

Exercice 1. Equations de réaction

1. $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ (2 électrons transférés)
2. $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 électrons transférés)
3. $\text{ClO}_4^- + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 4\text{HIO} + \text{Cl}^-$ (8 électrons transférés)
4. $3\text{NO}_3^- + 8\text{Al} + 27\text{H}^+ = 3\text{NH}_3 + 8\text{Al}^{3+} + 9\text{H}_2\text{O}$ (24 électrons transférés)
5. $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3\text{OH} + 16\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{HCOOH} + 11\text{H}_2\text{O}$ (12 électrons transférés)
6. $2\text{Na} + 2\text{H}^+ = \text{Na}^+ + 2\text{H}_2$ (2 électrons transférés)

Exercice 2. Pile de concentration

1. On calcule les deux potentiel redox :

$$E_i = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(\text{Cu}_i^{2+})}{a(\text{Cu}_i)} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{e_0}{2} \log(C_i/C^\circ) \text{ donc } E_1 = 0,28 \text{ V et } E_2 = 0,31 \text{ V.}$$

Le pôle positif est celui dont le potentiel redox est le plus élevé, c'est donc la demi-pile 2.

Le f.e.m. vaut $e = E_2 - E_1 = 0,03 \text{ V}$.

2. À l'équilibre, les potentiels sont identiques donc $e = 0$. On en déduit que les concentrations des deux solutions sont identiques : $[\text{Cu}_1^{2+}]_f = [\text{Cu}_2^{2+}]_f$.

La demi-pile 2 étant le pôle positif, il s'y produit la réduction de Cu^{2+} : $\text{Cu}_2^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_2$.

Dans la demi-pile 1, il y a oxydation de Cu : $\text{Cu}_1 = \text{Cu}_1^{2+} + 2e^-$.

Ainsi l'équation bilan s'écrit : $\text{Cu}_2^{2+} + \text{Cu}_1 = \text{Cu}_2 + \text{Cu}_1^{2+}$.

En notant ξ_f l'avancement final, les concentrations ont les expressions suivantes :

$$[\text{Cu}_1^{2+}]_f = \frac{C_1 V_1 + \xi_f}{V_1} \text{ et } [\text{Cu}_2^{2+}]_f = \frac{C_2 V_2 - \xi_f}{V_2}.$$

On en déduit $\xi_f = (C_2 - C_1) \frac{V_1 V_2}{V_2 + V_1}$ donc

$$[\text{Cu}_1^{2+}]_f = [\text{Cu}_2^{2+}]_f = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

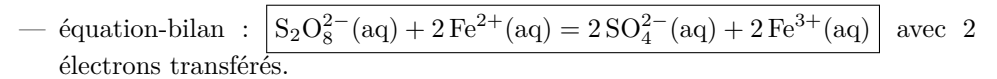
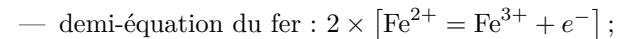
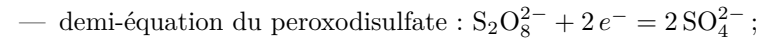
Exercice 3. Réaction d'oxydoréduction

$$1. [\text{K}^+]_i = \frac{2cV}{2V} = c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = [\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{cV}{2V} = c/2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. On identifie les couples potentiellement impliqués (en excluant l'eau car sinon les solutions ne seraient pas stables), par ordre décroissant de potentiel redox standard (espèces présentes initialement soulignées) : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$, Fe^{2+}/Fe , K^+/K .

Une réaction favorisée thermodynamiquement implique un oxydant d'un couple de potentiel standard E_1° et un réducteur d'un couple de potentiel standard E_2° plus faible. Il n'y en a qu'une ici : celle entre les ions peroxodisulfate et les ions fer (II) :



$$3. K^\circ = 10^{2 \times \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{e_0(T)}} = 2,15 \times 10^{41} : \text{ la réaction peut être considérée comme totale.}$$

4. Le réactif limitant est Fe^{2+} donc l'avancement volumique final vaut $x_{eq} \approx c/4 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a alors $[\text{Fe}^{3+}]_{eq} = 2x_{eq} = c/2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{eq} = c/2 - x_{eq} = c/4 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = c/2 + 2x_{eq} = c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

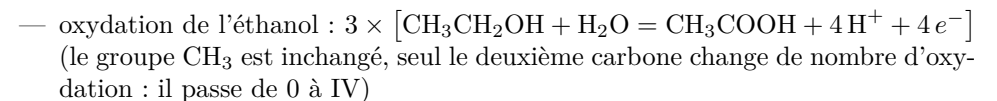
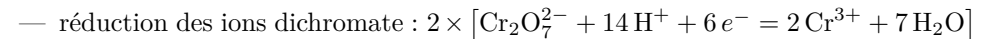
Pour le réactif limitant, on utilise l'expression de $K^\circ = Q_{eq} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{eq}^2 \times [\text{Fe}^{3+}]_{eq}^2}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{eq} [\text{Fe}^{2+}]_{eq}^2 C^\circ}$

donc $[\text{Fe}^{2+}]_{eq} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{eq} \times [\text{Fe}^{3+}]_{eq}}{\sqrt{K^\circ [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{eq} C^\circ}} = c \sqrt{\frac{c}{K^\circ C^\circ}} = 1,9 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans un

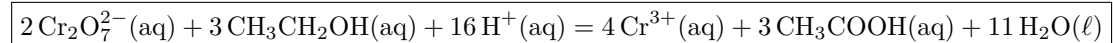
volume $2V = 20 \text{ mL}$ ceci représente $3,9 \times 10^{-24} \text{ mol}$ soit **2 molécules** !

Exercice 4. Ethylo test

1. Les demi-équations sont :



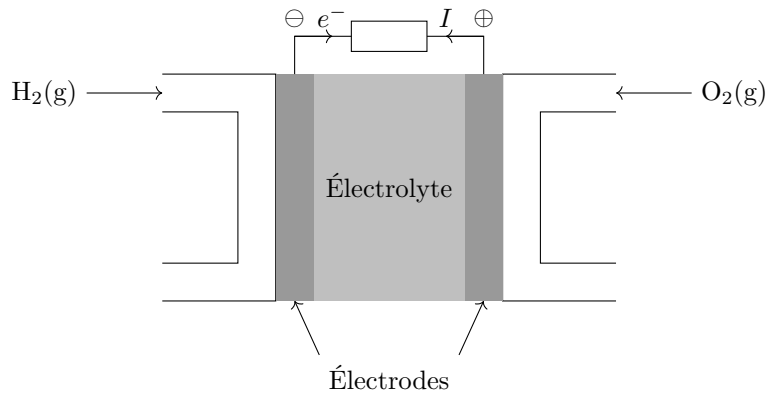
L'équation-bilan est obtenue par combinaison linéaire :



$$2. K^\circ = 10^{12 \times \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{e_0(T)}} = 10^{228} . \text{ La réaction peut être considérée comme totale.}$$

3. Au seuil limite, un litre d'air contient une masse $m = 0,50 \text{ g}/2100 = 2,4 \times 10^{-4} \text{ g}$ d'éthanol. Connaissant sa masse molaire $M = 2M_C + 6M_H + M_O = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ceci représente une quantité de matière $n = m/M = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol}$.
4. D'après la stœchiométrie de la réaction, la quantité d'ions dichromate nécessaire à faire réagir tout cet éthanol est $n' = \frac{2}{3}n = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$. La masse molaire du dichromate de potassium valant $M' = 2M_K + 2M_{Cr} + 7M_O = 294,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la masse nécessaire est $m' = n'M' = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g}$.

Exercice 5. Pile à combustible



- H_2 est un réducteur qui est oxydé en cédant des électrons. L'électrode associée est l'anode, soit le pôle $\ominus$ de la pile.
 O_2 est un oxydant qui est réduit en captant des électrons. L'électrode associée est la cathode, soit le pôle $\oplus$ de la pile.
- À l'anode : $H_2(g) = 2H^+(aq) + 2e^-$; à la cathode : $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- = 2H_2O(\ell)$.
 Équation-bilan : $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(\ell)$.
- La f.e.m. d'une cellule élémentaire est la différence de potentiel redox entre les deux électrodes.

À la cathode, $E_{\oplus} = E_{O_2(g)/H_2O(\ell)}^{\circ}(T) + \frac{e_o(T)}{4} \log \left(\frac{a(O_2)a(H^+)^4}{a(H_2O)^2} \right) = E_{O_2(g)/H_2O(\ell)}^{\circ} + \frac{e_o}{4} \log(x(O_2)) + e_o \log(a(H^+))$ avec $x(O_2)$ la fraction molaire de O_2 dans l'air injecté.

À l'anode, $E_{\ominus} = E_{H^+(aq)/H_2(g)}^{\circ}(T) + \frac{e_o(T)}{2} \log \left(\frac{a(H^+)^2}{a(H_2)} \right) = E_{H^+(aq)/H_2(g)}^{\circ} + e_o \log(a(H^+))$ car le dihydrogène est dans son état standard ($p = p^{\circ}$).

Ainsi, la f.e.m. de la pile est :

$$e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E_{O_2(g)/H_2O(\ell)}^{\circ} - E_{H^+(aq)/H_2(g)}^{\circ} + \frac{e_o}{4} \log(x(O_2)) = 1,17 \text{ V}.$$

Pour obtenir une tension $U = 150 \text{ V}$, il faut placer $\frac{150}{1,17} = 128$ cellules en série.

4. Pour développer une puissance $\mathcal{P} = 30 \text{ kW}$ le courant délivré doit avoir une intensité $I = \mathcal{P}/U = 200 \text{ A}$. La charge que la pile doit faire circuler est $Q = I\Delta t = 4,32 \times 10^6 \text{ C}$, ce qui correspond à une quantité $n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}} = 44,8 \text{ mol}$.

Chaque molécule de H_2 cède 2 électrons, donc $n(H_2) = \frac{n(e^-)}{2} = 22,4 \text{ mol}$.

À la pression $P = 350 \text{ bar} = 3,50 \times 10^7 \text{ Pa}$ et à la température $T = 288 \text{ K}$, cela représente un volume $V(H_2) = \frac{n(H_2)RT}{P} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ soit seulement 1,53 L.