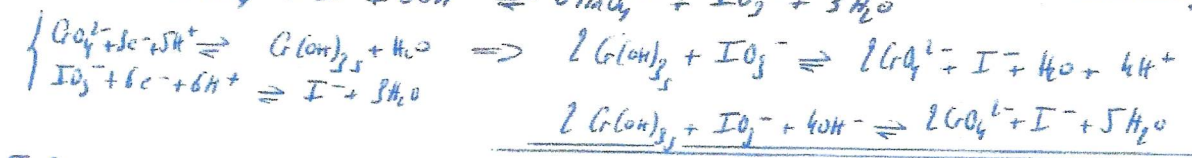
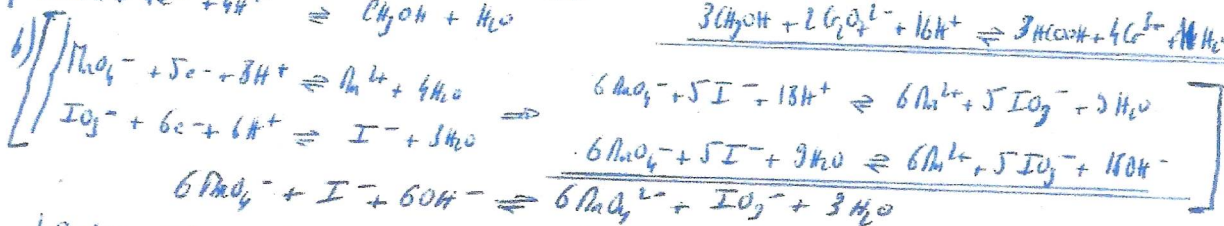
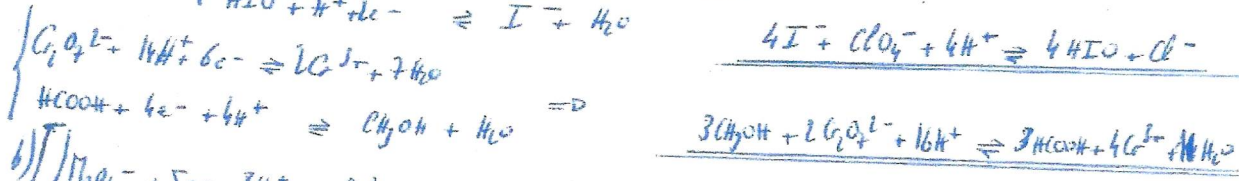
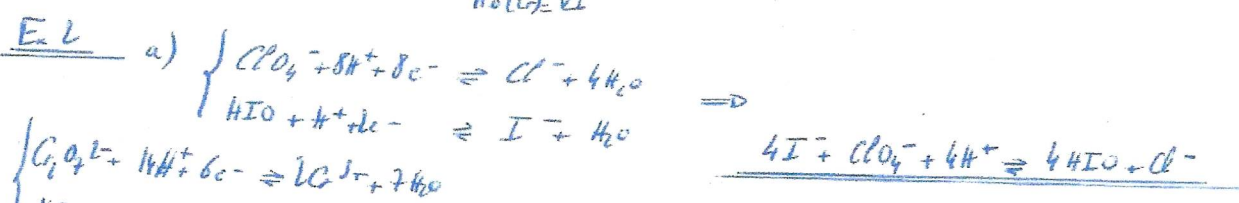
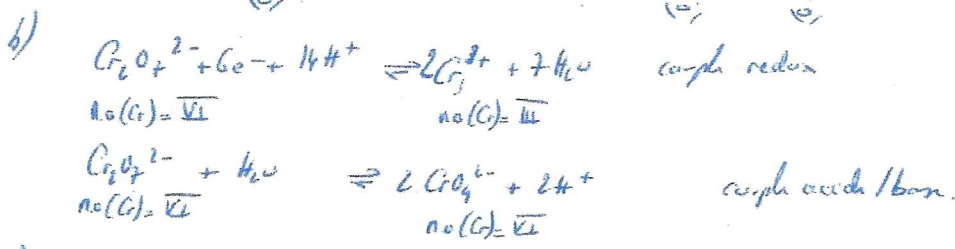
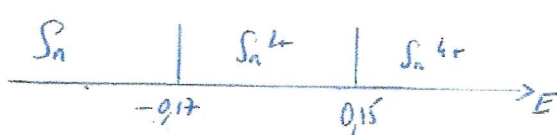


Consigne TD oxydo-réduction

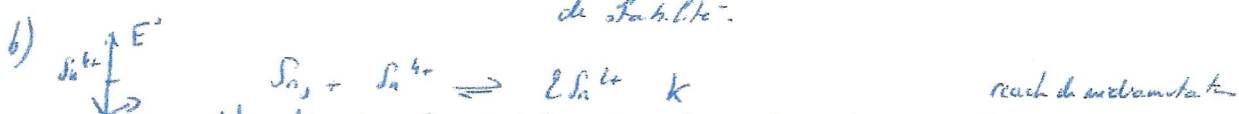


Ex 3:

a) $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + 0,03 \log_2 \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
 $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}} = -0,14 + 0,03 \log_2 [\text{Sn}^{4+}]$



Ces différents espèces de Sn ont chacun un degré de stabilité.



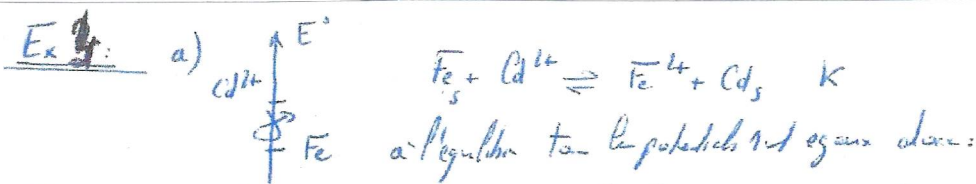
À l'équilibre tous les potentiels de tous les couples sont égaux donc:

$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 0,03 \log_2 \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 + 0,03 \log_2 [\text{Sn}^{4+}]$
 $0,03 \log_2 K = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}}^0 \Rightarrow K = 10^{9,67}$

Un super g- la réaction se fait beaucoup, donc c'est l'équilibre:

$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{[\text{Sn}^{2+}]^2}{K}$

$[\text{Sn}^{4+}] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{Sn}^{2+}] = 8,62 \cdot 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$
 Physique et donc vérifié



$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + 0,059 \log [\text{Cd}^{2+}] \text{ d'où } 0,03 \log K = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ}$$

$$K = 10^{1,83}$$

b) Hypothèse: le reactif est beaucoup plus que $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ pour l'oxydation

$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K} = 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ c'est négligeable.

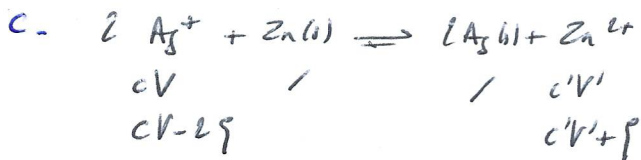
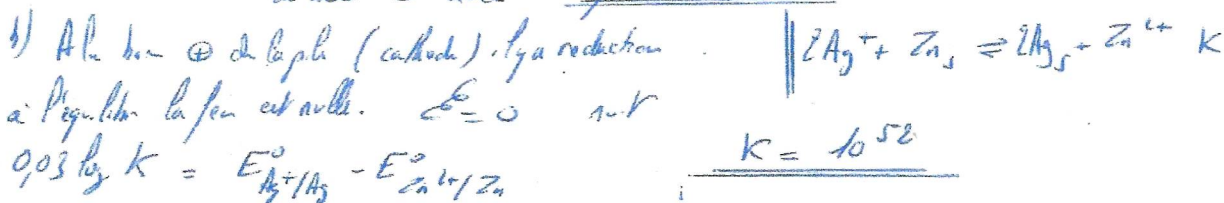
→ pour l'oxydation K est négligeable

Ex 10:

a) $E_{\text{cell}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + 0,03 \log c' - (E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log c)$

avec la cathode donne Zn la h.c. ⊖ avec une f.e.m. de 1,52 V

En fait Ag est la h.c. ⊕



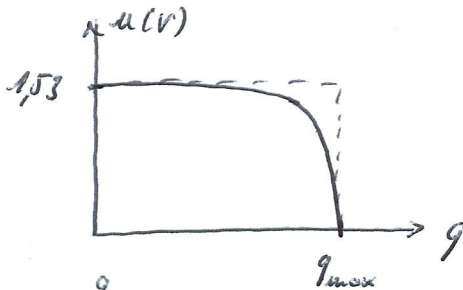
A l'équilibre la réaction est quantitative donc $q \approx \frac{cV}{2} = 9,0 \text{ mmol}$

$[\text{Zn}^{2+}] = c' + \frac{q}{V'} = 0,39 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{Ag}^{+}] = 2c - 2q$ avec $10^{52} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^{+}]_{\text{eq}}^2} \Rightarrow E = 6 \cdot 10^{-22} \text{ mol.l}^{-1}$

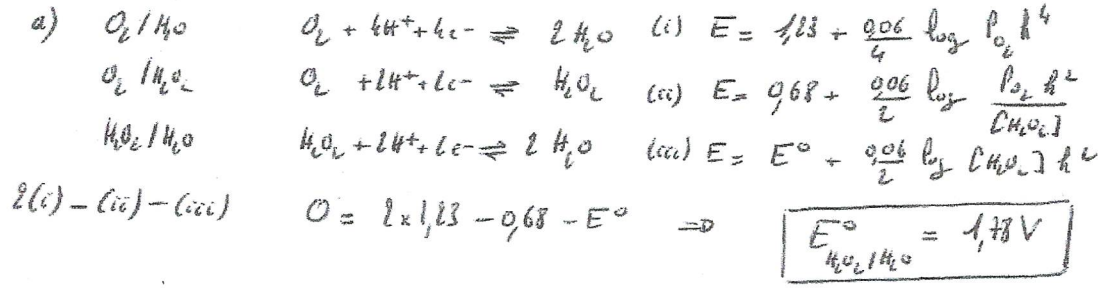
$q_{\text{max}} = 2q F = 1,7 \text{ kC}$

d) $q = \frac{q}{2F}$ donc $u = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{Ag}^{+}]^2}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1,56 + 0,03 \log \left[\frac{V' (cV - \frac{q}{F})^2}{V'' (cV' + \frac{q}{2F})} \right]$

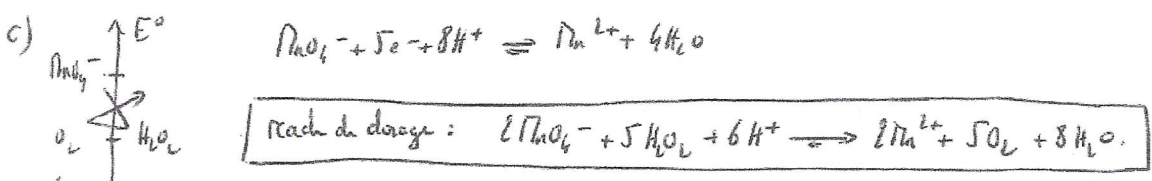


e) $E_{\text{elec}} = \int_0^{q_{\text{max}}} u(q) dq \approx u_{\text{max}} q_{\text{max}} = 2,6 \text{ kJ}$

Ex 9:

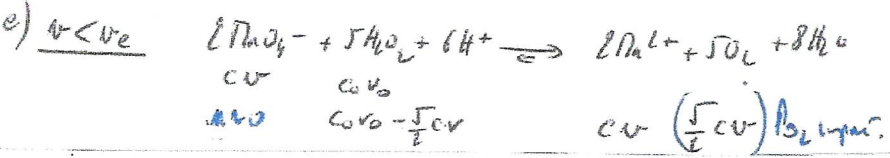


H_2O_2 est instable thermodynamiquement, elle doit se décomposer.
 En concert les solit au refroidissement la vitesse de décomposition est diminuée. Cela doit certainement être un réaction d'activation.



à l'éq. libre $E_{PnO_4^{2-}/Pn^{2+}} = E_{O_2/H_2O_2}$
 $E^0_{PnO_4^{2-}/Pn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[PnO_4^{2-}] h^8}{[Pn^{2+}]} = E^0_{O_2/H_2O_2} + 0,03 \log \frac{P_{O_2} h^2}{[H_2O_2]}$ donc $\log k = \frac{5}{0,03} (E^0_{Pn} - E^0_{O_2})$

d) à l'équilibre: $Cv_e = \frac{2}{5} C_0 v_0 \Rightarrow \boxed{v_e = 360 \text{ mL}}$ $k = 10^{91,7} !!$

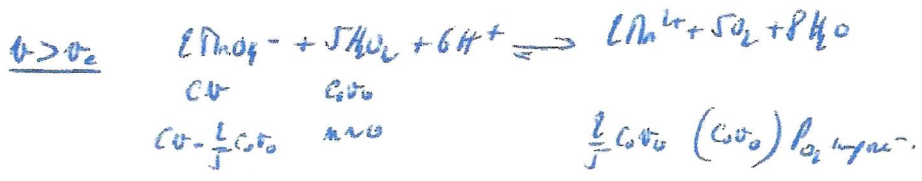


On ne peut calculer car $c \gg c_0$.

Par calculer les potentiels on ne peut pas calculer la potentiels des ions plus avec H_2O et H_2O car l'équilibre n'est pas réalisé. Par cela on peut utiliser E_{O_2/H_2O_2} car la réaction de dosage se réalise l'équilibre pour ce couple dans P_{O_2} en bar

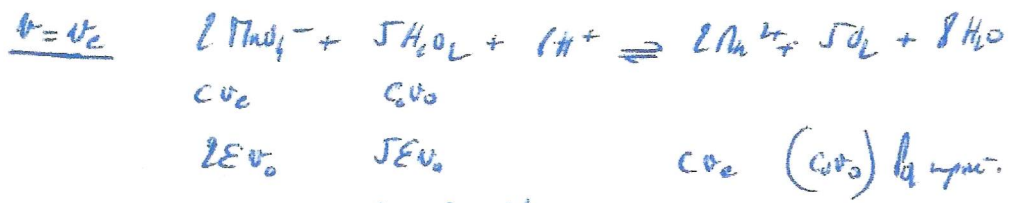
pour $v < v_c$
$$E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + 0,03 \log \frac{0,2 h^2}{c_0 v - \frac{1}{2} c v} v_0$$

$$E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + 0,03 \log \frac{0,2 v_0}{\frac{1}{2} c (v_c - v)} \text{ pour } v < v_c$$



$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{P_{O_2} c v - \frac{1}{5} c_0 v_0}{\frac{1}{5} c_0 v_0}$$

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{v - v_c}{v_c} \text{ pour } v > v_c$$



(i) $E = E_{O_2/H_2O_2}^0 + 0,03 \log \frac{P_{O_2} h^2}{5 c}$

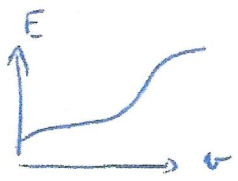
(ii) $E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{2 c}{\frac{c_0 v_0}{v_0}}$

(i) + 5(ii) \rightarrow

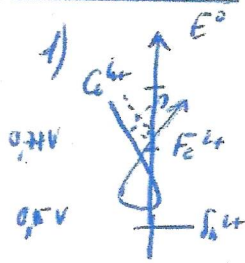
$$7E = 2E_{O_2/H_2O_2}^0 + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{2 P_{O_2} v_0}{5 c v_0}$$

car $h=1$

$$E_0 = \frac{1}{7} \left(2E_{O_2/H_2O_2}^0 + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{P_{O_2}}{c_0} \right)$$



Exercice 10:



$\log K_1 = \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ}}{0,059} = 5,3$

$\log K_2 = \frac{E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{0,059} = 11,2$

Donc les données sont nécessaires.
car $\log K_1 > \log K_2$

1) $v = 0$: potentiel au départ.

• $0 < v < v_{c1}$: avec $c_2 v_{c1} = 2 c_1 v_0 \Rightarrow 40 \text{ mL} = v_{c1}$

$E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{\frac{1}{2} c_2 v}{c_1 \cdot \frac{1}{2} c_2 v} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{v}{v - v_{c1}}$

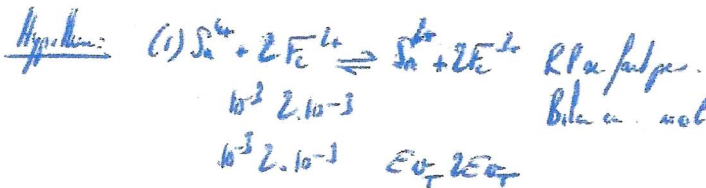
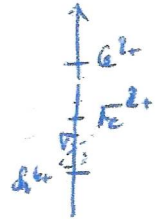
• $v_{c1} < v < v_{c2}$: avec $c_2 (v_{c2} - v_{c1}) = c_1 v_0 \Rightarrow v_{c2} = 40 \text{ mL}$

$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{c_2 (v - v_{c1})}{c_1 v_0 - c_2 (v - v_{c1})} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{v - v_{c1}}{v_{c2} - v}$

• $v > v_{c2}$: $E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{v - v_{c2}}{v_{c2}}$

• $v = v_{c1}$: $v_{\text{total}} = v + v_{c1} = 40 \text{ mL}$; syst. équivalent:

Sn^{4+} 1 mmol
 Fe^{3+} 2 mmol
 Cl^- 1 mmol.



or (i) $E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + 0,03 \log \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}}$
 (ii) $E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}}$

(i)+(ii) $\Rightarrow E_{c1} = \frac{2E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{3}$
 $E_{c1} = 0,56 \text{ V}$

rec./cob. (i) $2Cl^- + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Cl^- + Sn^{2+}$ ne s'opère pas

$[Sn^{2+}]_{c2} \leq \frac{1}{10} [Sn^{4+}] = \frac{E}{10} = ?$
 $\frac{1}{2} [Cl^-] = !$

? à calculer avec les lois de G. et W.
 (pas obligatoire sauf si a vu la demande à l'écrit)

$\bullet \underline{U = U_{E_2}}$ - celat clating car
 ds 60ank, h.k en md. $Q_e^{dt} + E_e^{dt} \equiv Q_{e^+}^{dt} + E_{e^+}^{dt}$ RP ac/pul/peu.

$$\begin{array}{cc}
 4 \cdot 10^{-3} & 2 \cdot 10^{-3} \\
 4 \cdot 10^{-3} & 2 \cdot 10^{-3}
 \end{array}$$

$$E_{e^+} \quad E_{e^-}$$

$$\begin{array}{l}
 (i) \quad E = E_{6^+/6^+} + 0,06 \log \frac{E_{e^+}}{4 \cdot 10^{-3}} \\
 (ii) \quad E = E_{6^+/6^+} + 0,06 \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{E_{e^+}}
 \end{array}$$

\Rightarrow (i)
 +
 (ii)

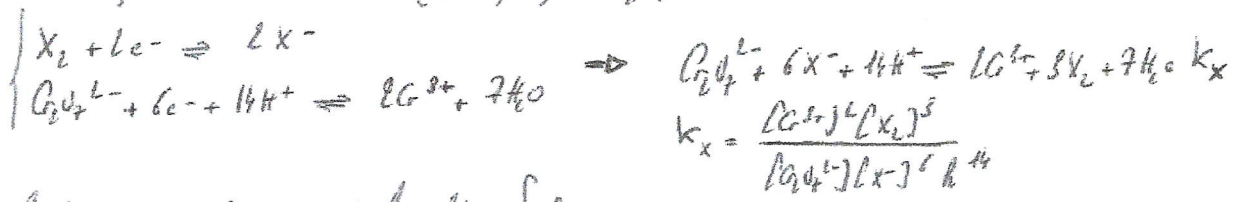
$$E_2 = \frac{1}{L} \left(E_{6^+/6^+} + E_{6^+/6^+} - 0,06 \log L \right)$$

$$\boxed{E_2 = 1,25 V}$$

Exercice 11 : à partir de $[I^-]_0 = [Br^-]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cr_2O_7^{2-}]_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on veut le pH pour obtenir les condit. suivantes :

$$\begin{cases} [I^-] \leq 0,1\% [I^-]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [Br^-] \geq 99,9\% [Br^-]_0 \approx [Br^-]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [I_2] \geq 99,9\% [I^-]_0 / 2 \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [Br_2] \leq 0,1\% [Br^-]_0 / 2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

* reach d'oxydoreduct entre X^- ($X = Br, I$) et $Cr_2O_7^{2-}$:



aux points on doit donc avoir à l'équilibre :

$$\begin{cases} [Cr_2O_7^{2-}] = [Cr_2O_7^{2-}]_0 - \frac{1}{6} [I_2] \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [Cr^{3+}] = \frac{1}{3} [I_2]_0 = \frac{2}{3} \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

* calcul des constantes d'équilibre :

$$E_{X_2/X^-} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$$

$$E_{X_2/X^-}^0 + 0,01 \log \frac{[X_2]^3}{[X^-]^6} = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$\log K_X = \frac{E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - E_{X_2/X^-}^0}{0,01} \Rightarrow \boxed{K_I = 10^{65} \quad K_{Br} = 10^{20}}$$

donc :

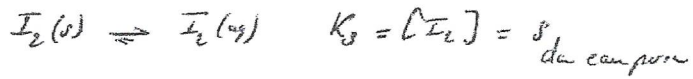
$$\frac{[I_2]^3}{[I^-]^6} \geq \frac{(10^{-2})^3}{(2 \cdot 10^{-5})^6} = \frac{10^{24}}{2^6} \text{ soit } \frac{K_I [Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \geq \frac{10^{24}}{2^6}$$

soit $[H^+] \geq \frac{10^{24}}{2^6} \times \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{10^{65} \cdot 0,1} \Rightarrow \boxed{pH \leq 3,3}$

et $\frac{[Br_2]^3}{[Br^-]^6} \leq \frac{(10^{-5})^3}{(2 \cdot 10^{-2})^6}$ ce qui conduit à $pH \geq 2$ donc $\boxed{2 \leq pH \leq 3,3}$

Cet exercice illustre l'influence des propriétés acido-basiques sur les reach redox. Quel pH (pH ?) les pts oxydés de $Cr_2O_7^{2-}$ diminue, donc ici il faut déterminer cette propriété par $Cr_2O_7^{2-}$ n'oxyde pas Br^- ($2 \leq pH$) et oxyde tout I^- ($pH \leq 3,3$)

Exercice 11



$$\left(\frac{IO_3^-(aq)}{I_2(aq)} / \frac{I_2(aq)}{I_2(aq)} \right) \Rightarrow \frac{I_2(aq)}{I_2(aq)}$$

- (i) $2IO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightleftharpoons I_2(aq) + 6H_2O$ (i) $E = E_{IO_3^-/I_2(aq)}^0 + 0,006 \log \frac{[IO_3^-]^2}{[I_2]}$
- (ii) $IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$ (ii) $E = E_{IO_3^-/I^-}^0 + 0,01 \log \frac{[IO_3^-]}{[I^-]}$
- (iii) $I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ (iii) $E = E_{I_2(aq)/I^-}^0 + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$

$$10(i) - 12(ii) + 2(iii) \Rightarrow 0 = 5E_{IO_3^-/I_2(aq)}^0 - 6E_{IO_3^-/I^-}^0 + E_{I_2(aq)/I^-}^0$$

$$\left\| \begin{aligned} E_{I_2(aq)/I^-}^0 &= -5 E_{IO_3^-/I_2(aq)}^0 + 6 E_{IO_3^-/I^-}^0 = 0,115V \end{aligned} \right.$$

Calculer son produit de solubilité $I_2(aq)$, $I_2(a)$ et I^-

Algebra

$$E_{I_2(a)/I^-}^0 + 0,03 \log \frac{1}{[I_2]} = E_{I_2(aq)/I^-}^0 + 0,03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$0,03 \log [I_2] = E_{I_2(a)/I^-}^0 - E_{I_2(aq)/I^-}^0 = -0,115V$$

$$\log K_3 = \log s_{da\ H_2O} = -4$$

$$\boxed{K_3 = s = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$