

TD n°6 : équilibre d'oxydoréduction et électrochimie

EXERCICE N°1 :

Pour chacun des couples suivants : $Zn^{2+}/Zn(s)$; $HgCl_2(s)/Hg(l)$; $O_2(g)/H_2O_2$; $ClO_4^-/Cl_2(g)$; $CO_2(g)/CH_3OH$:

1. Écrire les demi-équations électroniques.
2. En déduire les relations de Nernst correspondantes.

EXERCICE N°2 :

Dans un demi-litre d'une solution de chlorure de cuivre II, on immerge une plaque d'étain Sn. Après un certain temps, la solution est complètement décolorée et un dépôt rouge couvre la plaque. Celle-ci a perdu 55 mg d'étain.

Quels sont les couples redox mis en jeu ?

- écrire les demi équations électroniques.
- Ecrire l'équation de la réaction.

Quelle est la masse du dépôt de cuivre formé ?

Quelle est la concentration initiale de la solution de chlorure de cuivre II ?

Données : Couple oxydant / réducteur : $Sn^{2+}(aq) / Sn(s)$;

Masse atomique molaire en g/mol : Sn = 118,7 ; Cu = 63,5.

EXERCICE N°3 :

A pH = 5, la (f.e.m) de la pile : Pt / H_2 (P=1 bar), H^+ : Cl⁻ 1 mol/l, Hg_2Cl_2 (Solide) / Hg est de 0.55 V.

Sachant que le potentiel rédox standard du couple Hg_2^{2+}/Hg est de 0.79 V calculer le produit de solubilité de Hg_2Cl_2

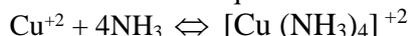
EXERCICE N°4 :

Un fil de cuivre est plongé dans 50 ml d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol / l de Cu^{+2}

Quel est le potentiel de la demi-pile ainsi constituée par rapport à l'électrode à hydrogène ?

On donne : Cu^{+2}/Cu : $E^\circ = 0.34$ V

On dissout 0.05 mole de NH_3 gazeux dans la solution dont le volume reste constant, le potentiel varie de 0.5 V. Sachant que la réaction suivante a lieu :



Calculer la constante de formation du cation complexe

EXERCICE N°5 :

Soit la pile : Fe / Fe^{2+} // Sn^{2+} / Sn

- a. Quels sont les pôles positif et négatif de cette pile ?
- b. Ecrivez les demi-réactions aux électrodes et l'équation bilan.
- c. Quelles sont les concentrations finales en ions Fe^{2+} et Sn^{2+} si chaque demi-pile contient au départ 50 ml de solutions 0,1 mol/l et si la lame de fer a diminué de 28 mg ?

EXERCICE N°6 :

a- Indiquer la réaction spontanée qui a lieu lorsque, dans une solution à PH = 0, on mélange à 25 C° De l'acétaldéhyde, de l'alcool éthylique, du pyruvate de sodium et de lactate de sodium aux concentrations suivantes :

[Pyruvate] = 10^{-1} mol / l, $[CH_3CH_2OH]$ = 10^{-1} mol / l

[Lactate] = 10^{-2} mol / l, $[CH_3CHO]$ = 10^{-4} mol / l

On Donne:

1- $CH_3CHO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3CH_2OH$ $E^\circ_1 = - 0.163$ volts

2- pyruvate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ lactate $E^\circ_2 = - 0.190$ volts

b- Calculer la variation d'enthalpie libre dans les conditions initiales, déterminer la constante d'équilibre.

EXERCICE N°7 :

Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Une solution d'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène H_2O_2) peut être utilisée à cet effet.

Une de ces Solutions annonce un titre massique en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $t = 30$ g/l.

Pour contrôler cette indication, on peut doser, après acidification, le peroxyde d'hydrogène contenu dans $V = 10$ ml de cette solution par une solution de permanganate de potassium de concentration $C' = 0,20$ mol/l. Les ions MnO_4^- sont violets, les autres espèces incolores.

1. Établir l'équation de la réaction de dosage
2. Le volume V'_E versé à l'équivalence vaut 17,6 ml.

Déterminer la quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence et en déduire la concentration de la solution en peroxyde d'hydrogène. Le résultat est-il en accord avec la valeur annoncée ?

Données : Couples oxydant/réducteur : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$, $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$.

EXERCICE N°8 :

On dose $V = 10,0$ ml d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (couple $\text{CO}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) de concentration C inconnue

Par une solution acide de permanganate de potassium (couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) de concentration $C_0 = 10^{-1}$ mol/l. Le virage a lieu pour $V_E = 12,0$ ml de solution oxydante.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction et calculer sa constante.
2. Établir un tableau d'avancement.
3. En déduire une relation entre V , V_E , C et C_0 .
4. Calculer la concentration molaire C de la solution d'acide oxalique.

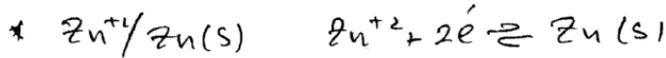
Données : $E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51$ V, $E^0 (\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49$ V

Corrigé type

T D N° 07 (2019/2020)

01

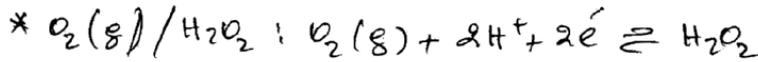
Exo1: Relation de Nernst



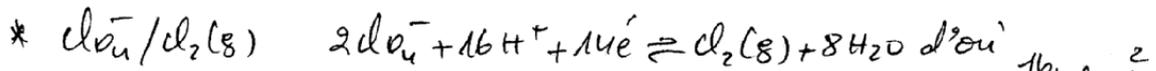
$$E(Zn^{2+}/Zn(s)) = E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log |Zn^{2+}|$$



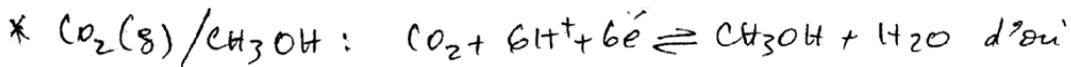
$$E(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)) = E^{\circ}(Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)) + 0,03 \log \frac{1}{|Cl^{-}|^2}$$



$$E(O_2(g)/H_2O_2) = E^{\circ}(O_2(g)/H_2O_2) + 0,03 \log \frac{P_{O_2} |H^{+}|^2}{|H_2O_2|}$$



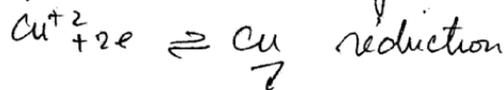
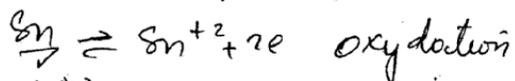
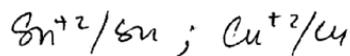
$$E(ClO_4^{-}/Cl_2(g)) = E^{\circ}(ClO_4^{-}/Cl_2(g)) + \frac{0,06}{14} \log \frac{|H^{+}|^{16} |ClO_4^{-}|^2}{P_{Cl_2}}$$



$$E(CO_2(g)/CH_3OH) = E^{\circ}(CO_2(g)/CH_3OH) + 0,01 \log \frac{|H^{+}|^6 \cdot P_{CO_2}}{|CH_3OH|}$$

Exo2:

Couple redox:



Quantité de matière:

$$\text{étain} = \frac{0,055}{118,7} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

d'après l'équation bilan = $4,6 \cdot 10^{-4}$ mol de cuivre

$$\text{masse de cuivre} = 63,5 \times 4,6 \cdot 10^{-4} = 0,0294 \text{ g}$$

donc $4,6 \cdot 10^{-4}$ mol d'ion cuivre II dans 0,5 litre

$$\frac{4,6 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l ion } \text{Cu}^{+2}$$

EX03 :

pour le couple H^+/H_2 : $E = -0,06 \text{ pH} = -0,30 \text{ V}$

la valeur de la force électromotrice indique que le potentiel redox du couple $\text{HS}_2^{+2}/\text{H}_2\text{S}$ est de 0,25V

$$\text{or : } E = 0,25 = 0,79 + 0,03 \log |\text{HS}_2^{+2}| \Rightarrow |\text{HS}_2^{+2}| = 10^{-18} \text{ mol/l}$$

$$K_s = |\text{HS}_2^{+2}| |\text{Cl}^-|^2 = 10^{-18}$$

EX04 :

$$E = 0,34 + 0,03 \log 10^2 = 0,28 \text{ V}$$

si on dissout de l'ammoniac, le cation complexe se forme et la concentration en ions cuivre diminue ainsi que le potentiel redox du couple Cu^{+2}/Cu . à l'équilibre

il est devenu égal à $E = 0,28 - 0,50 = -0,22 \text{ V}$

cela permet de déterminer la concentration résiduelle en Cu^{+2} :

$$E = -0,22 = 0,34 + 0,03 \log |\text{Cu}^{+2}| \Rightarrow |\text{Cu}^{+2}| = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

on peut considérer que tous les ions Cu^{+2} de la solution initiale se sont complexés donc :

$$|\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}| = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

initialement il y avait $5 \cdot 10^{-4}$ mole de Cu^{+2} , la formation du cation complexe a consommé quatre fois plus de NH_3 , il reste 0,048 mole non complexée soit

$$|\text{NH}_3| = 0,96 \text{ mol/l}$$

$$K_f = \frac{|\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}|}{|\text{Cu}^{+2}| |\text{NH}_3|^4} = \frac{10^{-2}}{2,2 \cdot 10^{-19} (0,96)^4}$$

$$\boxed{K_f = 5,4 \cdot 10^{16}}$$

a/- pôle négatif : fer (anode)
pôle positif : étain (cathode)

b/- a l'anode (-) oxydation $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$
à la cathode (+) réduction $\text{Sn}^{+2} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$
réaction globale $\text{Fe} + \text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + \text{Sn}$

c/- l'équation globale nous montre que si 1 mole de fer est dissoute, 1 mole d'étain se dépose la solution en ions Fe^{+2} va augmenter du nombre équivalent de moles d'atomes de fer dissous et la solution en ions Sn^{+2} va diminuer d'autant.

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M} = \frac{0,088}{55,85} = 5,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

on calcule le nombre de moles initiales de Fe^{+2} dans 50 ml de solution :

$$n_{\text{Fe}^{+2}}^0 = C_0 V = 0,1 \times 0,050 = 0,005 \text{ mol.}$$

on calcule le nombre total de moles après la dissolution du fer :

$$n_{\text{Fe}^{+2}} = 0,005 + 5,013 \cdot 10^{-4} = 0,0055013 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Fe}^{+2}} = \frac{0,0055013}{0,050} = 0,1100 \text{ mol/l}$$

le nombre de mole d'étain est identique à celui du fer avant la réaction, ce qui nous permet de calculer la diminution de concentration

$$n_{\text{Sn}^{+2}} = 0,005 - 5,013 \cdot 10^{-4} = 0,0044987 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Sn}^{+2}} = \frac{0,0044987}{0,050} = 0,08997 \text{ mol/l.}$$

Ex06:

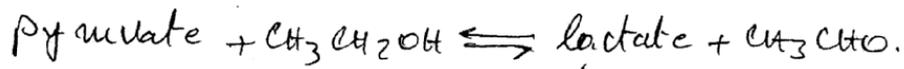
a- $E_1 = E_1^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$

$$E_1 = -0,163 + 0,03 \log 10^{-3} = -0,253 \text{ V}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{Pyruvate}][\text{H}^+]^2}{[\text{Lactate}]} =$$

$$E_2 = -0,190 + 0,03 \log 10 = -0,160 \text{ V}.$$

$E_2 > E_1$, donc les conditions opératoires c'est le pyruvate qui oxydera l'éthanol pour conduire à du lactate et de l'acétaldéhyde.



b/- $\Delta G = -nF\Delta E = -2 \times 96500 \times 0,043 = -17950 \text{ J/mol}$

a' l'équilibre $E_1 = E_2$ et $K_{\text{eq}} = \frac{[\text{lactate}][\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{Pyruvate}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$

$$E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = 0,03 \log K_{\text{eq}}$$

$$\Rightarrow K_{\text{eq}} = 0,122$$

on peut aussi observer que dans les conditions standards le système évolue spontanément dans le sens 2 puisque $E_1^{\circ} > E_2^{\circ}$ et la constante d'équilibre K_{eq} est alors l'inverse de celle observée dans les conditions expérimentales

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = -2 \times 96500 \times 0,027 = -5210$$

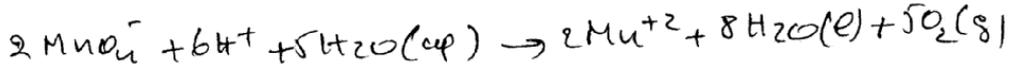
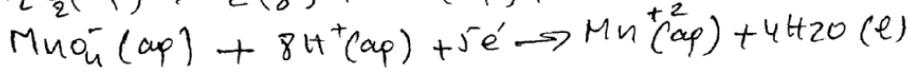
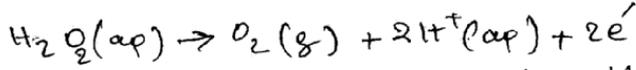
$$= -RT \ln K_{\text{eq}} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 8,2$$

$$\Rightarrow K_{\text{eq}} = \frac{1}{K'_{\text{eq}}} = 0,122$$

(l'écart entre les deux valeurs s'explique par l'expression approchée utilisée pour le calcul de la première).

EX07:

on commence avec les $\frac{1}{2}$ équations électroniques.



$$2/- \quad \frac{n_{MnO_4^- \text{ ajoutée}}}{2} = \frac{n_{H_2O_2 \text{ initial}}}{5}$$

la concentration en H_2O_2 est donc:

$$[H_2O_2] = \frac{n_{H_2O_2 \text{ initial}}}{V} = \frac{5 n_{MnO_4^- \text{ ajoutée}}}{2 \cdot V} = \frac{5 C' V_E}{2V}$$

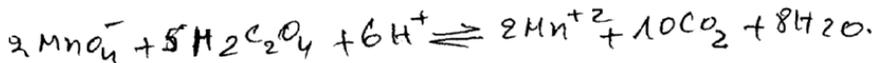
$$[H_2O_2] = 0,88 \text{ mol/l.}$$

et le titre massique:

$$t = [H_2O_2] \times M(H_2O_2) = 30 \text{ g/l.}$$

correspond à la valeur annoncée

EX08:



la constante de cette réaction est

$$K = 10^{\frac{5(E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}) - E^{\circ}_{(CO_2/H_2C_2O_4)}}{0,03}} = 2,1 \cdot 10^{333}$$

c'est une réaction quantitative

a/- Faisons un tableau d'avancement:

	$2MnO_4^-$	$+ 5H_2C_2O_4$	$+ 6H^+$	\rightarrow	$2Mn^{2+}$	$+ 10CO_2$	$+ 8H_2O$
n_i (mol)	$C_0 V_0 x$		CV	/	0	0	/
n_{int} (mol)	$\frac{C_0 V_0 x - 2z}{0}$		$CV - 5z$		$2z$	$10z$	
n_E (mol)	$\frac{C_0 V_0 x - 2z_E}{0}$		$CV - 5z_E$		$2z_E$	$10z_E$	

b/- on a donc $C_0 V_0 x = 2z_E = CV - 5z_E = 0$
 $z_E = \frac{CV}{5} \Rightarrow C = \frac{5C_0 V_0 x}{2V_0} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$