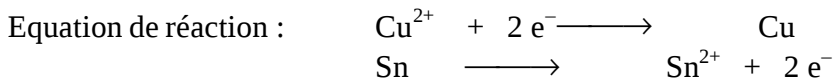
Donc $V = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 24 \Rightarrow V = 86,4 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

EXERCICE 8 : solution de chlorure de cuivre : $(\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-)$

1.) Couples en présence : Cu^{2+}/Cu $E^{\circ}_1 = +0,34 \text{ V}$
 Sn^{2+}/Sn $E^{\circ}_2 = -0,11 \text{ V}$

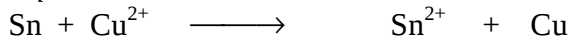
D'après les valeurs des potentiels : $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2 \Rightarrow$ OX FORT : Cu^{2+}
 RED FORT : Sn

Sn réagit donc avec la solution d'ions Cu^{2+}



2.) Tableau d'avancement :

- *Equation de réaction*



- *Tableau d'avancement de la réaction :*

EQUATION CHIMIQUE		Sn	Cu²⁺	Sn²⁺	Cu
ETAT du SYSTEME	Avancement (en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)	(en mol)
t = 0	0	n' : Excès	n _i	0	0
t quelconque	X	n' - x	n _i - x	+ x	+ x
t final	x _L	n' - x _L	0 = n _i - x _L	x _L	x _L

- *Réactif limitant* x_L : la solution est totalement décolorée, donc tous les ions Cu²⁺ ont disparu : ce sont donc les ions Cu²⁺ qui sont limitants.

La plaque a perdu une masse m = 55 mg d'étain :

$$n_{\text{Sn}} = x_L = \frac{m}{M} = \frac{55 \cdot 10^{-3}}{118,7} \Rightarrow x_L = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Nous pouvons maintenant répondre aux questions posées :

2.) masse de cuivre déposé :

$$n_{\text{Cu}} = x_L = \frac{m'}{M'} \Rightarrow m' = x_L \cdot M' = 4,63 \cdot 10^{-4} \cdot 63,5 \Rightarrow m' = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

3.) Concentration de la solution initiale :

d'après le tableau : $0 = n_i - x_L \Rightarrow n_i = x_L$

Donc la concentration vaut : $c_i = \frac{n_i}{V} = x_L/V = 4,63 \cdot 10^{-4}/0,5$

$$\Rightarrow c_i = 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$