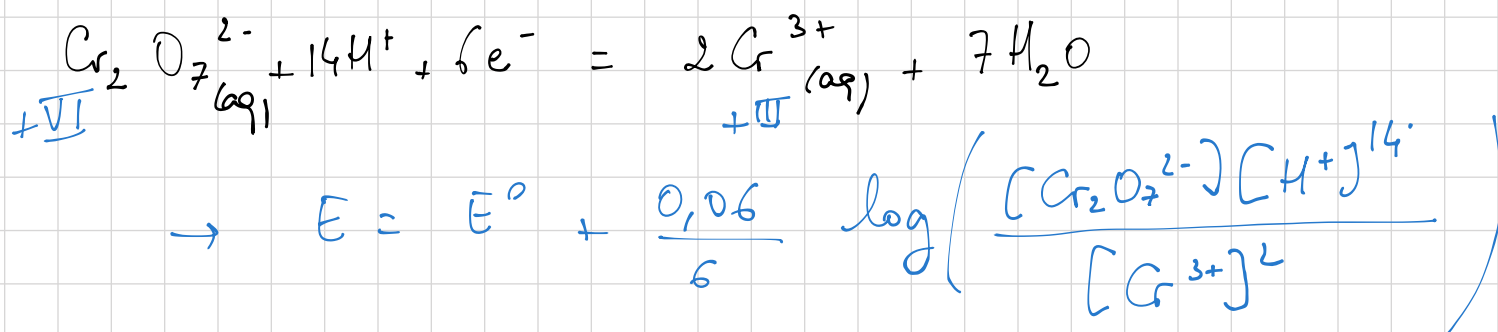
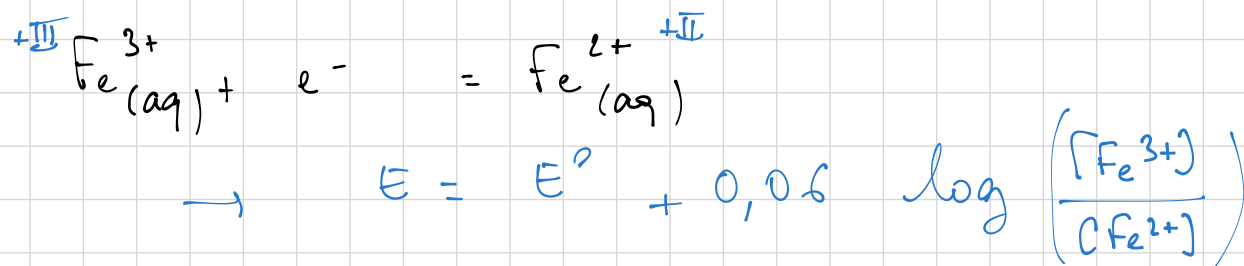
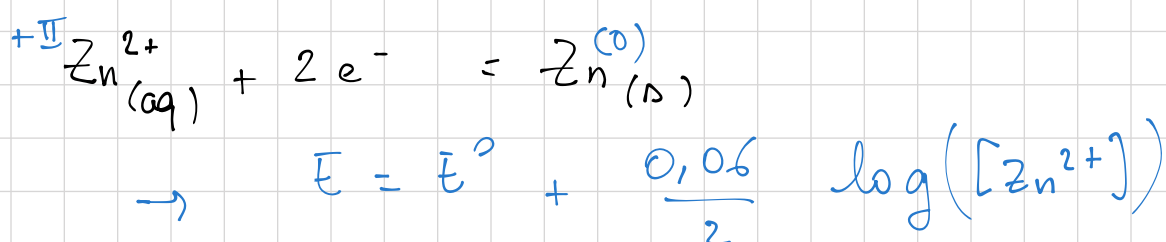
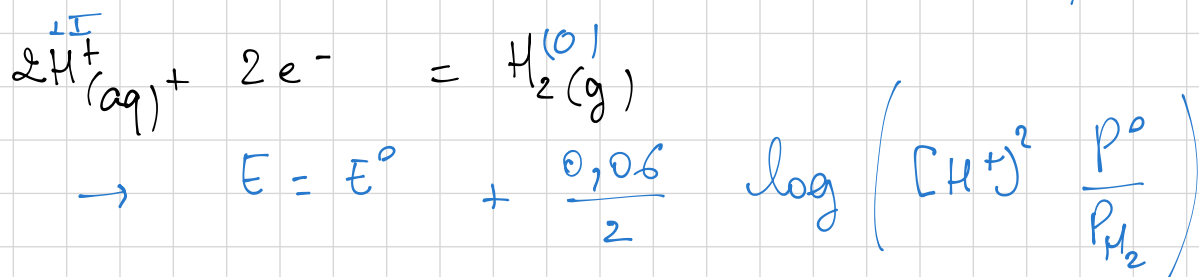
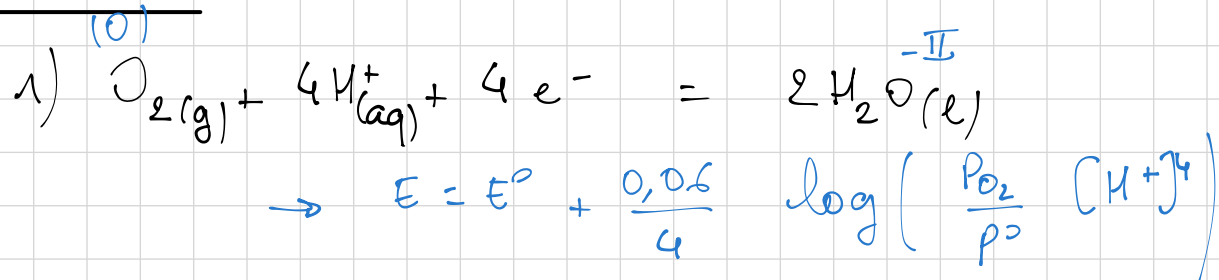
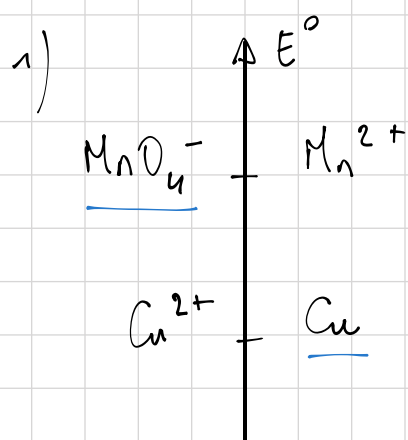


CHIMIE - TD3 - Oxydoréduction

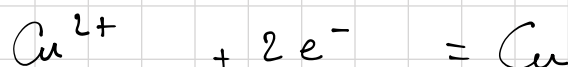
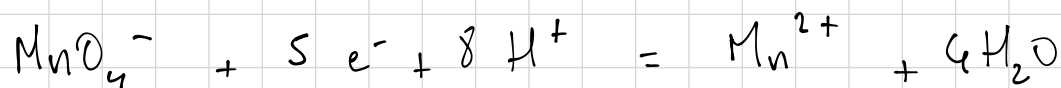
Exercice 1



Prévision de réactions

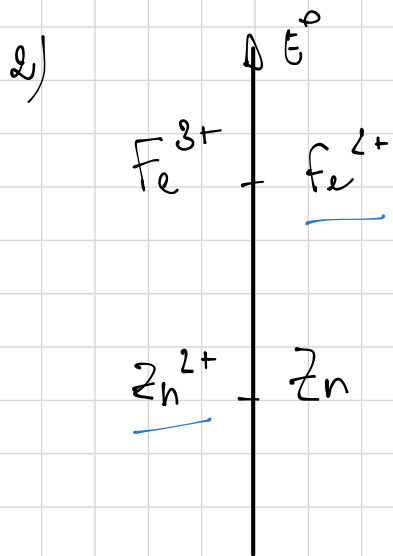


la réaction entre MnO_4^- et Cu est thermodynamiquement favorisée. On écrit les demi-équations :

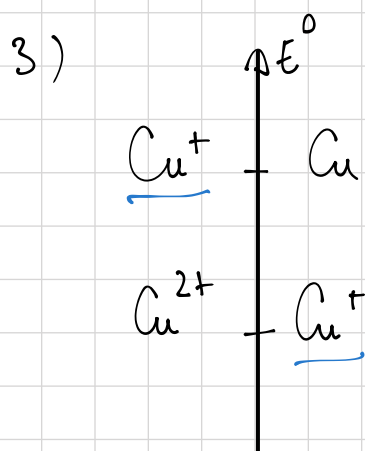


Equation bilan :

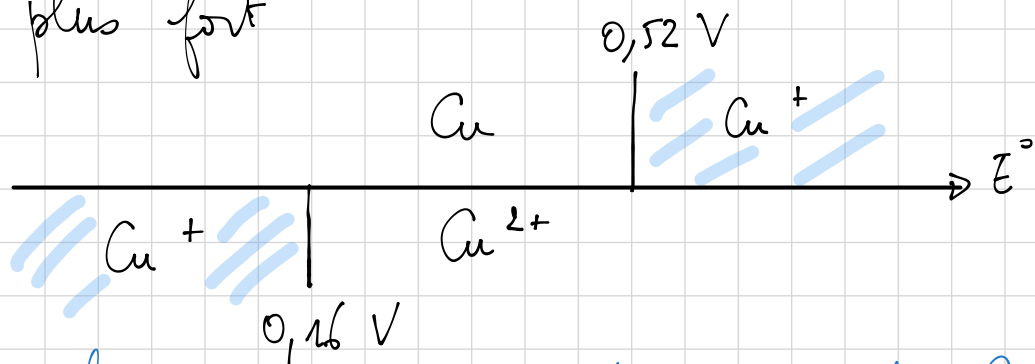




La réaction entre Fe^{2+} et Zn^{2+} n'est pas thermodynamiquement favorisée (Fe^{3+} est un oxydant plus fort que Zn^{2+} et Zn est un réducteur plus fort que Fe^{2+})
 $\rightarrow$ Il n'y a pas de réaction.



Cu^+ est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort



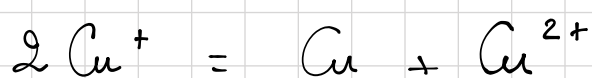
$\rightarrow$ les domaines de prédominance de Cu^+ sont disjoints $\Rightarrow \text{Cu}^+$ n'est pas stable

On écrit les 1/2 équations :

$$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$$

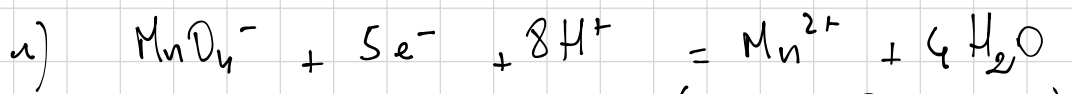
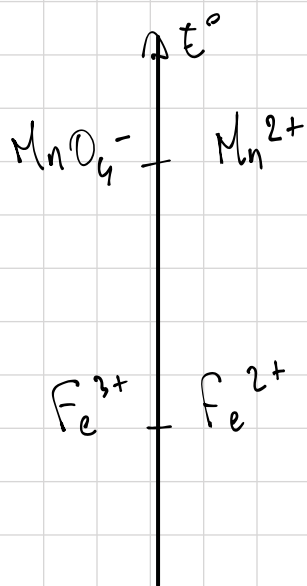
$$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$$

La réaction de dismutation de Cu^+ s'écrit donc :

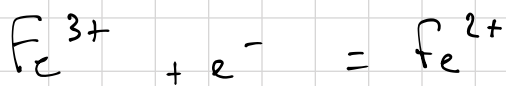


(lg : la réaction inverse est appelée médianmutation)

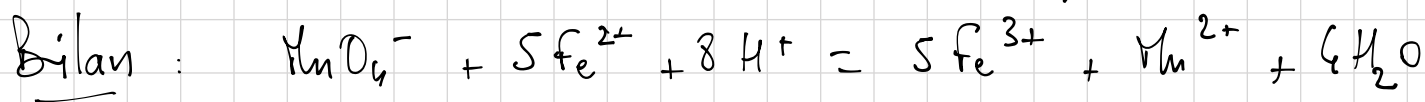
Exercice 2



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$



$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



Constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

2) À l'équilibre, les potentiels E_1 et E_2 sont égaux :

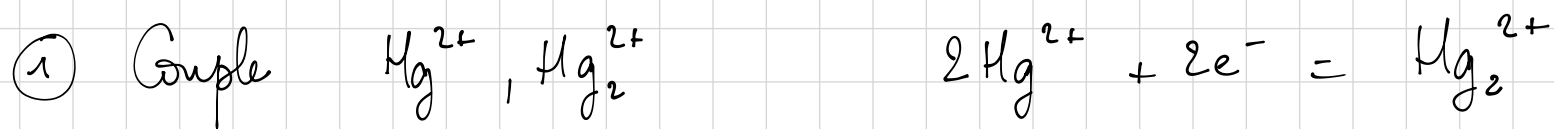
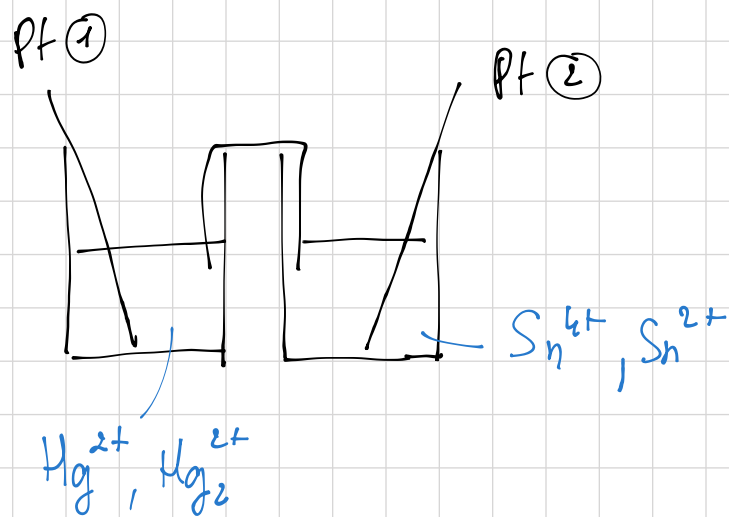
$$E_1^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{0,06}{5} \log(K^{\circ}) = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$$

$$\text{Soit } \log K^{\circ} = \frac{5}{0,06} (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})$$

$$\text{A.N. : } \log K^{\circ} = \frac{5}{0,06} \times 0,74 = 61,7 \quad \text{soit } K^{\circ} = 10^{61,7}$$

Exercice 3



$$E_1 = E_1^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

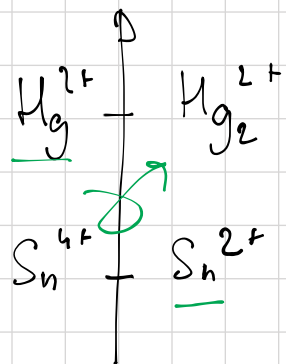
$$\text{A.N. : } E_1 = 0,91 + 0,03 \log \left(\frac{1}{10^{-2}} \right) = 0,97 \text{ V}$$



$$E_2 = E_2^{\circ} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

A.N : $E_2 = 0,15 + 0,03 \log(10^{-2}) = 0,09 \text{ V}$

2) $E_1 > E_2$



La réaction thermodynamiquement favorisée correspond donc à une réduction de Hg^{2+} en Hg_2^{2+} au niveau de l'électrode ① (cathode) et à l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} au niveau de l'électrode ② (anode).

Bilan :

	$2 \text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2^{2+}$
3) initial	$5 \cdot 10^{-2} \quad 5 \cdot 10^{-2} \quad 5 \cdot 10^{-4} \quad 5 \cdot 10^{-4}$
final	$\quad \quad 2,5 \cdot 10^{-2} \quad 2,55 \cdot 10^{-2} \quad 2,55 \cdot 10^{-2}$

tableau
d'avancement
en mol

En électrons circulent lorsque $n \text{ Sn}^{2+}$ sont consommés, la charge qui a traversé le circuit pendant son fonctionnement est donc :

$Q = 2 n_f e F$ avec $n_f = \text{avancement final}$.

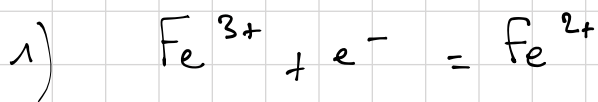
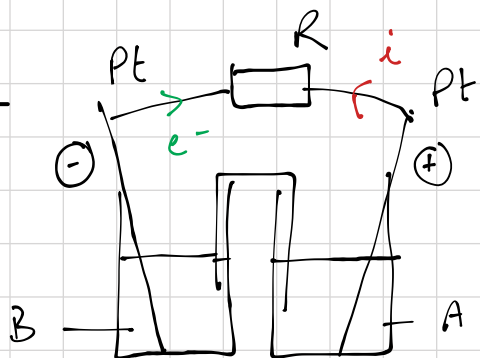
ici $n_f = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Constante
de Faraday

A.N : $Q = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-2} \times 96500 = 4,8 \cdot 10^3 \text{ C}$

Rq : $i = \frac{dq}{dt} \Rightarrow 1 \text{ C} = 1 \text{ A.s} \quad \text{et} \quad 1 \text{ A.h} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ C}$

Exercice 4



$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

A.N : $E_A = 0,77 + 0,06 \log 2 = 0,79 \text{ V}$

$E_C = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{1}{2} \right) = 0,75 \text{ V}$

les électrons vont
de l'électrode B vers
l'électrode A

B : lieu de l'oxydation = ANODE $\text{Fe}_{(B)}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{(B)}^{3+} + e^-$

A : lieu de la réduction = CATHODE $\text{Fe}_{(A)}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}_{(A)}^{2+}$

3)

	$\text{Fe}_{(A)}^{3+}$	$+$ $\text{Fe}_{(B)}^{2+}$	$=$	$\text{Fe}_{(A)}^{2+}$	$+$ $\text{Fe}_{(B)}^{3+}$	
initial	0,2	0,2		0,1	0,1	en mol/L
final	$0,2 - x_f$	$0,2 - x_f$		$0,1 + x_f$	$0,1 + x_f$	

La constante d'équilibre de cette réaction $K=1 \Rightarrow$ elle n'est ni
quasi-totale, ni quasi nulle

Dans l'état d'équilibre final : $K = \frac{(0,1 + x_f)(0,1 + x_f)}{(0,2 - x_f)(0,2 - x_f)}$

$K = 1$ et $0 < x_f < 0,2$

$\Rightarrow 0,1 + x_f = 0,2 - x_f$ soit $x_f = 0,05 \text{ mol/L}$

Toutes les concentrations sont égales à $0,15 \text{ mol/L}$ dans l'état
final. (on a alors $E_A = E_B$)

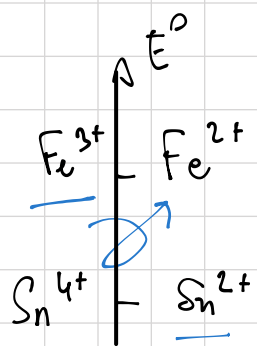
4) 1 mol d'électrons circulent lorsque 1 mol de Fe^{3+} sont consommés
dans le béccher A

$Q = x_f V_A F$

A.N : $Q = 0,05 \times 5 \cdot 10^{-2} \times 96500 = 241 \text{ C}$

$1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C} \Rightarrow Q = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ A.h.}$

Exercice 5



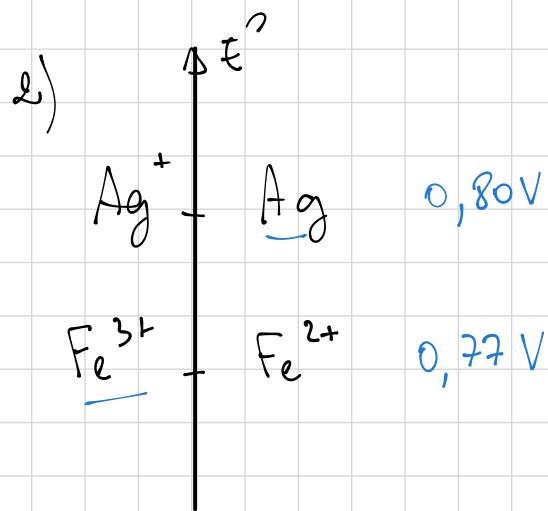
1) La réaction entre Sn^{2+} et Fe^{3+} est thermodynamiquement favorisée, la différence entre les E° est grande ($0,77 - 0,15 > 0,06$)
 → cette réaction est quasi-totale

$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
initial	10^{-3} 10^{-3} — —
final	— $0,5 \cdot 10^{-3}$ 10^{-3} $0,5 \cdot 10^{-3}$

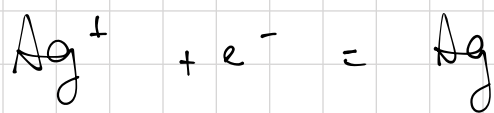
(tableau d'avancement en mol)

Le potentiel de la solution dans l'état final est fixé par le couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:

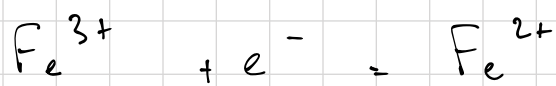
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E^\circ \text{ soit } 0,15 \text{ V}$$



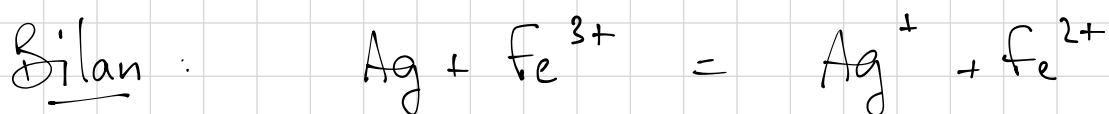
La réaction entre Ag et Fe^{3+} est peu favorable thermodynamiquement mais la différence entre les E° est faible → on doit calculer la constante pour pouvoir déterminer l'état final.



$$E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log ([\text{Ag}^+])$$



$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

À l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow E_2^\circ - E_1^\circ = 0,06 \log K$

Soit $\log K = -0,5$ et $K = 0,32$

Tableau d'avancement

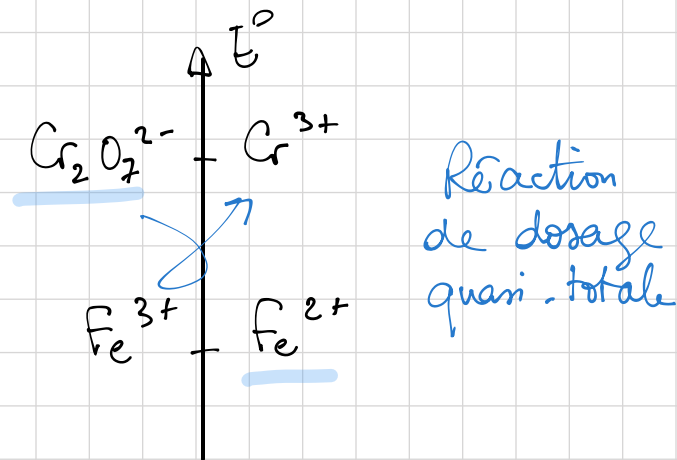
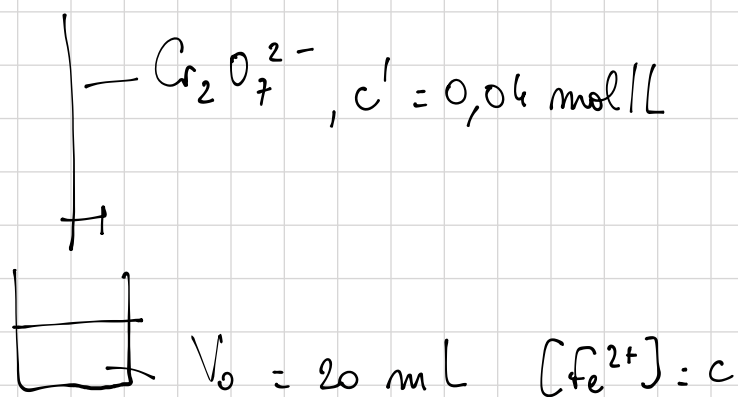
	$\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$			
initial	excès	0,05	—	—
final	excès	$0,05 - x$	x	x

$$K = \frac{x^2}{0,05 - x} \Rightarrow \underline{x = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

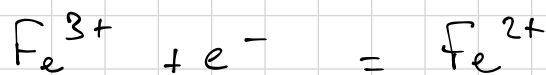
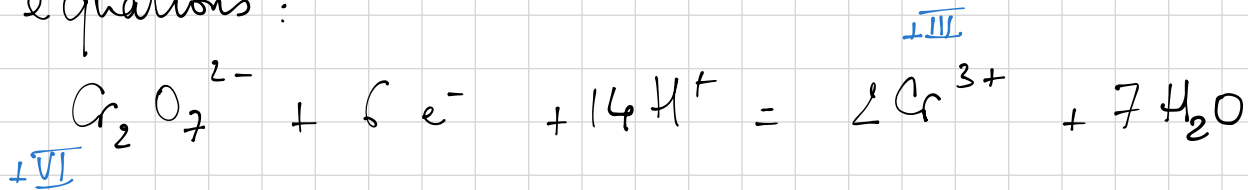
On utilise l'une des deux formules de Nernst pour trouver le potentiel, par exemple :

$$E = E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \quad \text{A.N. : } E = 0,72 \text{ V}$$

Exercice 6



1) Demi-équations :



Bilan :



↗ besoin d'une solution acidifiée

d) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$\frac{c' V'}{1} = \frac{c V_0}{6}$$

$$\Rightarrow c = [\text{Fe}^{2+}] = 6 c' \frac{V'}{V_0}$$

A.N. : $[\text{Fe}^{2+}] = 6 \times 0,04 \times \frac{12}{20} = 0,144 \text{ mol/L}$