

Corrigé N° 13 — Semaine du 9 décembre 2024
Acide/Base, Oxydo/réduction, piles

1. Vrai ou faux ?

- | Vrai | Faux |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
- a. Si je dissous un acide fort dans de l'eau, et que sa concentration initiale C_a est plus grande que $10^{-6} M$, alors le pH de la solution est simplement trouvé en disant que c'est $pH = -\log C_a$. *Vrai : c'est correct tant que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.*
- b. Une solution tampon est une solution dont le pH varie beaucoup dès qu'on ajoute une petite quantité d'acide ou de base dedans. *Faux : c'est exactement le contraire.*
- c. Dans une réaction redox, il y a un échange d'électrons. *Vrai : c'est la définition d'une telle réaction.*
- d. Une réaction redox spontanée se produit entre Fe^{3+} et $Zn(s)$. (Données : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$; $E^0(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0.76V$) *Vrai : D'après les potentiels standard des couples, l'oxydant le plus fort est Fe^{3+} et le réducteur le plus fort est $Zn(s)$. Une réaction redox spontanée est donc possible.*
- e. Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un $\Delta G_r > 0$. *Faux : Pour produire de l'électricité, la réaction chimique qui actionne la pile doit avoir un $\Delta G_r < 0$, qui est le critère thermodynamique d'une réaction spontanée. C'est la force électro-motrice qui doit être positive.*
- f. Dans une cellule électrolytique, il est possible de provoquer une réaction redox en appliquant un courant électrique en provenance d'une source externe au système. *Vrai : c'est le principe de l'électrolyse.*
- g. Le potentiel standard de référence du couple H^+/H_2 à pression standard est par définition égal à zéro. *Vrai : c'est la définition.*

Vrai Faux

- h. La force électromotrice d'une pile, calculée à partir des potentiels standards est en fait la tension que l'on peut attendre de cette pile avec des concentrations de réactifs de 1mol/l, qui va ensuite diminuer par consommation des réactifs *Vrai : en effet, tout est calculé pour des conditions standards et une concentration de réactifs de 1mol/l, mais en fait on va consommer les réactifs (et leur concentration initiale n'est pas forcément 1 non plus).*
- i. Le nombre d'oxydation de l'atome de Ruthénium dans le composé $CaRuO_3$ est +3.*Faux : l'oxygène est à -2, donc cela fait -6 au total. Le Ca est à +2, donc finalement Ru est +4.*

2. Pour s'entraîner aux calculs de pH

Calculez le pH des solutions aqueuses suivantes en utilisant les simplifications adéquates si possible. Dites aussi si c'est un acide ou une base. Les hypothèses de calculs devront être vérifiées. On donne : $pK_a(CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-) = 4.88$;
 $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.7$;

- a. $NaOH$ à 10^{-2} mol/L

L'hydroxyde de sodium est totalement dissocié en milieu aqueux pour donner Na^+ et OH^- . OH^- constitue la base la plus forte qui existe dans l'eau ; on a donc une solution de base forte concentrée. On utilise la relation simplifiée en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau peuvent être négligés, ce qui correspond à un pH de solution > 7.5 . $pH = 14 + \log c$ avec $c = 0.01\text{mol/L}$ donc $pH = 14 + \log 0.01 = 14 - 2 = 12$. Le pH de la solution est bien supérieur à 7.5, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

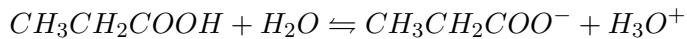
- b. HNO_3 à 10^{-2} mol/L

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort dans l'eau. Il se dissocie totalement dans l'eau selon : $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$. Dans ce cas, la concentration en H_3O^+ est de $c = 10^{-2}\text{mol/L}$, on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution d'acide fort, en faisant l'hypothèse que les protons proviennent majoritairement de la dissociation de l'acide, en négligeant ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui correspond à un pH < 6.5 : $pH = -\log c = -\log(10^{-2}) = 2$. Le pH est 2 ce qui est inférieur à 6.5, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

- c. CH_3CH_2COOH à 10^{-1} mol/L

L'acide propanoïque CH_3CH_2COOH possède un $K_a = 1.3 \cdot 10^{-5}$, donc

c'est un acide faible dans l'eau.



Sa concentration est élevée ($c = 0.1\text{mol/L}$), on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution acide faible, en faisant l'hypothèse que les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de la dissociation de l'acide ($[HA]_0 > 100K_a$) : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[CH_3CH_2COOH]_0) = \frac{1}{2}(4.88 - \log 0.1) = 2.94$. Vérification : A l'équilibre, si initialement j'ai mis 0.1 mol/L de CH_3CH_2COOH , on aura $(0.1-x)$ mol/L de CH_3CH_2COOH , x mol/L de $CH_3CH_2COO^-$ et x mol/L de H_3O^+ , donc $K_a = \frac{x^2}{0.1-x} = 10^{-4.7} = 1.310^{-5}$. On résout cette équation pour trouver x : $x^2 + 1.3.10^{-5}.x - 1.3.10^{-6} = 0$, la solution est :

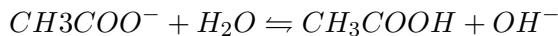
$$x = \frac{(-1.3.10^{-5}) \pm \sqrt{(1.3.10^{-5})^2 + 4(1.3.10^{-6})}}{2} =$$

$$x = -\frac{1.3.10^{-5} \pm 2.28.10^{-3}}{2}$$

On choisit la racine positive, et on trouve $x = 1.14.10^{-3}\text{mol/L}$. Donc $pH = -\log(1.4.10^{-3}) = 2.94$. Donc ça marche, et on voit que le terme en K_a^2 est tout petit devant l'autre sous la racine.

- d. CH_3COONa à 10^{-1} mol/L

L'acétate de sodium CH_3COONa est dissocié dans l'eau en Na^+ et CH_3COO^- . Les ions Na^+ sont indifférents du point de vue acidobasique. Le pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^- vaut 4.7. L'acétate est une base faible dans l'eau.



La concentration de la base faible est élevée ($c = 0.1\text{ mol/L}$), on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution base faible, en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables et que l'acétate est faiblement protoné ($[B]_0 > 100K_b$) : $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log[CH_3COO^-]_0) = \frac{1}{2}(14 + 4.7 + \log 0.1) = 8.85$. Vérification : voir exercice précédent.

- e. HNO_3 à 5.10^{-7} mol/L

Dans ce cas, la concentration de l'autoprotolyse de l'eau contribue fortement à la concentration totale en H^+ et ne peut pas être négligée. Soit x la concentration totale de $[H^+]$.



On aura donc une contribution de $[H^+]$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

$Ke = [H^+][OH^-]/1M^{-2} = 10^{-14}$, et $[OH^-] = Ke/[H^+]$ Avec $[NO_3^-] = c_a$ (dissociation complète $[H^+] = [NO_3^-] = c_a$) la concentration totale de $x = [H^+] = [OH^-] + c_a$ donc

$$x^2 \cdot 1M^{-2} - 5.0 \cdot 10^{-7} 1M^{-1}x - 10^{-14} = 0$$

On trouve : $x = \frac{(5.10^{-7}) \pm \sqrt{(5.10^{-7})^2 + 4.10^{-14}}}{2}$ et seulement une valeur positive est permise, donc : $x = 5.19 \cdot 10^{-7} M = [H^+]$, finalement $pH = -\log(5.19 \cdot 10^{-7}) = 6.28$

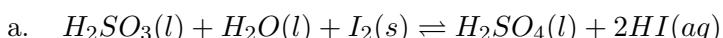
3. Degré d'oxydation

Donner les nombres d'oxydation pour tous les atomes des composés suivants :

+I +VII -II	0	+II +VI -II	+I +V -II
KMnO ₄	Cl ₂	MgSO ₄	NaNO ₃
+I -I	+III -I	+III -II	+III -II
HCl	BF ₃	Al ₂ O ₃	NO ⁺

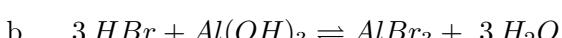
4. Réactions redox et acide base

Déterminez si les réactions suivantes sont des réactions acidobasiques ou d'oxydoréduction. Puis, équilibrerez ces réactions, (en utilisant le degré d'oxydation dans le cas redox), et indiquez les couples acide/base ou redox mis en jeu : Note : pour les couples, le plus sur est de vérifier sur le formulaire que les couples sont bien ceux qui sont donnés dans le formulaire, en cas de doute.



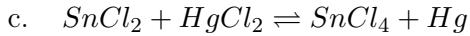
Oxydant : $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$, I est réduit et passe de 0 à -1. Couple : I_2/I^-

Réducteur : $SO_3^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2e^-$, S est oxydé et passe de +4 à +6. Couple SO_4^{2-}/H_2SO_3



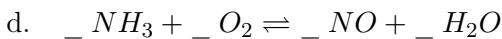
Réaction acide base, et il faut voir que $AlBr_3$ en solution donne Al^{3+} et Br^- .

A1/B1 : HBr/Br^- et B2/A2 : OH^-/H_2O



Oxydant : $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$, Hg est réduit et passe de +2 à 0. Couple Hg^{2+}/Hg

Réducteur : $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$, Sn est oxydé et passe de +2 à +4. Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$



Oxydant : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, O est réduit et passe de 0 à -2. Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Réducteur : $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + 5e^-$, N est oxydé et passe de -3 à +2. Couple NO/NH_3

On équilibre la deuxième demi-réaction pour s'occuper des O :

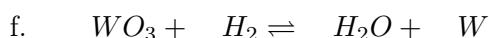


On multiplie la première par 5 et la deuxième par 4 pour équilibrer le nombre d'électrons de chaque coté, et on remplace $20\text{H}^+ + 10\text{O}^{2-}$ par $2\text{H}_2\text{O}$, pour obtenir :



Réaction acide base, et il faut voir que NaCN en solution donne Na^+ et CN^- .

A1/B1 : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et B2/A2 : CN^-/HCN .



Oxydant : $\text{WO}_3 + 6e^- \rightleftharpoons \text{W}$, W est réduit et passe de +6 à 0. Couple WO_3/W

Réducteur : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$, H est oxydé et passe de 0 à +1. Couple H^+/H_2

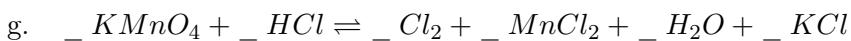
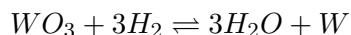
On équilibre la première demi-réaction pour s'occuper des O :



On multiplie la deuxième par 3 pour avoir le même nombre d'électrons de chaque coté :



et on a finalement :



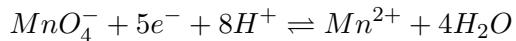
Ici c'est un peu plus difficile, on voit que :

Oxydant : $MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$, Mn est réduit et passe de +7 à +2.

Couple MnO_4^- / Mn^{2+}

Réducteur : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$, Cl est oxydé et passe de -1 à 0. Couple Cl_2 / Cl^-

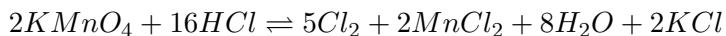
Il faut ensuite équilibrer les demi-réactions :



et, pour l'autre, rien à faire, c'est tout bon : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$. Il faut donc multiplier la première par 2, et la seconde par 5 pour avoir la même quantité d'électrons de chaque côté :



et on a finalement :



5. Potentiels standards et possibilité des réactions

- Le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) est un oxydant fort, particulièrement dans un milieu acide. Quel métal/métaux suivant(s) peut/peuvent être dissous au moyen de cet agent oxydant dans des conditions standard, parmi Ag (s), Au (s) et Cu (s) ? Pour vous aider, regardez les valeurs des potentiels standards dans le formulaire ou dans le cours.
On voit dans le formulaire que pour le dichromate de potassium, on forme des ions chromate, couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$, qui a un potentiel $E^0 = 1.33V$. On pourra donc dissoudre l'argent $E^0(Ag^+/Ag) = 0.8V$, et le cuivre $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$, et $E^0(Cu^+/Cu) = 0.52V$, mais pas l'or, qui a un potentiel $E^0(Au^+/Au) = 1.69V$ et $E^0(Au^{3+}/Au) = 1.50V$.
- Parmi les réactions suivantes, laquelle est possible ?
 - $Ca(s) + Ni^{2+}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + Ni(aq)$
 - $Sn^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + Sn(s)$
 - $Cu^+(aq) + Fe^{3+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$

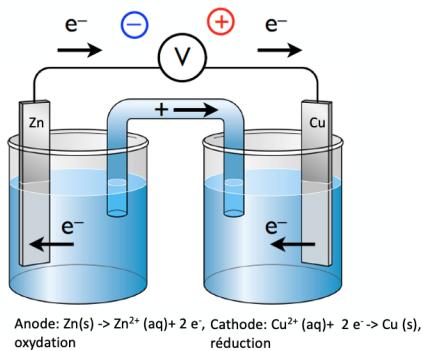
On voit que seulement la réaction 1 est possible, car il faut que le ΔE^0 de la pile soit positif pour que la réaction ait lieu.

6. Une pile à quelques Volts...

On considère une pile formée par des couples redox (Zn^{2+}/Zn) et (Cu^{2+}/Cu), et on aimerait calculer sa force électromotrice.

- a. Faites le schéma de disposition de cette pile en montrant où est l'anode et la cathode, où se produit quelle demi-réaction et le chemin des électrons.

On trouve dans la table que : $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$ et $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$, Zn sera le réducteur et donc la réaction qui aura lieu spontanément sera : $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$. Il s'agit de la pile Daniell vue en cours.



- b. Quelle est la f.e.m. de cette pile si les concentrations de Zn^{2+} et Cu^{2+} sont égales respectivement à $1M$, à $25^\circ C$?

On est dans les conditions où la fem est maximale, les solutions ont les mêmes concentrations molaires.

$$\Delta E^0 = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 1.1V$$

- c. Quelle est la f.e.m. de cette pile si les concentrations de Zn^{2+} et Cu^{2+} sont égales respectivement à $0.1M$ et $10^{-9}M$, à $25^\circ C$?

$$\Delta E_{pile} = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = \Delta E^0 - 0.0128V \ln Q$$

On sait aussi que :

$$\Delta E^0 = 1.1V$$

et que le quotient réactionnel au moment considéré est donné par :

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{(10^{-1})}{10^{-9}} = 10^8$$

Donc

$$\Delta E_{pile} = 1.1 - 0.0128 \ln 10^8 = 0.864 V$$

Le voltage de la pile est donc plus faible que celui de la pile idéale.

7. Dépôt de Nickel par électrolyse, à faire si on a déjà fait cela en cours

On voudrait faire un dépôt de Nickel sur un petit pied de table (pour faire un pied nickelé, voir sur internet l'allusion pour ceux qui sont nés après 1908 :-)). Pour cela, on utilise un courant de $15.0A$ pour faire un dépôt électrolytique de nickel dans une solution aqueuse de $NiSO_4$. Ni et H_2 se forment simultanément à la cathode. Le rendement en courant par rapport à la formation de Ni est 60%. Et donc celui de la formation de dihydrogène est de 40%.

- a. Combien de grammes de Nickel se déposent sur la cathode en 1 heure ?
 La réaction est $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$, donc $z = 2$ Si on fait passer un courant de $15.0 A$ durant 1h, la quantité de courant est : $q = I \cdot t = 15.0A \cdot 3600s/h = 54000 C$. (note, $1C = 1A.s$) La relation entre la quantité de courant et le nombre d'électrons est donnée par la constante de Faraday qui correspond à la charge (en Coulomb) d'une mole d'électrons : $F = 96485 C/mol$. On aura donc :

$$n(Ni) = \eta \cdot \frac{I \cdot t}{zF} = 0.6 \cdot \frac{15 \cdot 3600}{2 \cdot 96485} = 0.168 mol$$

En termes de masse : $m = n \cdot M = 0.168 mol \cdot 58.7 g/mol = 9.86 g$.

- b. Quel est le volume de H_2 (mesuré à $25^\circ C$) formé en une heure ?
 Nombre de moles de H_2 dégagées : $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$, donc $n(H_2) = (1 - \eta) \cdot \frac{I \cdot t}{zF} = 0.112 mol$. Aux conditions normales, à $273K$, le volume d'une mole de gaz parfait est de 22.4 litres, donc $V(H_2) = 22.4 * 0.0112 = 2.5$ Litres. A $298K$, le volume est donc donné par : $V(H_2) = V(H_2 273K) * (298/273) = 2.73$ Litres.
- c. Quelle est l'épaisseur du dépôt de Nickel si la cathode représente une surface de $32 cm^2$? (masse volumique du Ni métallique $\rho = 8.9 g/cm^3$).
 Volume du dépôt :

$$V_{Ni} = \frac{m}{\rho} = \frac{9.86 \cdot 10^{-3}}{8.9} = 1.1 \cdot 10^{-6} m^3$$

L'épaisseur du dépôt de Nickel est donc $ep = V_{Ni}/A = 3.44 \cdot 10^{-4} = 344 \mu m$