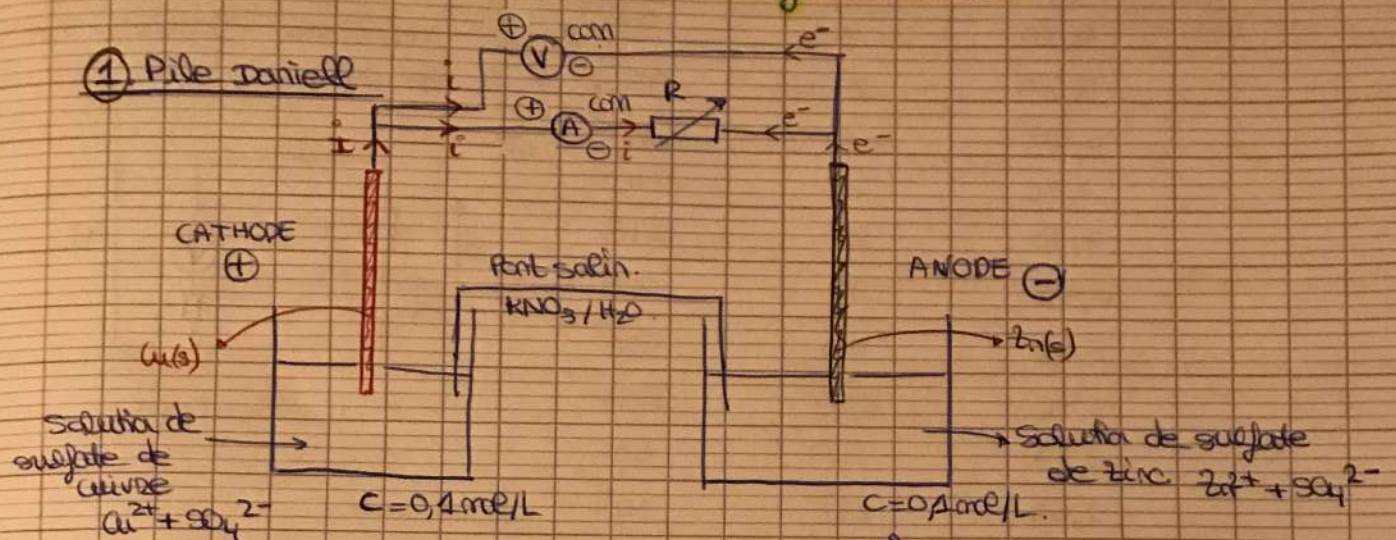
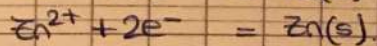
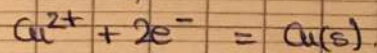


TP 4. Réactions d'oxydoréduction

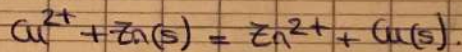


Demi équations:



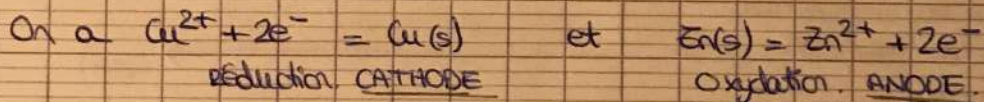
Cu^{2+}	Cu(s)	0,34 V
Zn^{2+}	Zn(s)	-0,76 V

Avec l'échelle de E° on peut savoir le sens de la réaction:



On expérimentalement: On connecte le voltmètre borne (-) com.

En fonction du signe du potentiel, on connaît le sens des électrons.



Eq. de Nernst:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$

$$\log N = \frac{\text{ChN}}{\text{Ln} 10}$$

Comme $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] \rightarrow E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)})$

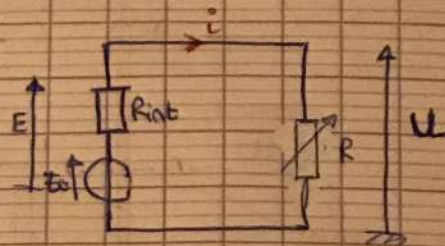
$$f.e.m = E^+ - E^- = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Expérimentalement on a trouvé $f.e.m = 1,08 \text{ V}$

- Tracer la caractéristique: $V = f(I)$

I (mA)	R (Ω)	U (mV)
8,20	1	94,3
8,15	2	99,2
7,99	5	120,8
7,71	10	154,5
7,20	20	215
6,76	30	268
5,40	70	426
3,86	150	607
3,27	200	676
2,67	275	747
2,04	400	824
0,876	1000	949
96,8 μ A	10,000	1059

On varie R pour varier I
modélisation électrique de la pile:



$$E = U = E_0 - R_{int} \cdot i$$

On obtient: $V = f(I)$

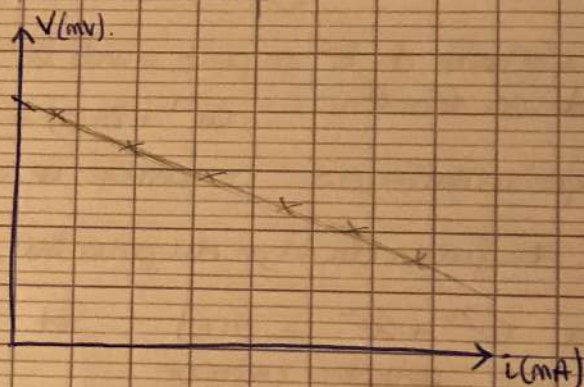
$$V = a \cdot I + b$$

où $b = 1,062$

b est la f.e.m.

et a est la résistance interne de la pile.

$$a \approx 120 \Omega$$



Quand le courant est trop important, il faut rajouter des résistances, on n'obtient plus une droite.

② Titlage ion hypochlorite (ClO^-) dans l'eau de Javel. (titrage indirect)

- Théorie

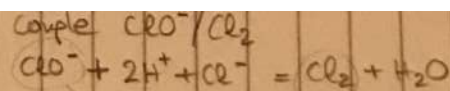
Eau de Javel: 2,6% chlore actif par 100 g. de solution.

→ **Dichlore!!**

$$N(Cl) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$$

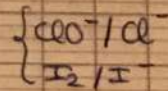
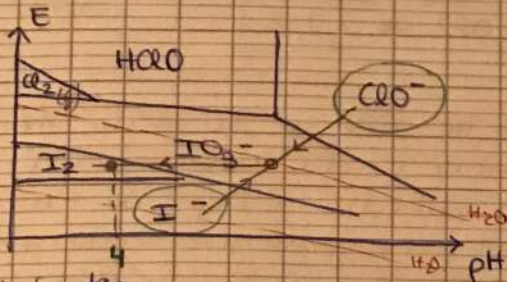
$$C_a = \frac{n}{V} = \frac{m_{\text{act}}}{M(Cl_2) \cdot V_{\text{sol}}}$$

$$d = 1 \rightarrow \rho_{\text{sol}} = 1000 \text{ g/L} \text{ où } \rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{sol}}}$$



$$[\text{Cl}_2] = \frac{m_{\text{Cl}_2} \cdot \rho}{M(\text{Cl}_2) \cdot m_{\text{tot}}} = \frac{0,026}{0,026} \cdot \frac{\rho}{M(\text{Cl}_2)} = 0,365 \text{ mol/L} \rightarrow C_{\text{ClO}^-} = C_{\text{Cl}_2} \text{ car même coeff stoech.}$$

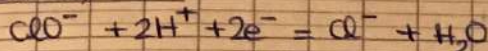
Dosage de l'eau de Javel (graphes E-pH)



On met avant I^- et après on acidifie, pas d'indices!!

Car si on acidifie les ions ClO^- directement, on obtient du Cl_2 qui est mauvais pour la santé.

Demi-équations:

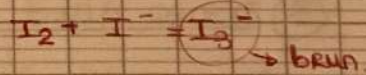


EF Cth

EF 0

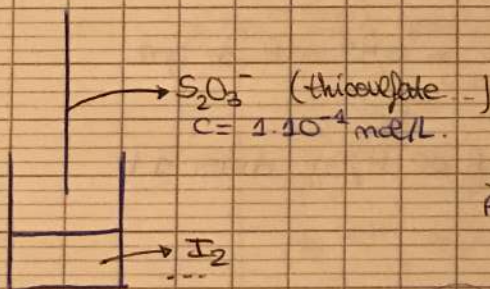
Cth Cth

On met un excès de I^- pour que tout le ClO^- se transforme en I_2 (ou I_3^-).



$\text{I}_2 \rightarrow$ très peu soluble dans l'eau donc ce qu'on voit ce sont des ions I_3^- !!

Dosage:



Réaction dosage:



À l'équivalence $\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = n_{\text{I}_2}$

$$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}} = (C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}) \cdot 2$$

Si l'on prend 10 mL de I_2 : On trouve $V_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot 0,365 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{10^{-4}} = \frac{73 \text{ mL}}{2}$

on dilue 5 fois par avoir un $V_{\text{eq}} = 14,6 \text{ mL}$

Expérimentalement: repérage de l'équivalence: brun - incolore.

↳ Il n'y a plus de I_3^-

Il faut pas mal acidifier.

Si on n'acidifie pas assez, on ne convertit pas tous les ions IO_3^- en I_2 . Quand on aura fait le dosage, on aura eu un V_{eq} très faible, on a rajouté de l'acide et la couleur brune revenait (donc il y avait des ClO^- qui n'avaient pas réagi avec I^- et H^+ encore) donc on a rajouté le coup en mettant de l'acide jusqu'à ce que la couleur ne changeait plus.

On a trouvé $V_{\text{eq}} = 12,5 \text{ mL}$

$$2 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{eq}} = 2(C_{\text{I}_2}^{\text{diluee}} \cdot V_{\text{I}_2}) \rightarrow C_{\text{I}_2}' = 0,01625 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{I}_2} = 5 \times C_{\text{I}_2}' = 0,08125$$

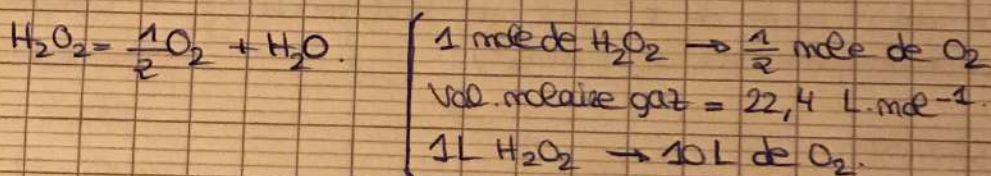
$$\frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{tot}}} = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot M(\text{Cl}_2)}{\rho \cdot 1000} = 0,022 \rightarrow 2,2\%$$

La valeur expérimentale est plus basse que la valeur théorique car la bouteille d'eau de Javel est ouverte et elle a vieilli. Donc, dans la bouteille il y a de l'eau aussi. Si on superpose l'E-pH de l'eau à celui des ClO^- : le diagramme de H_2O n'est pas confondu avec celui des ClO^- . Cette réaction d'oxydoréduction est très lente mais elle aura lieu petit à petit. Donc si la bouteille est vieillie il y aura moins de ClO^- .

③ Dosage direct de l'eau oxygénée par le permanganate

Eau oxygénée à 10 volumes. $[\text{KMnO}_4] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

↳ 1L de cette solution libère 10L de dioxygène.

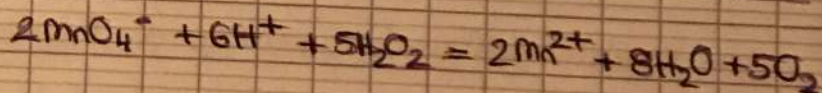
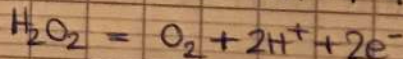
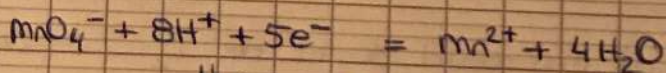
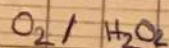
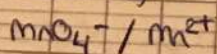


Dans 10L il y a: $\frac{1}{\frac{22,4}{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,45 \text{ mol de gaz}$

Donc il y a $2 \times 0,45 = 0,9 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2$ dans 1L

Donc $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,9 \text{ mol/L}$

• Demi-équations:

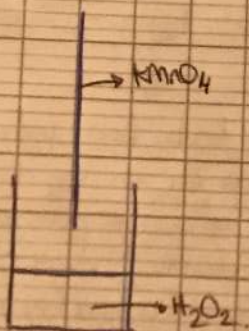


À l'équivalence: $\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5}$

si on prend 10 ml de H_2O_2

$V_{\text{eq}} = \frac{180 \text{ mL}}{5}$ on dilue 10 fois

$V_{\text{eq}}' = 18 \text{ mL}$



• Expérimentalement.

On a trouvé $V_{eq} = 19,1 \text{ mL}$

repérage de l'équivalence: Incolor - violet → excès de MnO_4^-

⚠ Il faut acidifier assez car sinon, on forme du MnO_2 qui est marron et la manip ne marche pas, si l'on ajoute de l'acide une fois MnO_2 formé, ça marche pas car MnO_2 n'est pas très soluble.

⚠ Si au début, on voit que la couleur rose reste dans le bécot, il faut en agiter plus car c'est une réaction autocatalytique qui s'accélère avec un excès de MnO_4^- . on voit après que la couleur disparaît.

④ Expériences qualitatives.

* sulfate de cuivre sur du Zn(s) et Fe(s) .

- Fe [si $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+OH^-}$ précipitation d'hydroxyde de fer (II) blanc
si $\text{Fe(III)} \rightarrow$

- Zn si $\text{Zn}^{2+} \xrightarrow{+OH^-}$ précipitation $\text{Zn(OH)}_2 \xrightarrow[\text{excès}]{\text{acide}} \text{Zn(OH)}_4^{2-}$

E°		
Ag^+	Ag(s)	0,8 V
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77 V
Cu^{2+}	Cu(s)	0,34 V
H^+	$\text{H}_2\text{(g)}$	0 V
Fe^{2+}	Fe(s)	-0,44 V
Zn^{2+}	Zn(s)	-0,76 V

Le Fe(s) et le Zn(s) réduisent les ions H^+ et ça crée un dégagement de dihydrogène.

On ajoute
du dichromate
un V_{eq}
plus bas ??
car bécotelle
ouverte
??
donc $[\text{H}_2\text{O}_2]$ plus
haute