## Ex SA4 :

1) $n_o$ de Mn dans : • $n_o(Mn) = 0$

$Mn_2O_3$ : $2n_o(Mn) + 3n_o(O) = 0$ $\quad 2n_o(Mn) + 3(-II) = 0$ $\quad n_o(Mn) = +III$

$Mn(OH)_2$ : $n_o(Mn) + 2(-II + I) = 0$ $\quad n_o(Mn) = +II$

$MnO_4^-$ : $n_o(Mn) + 4(-II) = -I$ $\quad n_o(Mn) = +VII$

$MnO_2$ : $n_o(Mn) + 2(-II) = 0$ $\quad n_o(Mn) = +IV$

$Mn^{2+}$ : $n_o(Mn) = +II$

$Mn_3O_4$ : $3n_o(Mn) + 4n_o(-II) = 0$ $\quad n_o(Mn) = +\frac{8}{3}$

2) $\underline{MnO_4^-} / MnO_{2(s)}$ $\quad \times 2 \; MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$

$MnO_2 / \underline{Mn^{2+}}$ $\quad \times 3 \; MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$

$$\boxed{2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2 + 4H^+}$$

3) $\underline{MnO_4^-} / MnO_{2(s)}$ $\quad \times 4 \; MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$

$O_2 / \underline{H_2O}$ $\quad \times 3 \; O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$

$$4MnO_4^- + 6H_2O + 16H^+ \rightleftharpoons 4MnO_2 + 8H_2O + 3O_2 + 12H^+$$

d'où $\boxed{4MnO_4^- + 4H^+ \rightleftharpoons 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O}$

⚠ $H^+$ n'existe pas en solution, il faut rajouter 1 molécule d'eau

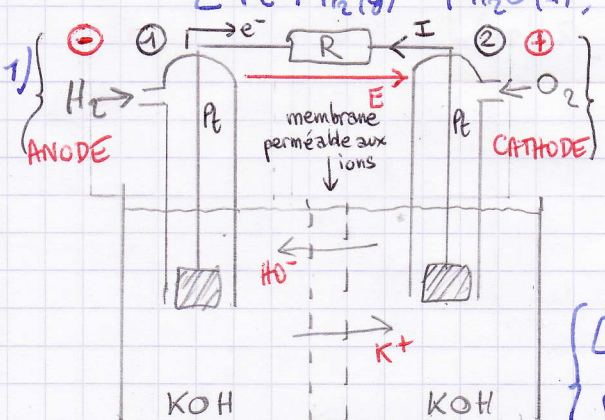
$\rightarrow$ 1) $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2 + 4H_3O^+$

2) $4MnO_4^- + 4H_3O^+ \rightleftharpoons 4MnO_2 + 3O_2 + 6H_2O$

## Ex SA4_8 : pile à combustible

$[Pt \,/\, H_{2(g)} \,|\, H_2O(l), KOH \,|\, O_{2(g)} \,|\, Pt]$

1)




Couple $H^+/H_2$ $\quad 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

à 25°C

$$E_{\oplus} = \cancel{E^\circ_{H^+/H_2}} + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P(H_2)}$$

$$\begin{cases} [H^+] = [H_3O^+] = \dfrac{K}{[HO^-]} = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1} \\ P(H_2) = 1 \text{ bar} \end{cases}$$

$\hookrightarrow \boxed{pH = 14}$

$$\boxed{E_{\ominus} = -0{,}06\,pH = -0{,}84\,V}$$

Couple $O_2/H_2O$ $\quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

$$E_{\oplus} = E^\circ_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}06}{4}\log\frac{P(O_2)[H^+]^4}{1}$$

avec $P(O_2) = 1$ Bar

$\hookrightarrow E_{\oplus} = 1{,}23 - 0{,}06\,pH$ avec $pH = 14$

$$\boxed{E_{\oplus} = 0{,}39\,V}$$

Cl : $E_1 = E_{\ominus}$ ANODE

$E_2 = E_{\oplus}$ CATHODE $> E_1$

1.) d) dans la solut° de potasse
→ les cations $K^+$ vont à la cathode
→ les anions $HO^-$ vont à l'anode
pour compenser respectivement l'apport / le déficit d'électrons
cl : Conduction ionique

2.b) fem de la pile

$$E = E_{\oplus} - E_{\ominus} = 1{,}23 - 0{,}06\,pH - (-0{,}06\,pH)$$

$$\boxed{E = 1{,}23\,V}$$

2.a) $-2HO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$

$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$ 1/2 équat° red/oxo pour le couple $H^+/H_2$ en milieu basique.

Couple $O_2/H_2O$ en milieu basique $\quad 4HO^- + O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O + 4HO^-$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4HO^-$

Equation bilan de la pile qui débite

oxydation à l'anode $\quad H_2 + 2HO^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 2e^-$ (1) x 2

réduction à la cathode $\quad O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4HO^-$ (2)

$$2H_2 + 4HO^- + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2O + 4HO^-$$

$$\boxed{2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O}$$

2c) Puissance de la pile $\quad P = u.i = E.I \rightarrow I = \frac{P}{E} = 8\,130\,A$

Comme $I = i = \frac{Q}{t}$

$$Q = I.t = 8\,130 \cdot \underbrace{3\,600}_{1h} = 2{,}93.10^7\,C$$

$$\boxed{N(e^-) = \frac{Q}{e} = 1{,}83.10^{26} \text{ électrons}}$$

$$\begin{cases} \text{d'après (1) : } N(H_2) = \dfrac{N(e^-)}{2} = 9{,}15 \cdot 10^{25} \text{ molécules de } H_2 \\ \text{d'après (2) : } N(O_2) = \dfrac{N(e^-)}{4} = 4{,}57 \cdot 10^{25} \text{ molécules de } O_2 \end{cases}$$

$\hookrightarrow$ $\boxed{n(H_2) = \dfrac{N(H_2)}{\mathcal{N}_A} = 152 \text{ mol}}$ $\boxed{n(O_2) = \dfrac{N(O_2)}{\mathcal{N}_A} = 76 \text{ mol}}$

Cl : en 1h, la masse nécessaire à l'activité de la pile : $\boxed{\begin{array}{l} m(H_2) = n(H_2) \cdot M(H_2) = 0{,}3 \text{ kg} \\ m(O_2) = n(O_2) \cdot M(O_2) = 2{,}4 \text{ kg} \end{array}}$