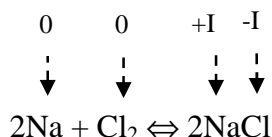


Corrigé de la série 3

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

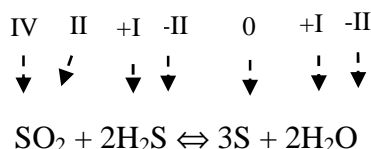
a-



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

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

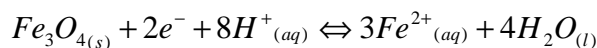
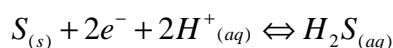
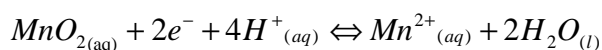
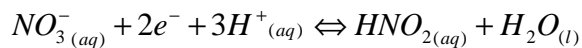
b-



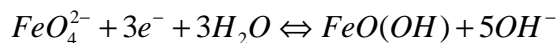
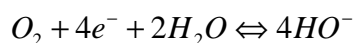
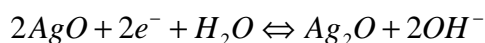
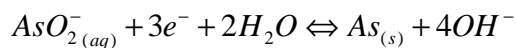
S dans le SO₂ passe de +IV à 0, donc accepte 4 électrons : SO₂ est l'oxydant.

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

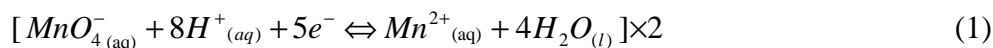
2- Milieu acide :



3- Milieu basique :



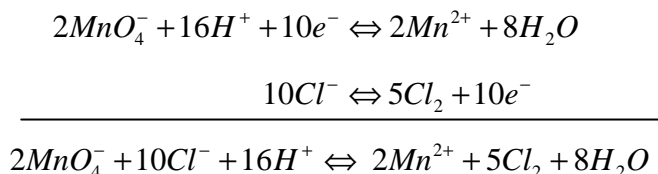
4-a- Les demi-équations des couples MnO₄⁻/Mn²⁺ et Cl₂/Cl⁻ sont :





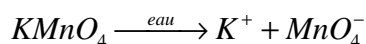
b- Equation bilan de la transformation

Pour avoir le même nombre d'électrons échangés il faut multiplier les coefficients stoechiométriques de l'équation (1) par 2 et de l'équation (2) par 5.



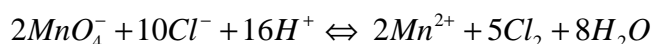
c- Volume de dichlore Cl_2

Mise en solution :



$$n(KMnO_4) = n(MnO_4^{-})$$

Soit n_0 le nombre de mole de MnO_4^{-} . On a $n_0 = \frac{m}{M_{KMnO_4}} = \frac{10}{158} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$



Etat final $n_0 - 2x \quad n_1 - 10x \quad \text{excès} \quad 2x \quad 5x$

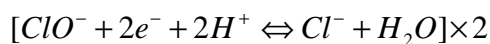
Si tout MnO_4^{-} est consommé pour produire un maximum de dichlore, on aura $n_0 - 2x = 0$

$$\Rightarrow x = \frac{n_0}{2} = \frac{6,3 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Il se formera $n_{Cl_2} = 5x = 5 \times 3,15 \cdot 10^{-2} = 1,575 \cdot 10^{-1} \text{ mol.}$

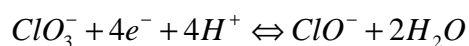
Le volume de dichlore est $V_m = \frac{V_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} \Rightarrow V_{Cl_2} = V_m \times n_{Cl_2} = 25 \times 1,575 \cdot 10^{-1} = 3,94 \text{ L.}$

5-a-Demi-équations d'oxydoréduction :



↑

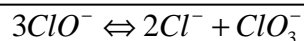
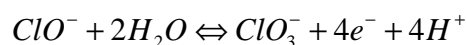
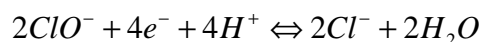
oxydant



↑

réducteur

b- Réaction de dismutation :

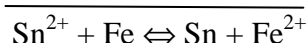


6-a- On a $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) > E^\circ(Fe^{2+}/Fe) \Rightarrow$ le couple Sn^{2+}/Sn donne lieu à la réaction de réduction (cathode ou pôle positif), tandis que le couple Fe^{2+}/Fe donne lieu à la réaction d'oxydation (anode ou pôle négatif).

b- Les demi-réactions :

Réduction : $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ **cathode ou pôle positif**

Oxydation : $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ **anode pôle négatif**



c- D'après la réaction bilan, une mole de Fe réagit avec une mole de Sn^{2+} .

La masse du fer a diminué de 28mg ; nous allons calculer le nombre de mole de Fe correspondant à cette masse :

$$\text{On a } n_{Fe} = \frac{m}{M_{Fe}} = \frac{0,028}{55,845} = 5,014 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Calculons le nombre de mole initial de Fe^{2+} : $n_{Fe^{2+} \text{ init}} = 0,05 \times 0,1 = 0,005 \text{ mol.}$

Le nombre de mole de Fe^{2+} à l'équilibre est : $n_{Fe^{2+} \text{ final}} = 0,005 + 5,014 \cdot 10^{-4} = 0,0055 \text{ mol.}$

La concentration finale de Fe^{2+} est : $[Fe^{2+}] = \frac{0,0055}{0,05} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}.$

La concentration finale de Sn^{2+} est : $[Sn^{2+}] = \frac{0,005 - 5,014 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 0,08997 \text{ mol.L}^{-1}.$

7-a- Les réactions correspondantes aux deux couples Ag_2O/Ag et $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ sont :

Réduction : $Ag_2O + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$

Oxydation : $Zn + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

} $E^\circ(Ag_2O/Ag) > E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}/Zn)$

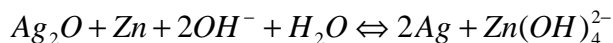
b- La tension à vide correspond à :

$$\Delta E^\circ = E^\circ(Ag_2O/Ag) - E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}/Zn) = 0,34 - (-1,20) = 1,54 \text{ V}$$

c- Pour calculer la masse du zinc, il faudrait calculer le nombre de mole d'oxyde d'argent à

$$\text{disposition : } n_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{1,85}{231,74} = 0,00798 \text{ mol.}$$

D'après l'équation bilan, on a 1 mole de Ag_2O réagit avec une mole de Zn :



$$n_{\text{Zn}} = n_{\text{Ag}_2\text{O}} = 0,00798 \text{ mol.}$$

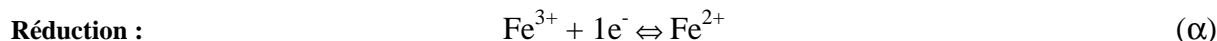
La masse de Zn consommée est : $m_{\text{Zn}} = 0,00798 \times 65,409 = 0,522 \text{ g.}$

8-a- On a $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$ pour une réaction $a\text{Ox} + n\text{e}^- \Leftrightarrow b\text{Red}$

$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \Rightarrow$ l'électrode $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ est la cathode (pôle positif) ;

l'électrode Cu/Cu^{2+} joue le rôle de l'anode (pôle négatif).

$E_c = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$; $E_a = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$; E_c et E_a sont les potentiels normaux de la cathode et de l'anode.



$$E_c = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = 0,77 + \frac{0,06}{1} \log \frac{0,4}{0,4} = 0,77 \text{ V}$$



$$E_a = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}].$$

$$E_a = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \log [0,1] = 0,31 \text{ V.}$$

b- Le schéma est le même que celui du cours.

Calcul de la force électromotrice f.e.m :

$$\text{f.e.m} = E_c - E_a = 0,77 - 0,31 = 0,46 \text{ V.}$$

c- A la cathode, on a la réaction de réduction : voir (α).

A l'anode, on a la réaction d'oxydation : voir (β).



$$\text{f.e.m.} = E_c - E_a = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]}$$

A l'équilibre, $\Delta G = 0 \Rightarrow \text{f.e.m} = 0 \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{2\Delta E^\circ}{0,06}} = 10^{14,33} = 2,15 \cdot 10^{14}$.

d- On a :

$$E_a = 0,32 = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Rightarrow -0,02 = 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 0,215M.$$