

CORRECTION TD D'OXYDOREDUCTION

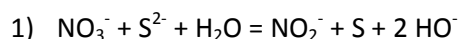
Exercice 1

La méthode est toujours la même, celle vue en cours

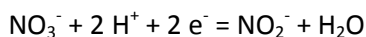
- 1) $\text{ClO}_4^- + 4 \text{I}^- + 4 \text{H}^+ = \text{Cl}^- + 4 \text{HIO}$
 $\text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X1})$
 $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad (\text{X4})$
- 2) $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{HAsO}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X1})$
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad (\text{X1})$
- 3) $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{CH}_3\text{OH} + 16 \text{H}^+ = 4 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{HCOOH} + 11 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X2})$
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \quad (\text{X3})$
- 4) $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X1})$
 $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad (\text{X1})$
- 5) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}^+ = 2 \text{SbO}^+ + 2 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{SbO}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X1})$
 $\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad (\text{X2})$
- 6) $2 \text{IO}_3^- + 10 \text{I}^- + 12 \text{H}^+ = 6 \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- = \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X1})$
 $2 \text{I}^- = \text{I}_2 + 2 \text{e}^- \quad (\text{X5})$
- 7) $3 \text{NO}_3^- + 8 \text{Al} + 27 \text{H}^+ = 3 \text{NH}_3 + 8 \text{Al}^{3+} + 9 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NO}_3^- + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X3})$
 $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \quad (\text{X8})$
- 8) $3 \text{F}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{F}^- + \text{O}_3 + 6 \text{H}^+$
 $\text{F}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{F}^- \quad (\text{X3})$
 $3 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \quad (\text{X1})$

Exercice 2

En milieu basique, la méthode est la même qu'en milieu acide, mais on rajoute une étape :

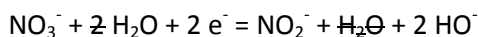


On équilibre les demi-équations en milieu acide

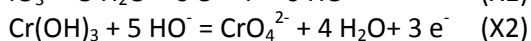
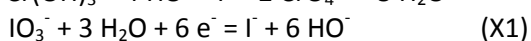
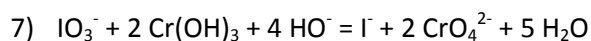
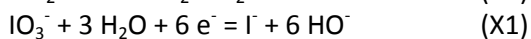
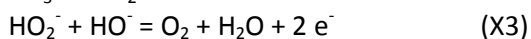
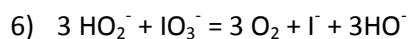
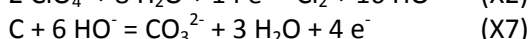
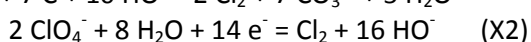
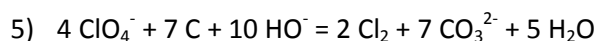
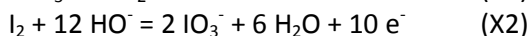
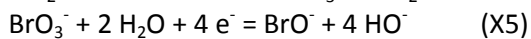
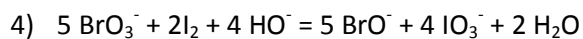
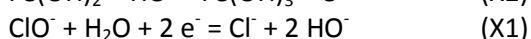
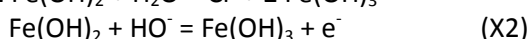
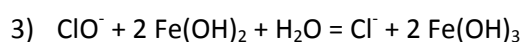
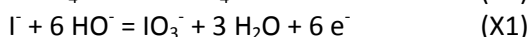
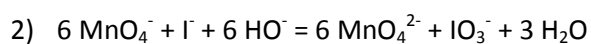
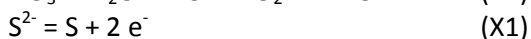
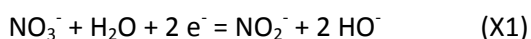


On ajoute autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+ des deux côtés de l'équation

On regroupe HO^- et H^+ sous forme de H_2O



On simplifie



Exercice 3

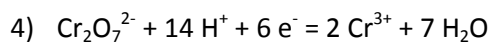
Dans cet exercice on utilise la formule de Nernst : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}$

On supposera que dans les conditions des expériences, $\frac{R.T}{n.F} \cdot \ln 10 = 0,06$:

$$1) \text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}_{(s)} \quad E = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \cdot \log[\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \cdot \log 0,1 = 0,74 \text{ V.}$$

$$2) \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}_{(s)} \quad E = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,06}{2} \cdot \log 0,01 = -0,50 \text{ V.}$$

$$3) \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad E = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \cdot \log \frac{0,5}{0,1} = 0,81 \text{ V.}$$



$$E = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,06}{6} \cdot \log \frac{10^{-2} \cdot (10^{-2})^{14}}{0,2^2} = 1,04 \text{ V.}$$

$$5) \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^- \quad E = E^0(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} = 1,36 + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{0,5}{0,02^2} = 1,45 \text{ V.}$$

Exercice 4

Pour calculer les constantes d'équilibre, on utilise la formule du cours : $K^0 = 10^{\frac{n \ln 2 \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$

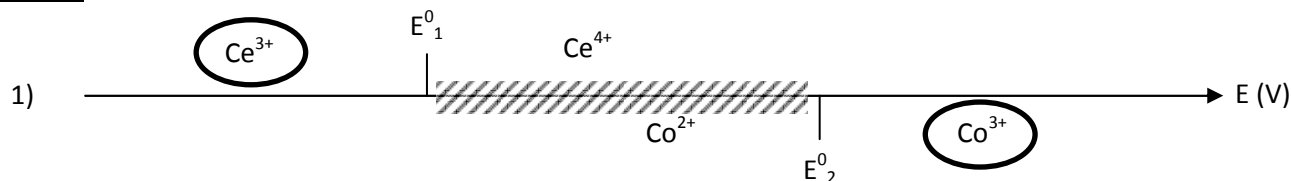
$$a) \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad K^0 = 10^{\frac{2 \cdot (0,56 - 0,54)}{0,06}} = 4,6$$

$$b) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Br}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Br}_2 \quad K^0 = 10^{\frac{6 \cdot (1,33 - 1,09)}{0,06}} = 10^{24}$$

$$c) 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Cl}^- \quad K^0 = 10^{\frac{6 \cdot (1,36 - 1,33)}{0,06}} = 10^3$$

$$d) \text{Zn} + \text{I}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{I}^- \quad K^0 = 10^{\frac{2 \cdot (0,54 + 0,76)}{0,06}} = 10^{43,3}$$

Exercice 5



Il y a coexistence de Co^{2+} et Ce^{4+} : ils ne réagissent donc pas ensemble, puisqu'il existe un domaine de potentiel où ils coexistent. Par contre, Ce^{3+} et Co^{3+} réagissent s'ils sont mis ensemble car il n'y a pas de domaine

commun aux deux espèces : $\text{Ce}^{3+} + \text{Co}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ $K^0 = 10^{\frac{1 \cdot (1,80 - 1,74)}{0,06}} = 10$

2)

a.

	Ce^{3+}	+	Co^{3+}	=	Co^{2+}	+	Ce^{4+}
EI	0,1		0,2		0		0
Equilibre	$0,1 - x$		$0,2 - x$		x		x

$$K^0 = 10 = \frac{x^2}{(0,1 - x) \cdot (0,2 - x)} \quad \text{d'où } x = 9,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où le bilan : $[\text{Ce}^{3+}] = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Co}^{3+}] = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Co}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] = 9,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- b. A l'équilibre : $E = E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$. On peut utiliser n'importe quel couple, on aura la même valeur de E : $E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1,74 + 0,06 \cdot \log \frac{9,20 \cdot 10^{-2}}{0,108} = 1,80 \text{ V}$.

Exercice 6

- 1) Dans la solution, il y a Ag^+ , Ag et AgI , en équilibre. Le potentiel E peut donc être donné par deux couples : $E(\text{AgI}/\text{Ag})$ ou $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.

$$1^{\text{er}} \text{ couple : } \text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^- \quad E(\text{AgI} / \text{Ag}) = E^0(\text{AgI} / \text{Ag}) + 0,06 \cdot \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad (1)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ couple : } \text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag} \quad E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \cdot \log [\text{Ag}^+] \quad (2)$$

Or, d'après l'équilibre de précipitation : $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \quad K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}} \text{ donc } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}}$

(2) équivaut donc à :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \cdot \log \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \cdot pK_s + 0,06 \cdot \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

A l'équilibre (1) = (2) d'où $E^0(\text{AgI} / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \cdot pK_s$. On trouve $E^0(\text{AgI} / \text{Ag}) = -0,118 \text{ V}$.

- 2) Dans la solution, il y a Pb^{2+} , Pb et PbSO_4 en équilibre. Le potentiel E peut donc être donné par deux couples : $E(\text{PbSO}_4/\text{Pb})$ ou $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$.

$$1^{\text{er}} \text{ couple : } \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \quad E(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}) = E^0(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (1)$$

$$2^{\text{ème}} \text{ couple : } \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Pb} \quad E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log [\text{Pb}^{2+}] \quad (2)$$

Or, d'après l'équilibre de précipitation : $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \quad K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \text{ donc :}$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}$$

(2) équivaut donc à :

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) - \frac{0,06}{2} \cdot pK_s + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

A l'équilibre (1) = (2) d'où $E(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}) = E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) - \frac{0,06}{2} \cdot pK_s$. On trouve :

$$E^0(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}) = -0,36 \text{ V}.$$

- 3) On procède exactement de même et on trouve $E^0(\text{FeY}^{2-} / \text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) - \frac{0,06}{2} \cdot \log \beta = -0,87 \text{ V}$.

- 4) On procède de même et on trouve $E^0([\text{HgI}_4]^{2-} / \text{Hg}) = E^0(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) - \frac{0,06}{2} \cdot \log \beta = -0,06 \text{ V}$.

Exercice 7

1) Compartiment de gauche : $\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O}$.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \cdot \log \frac{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]} = 1,08 \text{ V}.$$

Compartiment de droite : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$.

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,77 \text{ V}.$$

Le courant passe des forts potentiels vers les faibles potentiels donc du compartiment de gauche vers le compartiment de droite.

Les électrons vont donc du compartiment de droite vers le compartiment de gauche.

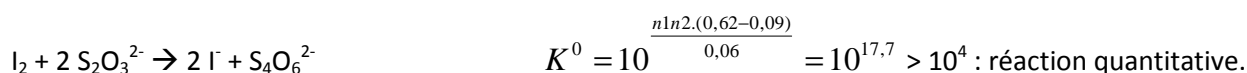
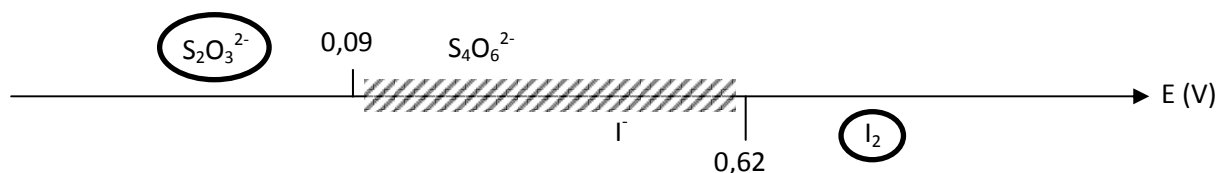
A l'anode on oxyde, donc le compartiment de droite est l'anode (-) et celui de gauche est la cathode (+).

$$E_{\text{em}} = E_1 - E_2 = 0,31 \text{ V}.$$

2) $2 \text{HCrO}_4^- + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 22 \text{H}_2\text{O}$.

3)

a.



b. A chaque V_3 on fait un bilan de matière sur l'équation précédente :

Pour $V_3 = 5,00 \text{ mL}$,

Données en mol	I_2	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	=	2I^-	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
EI	$6,67 \cdot 10^{-2}$		$3,33 \cdot 10^{-4}$		$6,67 \cdot 10^{-4}$		0
Equilibre	$5 \cdot 10^{-2}$		0		$3,4 \cdot 10^{-2}$		$1,67 \cdot 10^{-2}$

$[\text{I}_2] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 3,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on utilise ce couple : $E_2 = 0,67 \text{ V}$ et donc **$f_{\text{em}} = E_1 - E_2 = 0,41 \text{ V}$** .

Pour $V_3 = 20,0 \text{ mL}$,

$$[\text{I}^-] = 6,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2 \cdot [\text{I}_2]$$

$$K^0 = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}{[\text{I}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}}^2} = 10^{17,7}$$

d'où $[\text{I}_2] = 4,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc on trouve $E_2 = 0,47 \text{ V}$ et donc la **$f_{\text{em}} = 0,61 \text{ V}$** .

Pour $V_3 = 30,0 \text{ mL}$,

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On utilise ce couple et donc : $E_2 = 0,14 \text{ V}$ et donc **$f_{\text{em}} = 0,94 \text{ V}$** .

Pour tracer la courbe : le compartiment 2 subit l'équivalent d'un dosage :

E_2 diminue et donc f_{em} augmente puisque $f_{\text{em}} = E_1 - E_2$.

