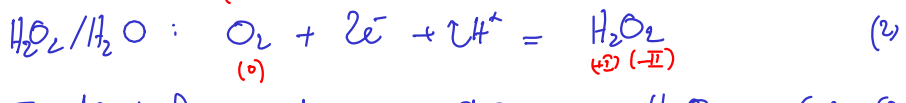
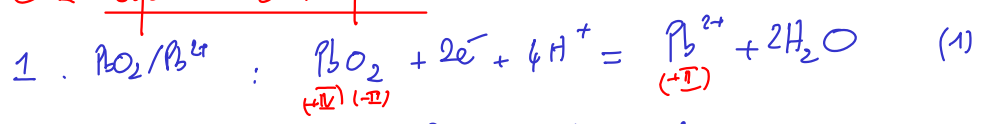
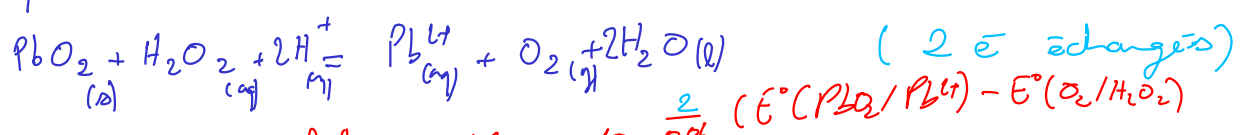


TD CH6 - Oxydo-réduction corrigé

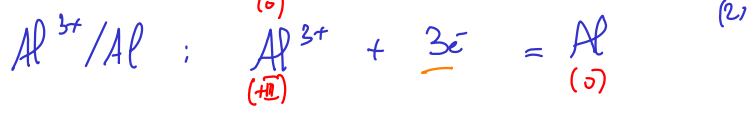
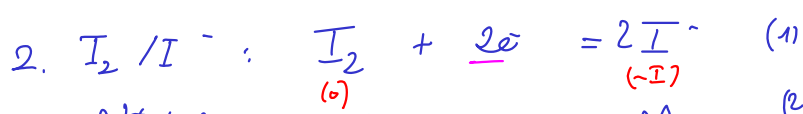
CH1 - Equations chimiques



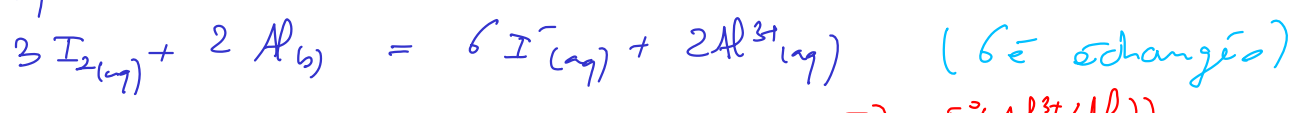
Equat° de la réaction de  $PbO_2$  avec  $H_2O_2$  : (1) - (2)



Constante d'équilibre :  $K = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ(PbO_2/Pb^{2+}) - E^\circ(O_2/H_2O_2))}$   
A.N.  $K \approx 2,15 \times 10^{25}$



Equation de la réaction de  $I_2$  avec  $Al(s)$  ; 3x (1) - 2x (2)

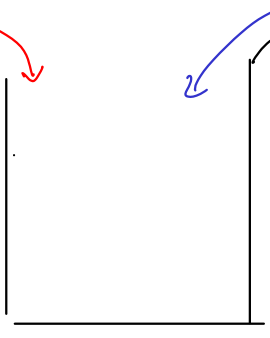


Constante d'équilibre :  $K = 10^{\frac{6}{0,06} (E^\circ(I_2/I^-) - E^\circ(Al^{3+}/Al))}$   
A.N.  $K \approx 1,0 \times 10^{220}$

CH2 - Réaction d'oxydo-réduction.

$V_1 = 10,0 mL$   
 $C_1 = 0,100 mol.L^{-1}$   
 $Sn^{2+}, 2Cl^-$

$V_2 = 10,0 mL$   
 $C_2 = 0,100 mol.L^{-1}$   
 $Fe^{3+}, 3Cl^-$

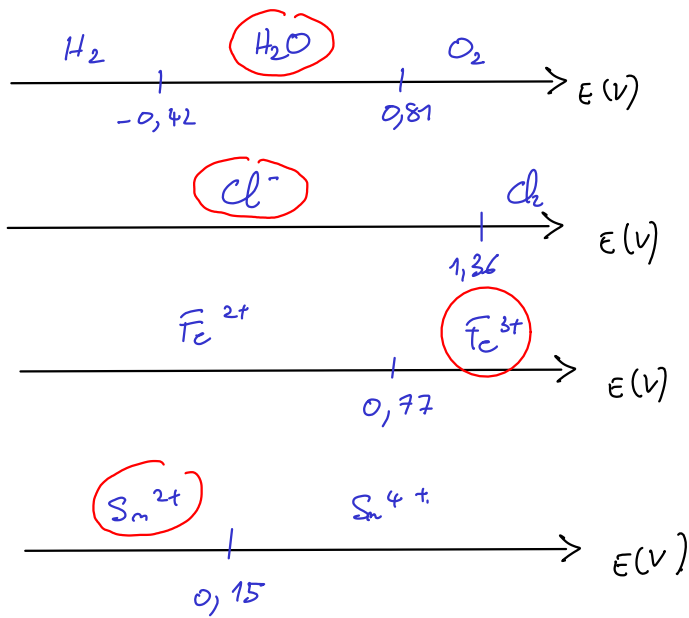


1/ Composition initiale

$n_{Sn^{2+}}^i = n_{SnCl_2} = C_1 V_1$   
 $n_{Fe^{3+}}^i = n_{FeCl_3} = C_2 V_2$   
 $n_{Cl^-}^i = 2n_{SnCl_2} + 3n_{FeCl_3} = 2C_1 V_1 + 3C_2 V_2$   
 Volume  $V = V_1 + V_2$

$n_{Sn^{2+}}^i = 1,00 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$   
 $n_{Fe^{3+}}^i = 1,00 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$   
 $n_{Cl^-}^i = 5,00 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$   
 $V = 20,0 mL$

## 2/ Diagrammes de prédominance à pH=7

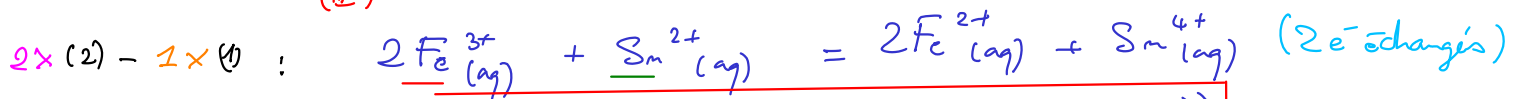
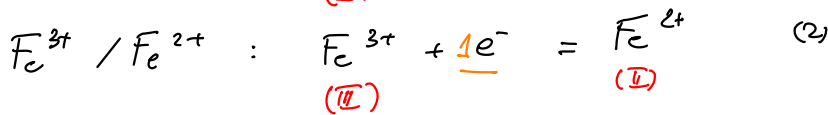
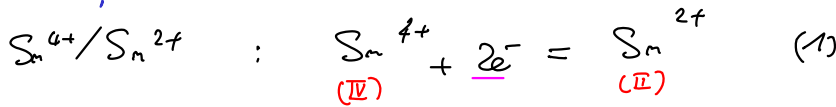


○ espèces initialement introduites.

⚠ Ne pas oublier le solvant eau qui a des propriétés oxydo réductrice

Seuls  $Fe^{3+}$  et  $Sm^{2+}$  ont des domaines de prédominance disjoints donc la réaction prépondérante met en jeu ces deux espèces.

Equation de la réaction entre  $Fe^{3+}$  et  $Sm^{2+}$ .



Constante d'équilibre: 
$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ(Sm^{4+}/Sm^{2+}))}$$

A.N.:  $K^\circ = 4,64 \times 10^{20}$ . La réaction est totale.

## 3/ Composition finale du système.

	$2Fe^{3+}(aq)$	$+ Sm^{2+}(aq)$	$= 2Fe^{2+}(aq) + Sm^{4+}(aq)$	
$\gamma_{i=0}$	$m_{Fe^{3+}}^i$	$m_{Sm^{2+}}^i$	0	0
$\gamma_f$	$m_{Fe^{3+}}^f - 2\gamma_f$ $\approx 0$	$m_{Sm^{2+}}^f - \gamma_f$ $= 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$2\gamma_f = 10^{-3} \text{ mol}$	$\gamma_f = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Déterminons  $\gamma_f$ . La réaction étant totale, déterminons le réactif limitant:

- Si  $m_{Fe^{3+}}^b = 0 \Rightarrow \gamma_f = \gamma_{f1} = \frac{m_{Fe^{3+}}^i}{2} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

- Si  $m_{Sm^{2+}}^b = 0 \Rightarrow \gamma_f = \gamma_{f2} = m_{Sm^{2+}}^i = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\gamma_{f1} < \gamma_{f2}$  donc  $\gamma_f = \gamma_{f1} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

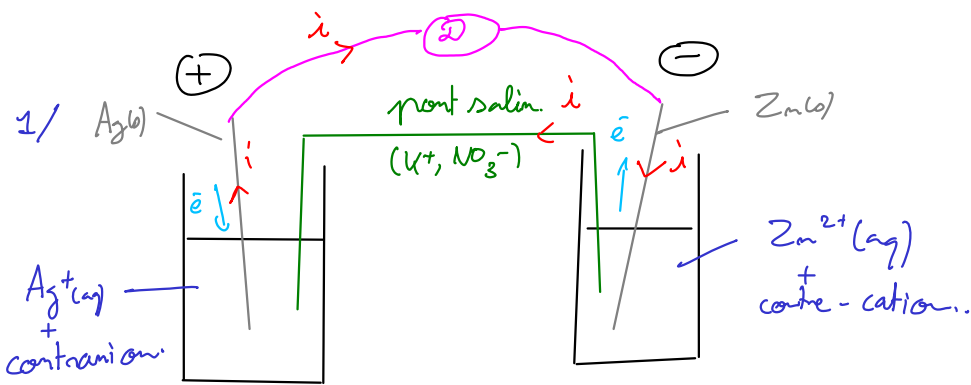
4/ Potentiel à l'équilibre (état final):  $E = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E(Sm^{4+}/Sm^{2+})$   
 Comme  $[Fe^{3+}] = E \approx 0$ , on applique la formule de Nernst au couple  $Sm^{4+}/Sm^{2+}$ :  

$$E = E^\circ(Sm^{4+}/Sm^{2+}) + 0,03 \log \left( \frac{[Sm^{4+}]_{aq}}{[Sm^{2+}]_{aq}} \right)$$
 Or  $[Sm^{2+}]_{aq} = [Sm^{4+}]_{aq} \Rightarrow E = E^\circ(Sm^{4+}/Sm^{2+})$

A.N.:  $E = 0,15 \text{ V}$

### CH3 - Pile Argent/Zinc

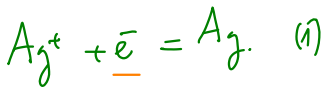
$$e \quad (\Delta i \quad i=0)$$



En négligeant l'influence des concentrations ;

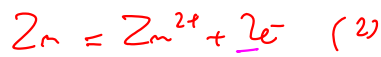
$$\left. \begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &\approx E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \\ E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &\approx E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Demi-pile  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .



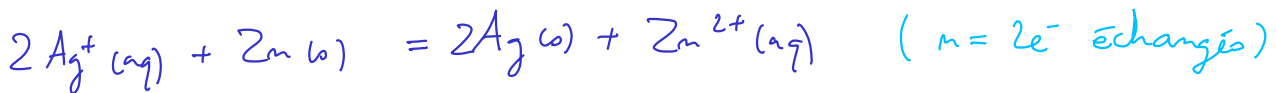
$\Rightarrow$  Réduction donc CATHODE

Demi-pile  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .



$\Rightarrow$  oxydation donc ANODE

2/ Equation - bilan de la pile -  $2 \times (1) - 1 \times (2)$  donne :



3/ F.e.m. initiale de la pile :  $e = E_{\oplus} - E_{\ominus} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

avec, d'après la formule de Nernst :

$$- \text{Ag}^+_{\text{aq}} + 1\bar{e} = \text{Ag}(\text{s}) \text{ donc } E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c}\right)$$

Initialement :  $[\text{Ag}^+] = c$  :

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{c}{c}\right)$$

$$- \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} + 2\bar{e} = \text{Zn}(\text{s}) \text{ donc } E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c}\right)$$

Initialement :  $[\text{Zn}^{2+}] = c'$  :

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c'}{c}\right)$$

D'où la f.e.m. :

$$e = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log\left(\frac{c^2 c'}{c}\right)$$

A.N.  $e \approx 1,5\text{V}$

4/ Composition de la pile à l'état final.

Arrêt de la pile pour  $E(Ag^+/Ag) = E(Zn^{2+}/Zn)$  ( $e=0$ )

$$\Leftrightarrow \begin{cases} Q_{eq} = K^\circ \\ K^\circ = 10^{\frac{n}{0,06} (E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn))} \end{cases}$$

(Ici  $n=2$ )

Voir cours!

A.N.:  $K^\circ = 1,0 \times 10^{52} \gg 10^4$ : la réaction est quantitative.

On détermine alors l'état final par recherche du réactif limitant.

	$2Ag^+(aq) + Zn(s) = 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$			
$\xi_i=0$	c0	excès	excès	c0
$\xi_f$	$c0 - 2\xi_f$ $\approx 0$	excès $-\xi_f$	excès $+2\xi_f$	$c0 + \xi_f$ $= 4 \times 10^{-3}$ mol.

On peut supposer raisonnablement que Zn(s) et Ag(s) sont en excès.

$Ag^+$  est le réactif limitant:  $m_{Ag^+}^f = 0 \Leftrightarrow c0 - 2\xi_f = 0 \Leftrightarrow \xi_f = \frac{c0}{2}$

A.N.  $\xi_f = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.

Masse de zinc métallique consommée:  $m_{Zn}^{cons.} = \xi_f$

or  $m_{Zn}^{cons.} = m_{Zn}^{cons.} \times M_{Zn} \Rightarrow m_{Zn}^{cons.} = M_{Zn} \xi_f$

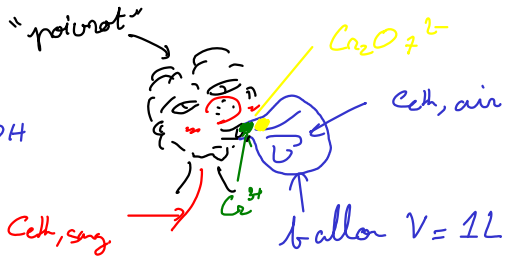
A.N.  $m_{Zn}^{cons.} = 65$  mg

Masse d'argent métallique formée:  $m_{Ag}^{formée} = 2\xi_f$

or  $m_{Ag}^{formée} = m_{Ag}^{formée} \times M_{Ag} \Rightarrow m_{Ag}^{formée} = M_{Ag} \xi_f$

A.N.  $m_{Ag} = 108$  mg

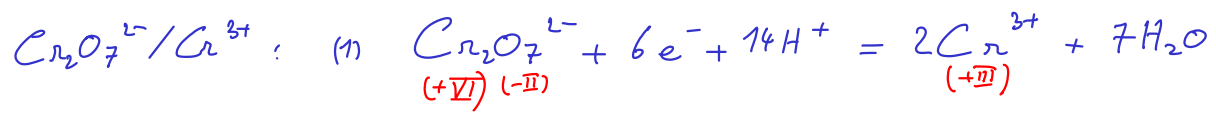
CH4 - Alcooltest



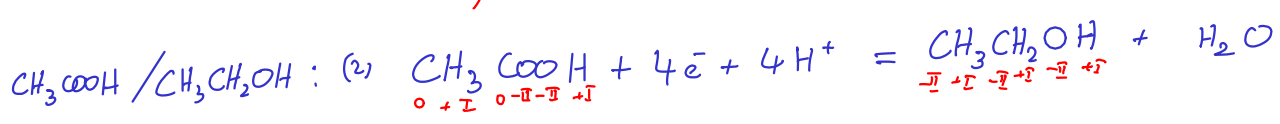
$$C_{eth, air} = \frac{C_{eth, sang}}{2100}$$

Ethanol :  $CH_3CH_2OH$

1/ Réaction entre l'éthanol et les ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$

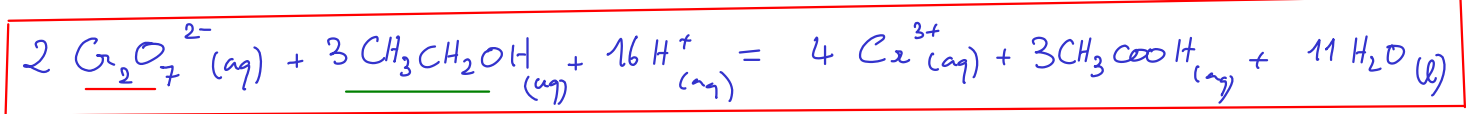


le chrome est oxydé



le carbone est oxydé

$$2 \times (1) - 3 \times (2) : (n = 12e^- \text{ échangés})$$



2/ les ions dichromate sont réduits (plus précisément l'élément chrome).  
l'éthanol est oxydé (plus précisément l'élément carbone).

$$3/ \text{ Constante d'équilibre: } K^\circ = 10^{\frac{12}{0,06} (E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - E^\circ(CH_3COOH/CH_3CH_2OH))}$$

A.N.  $K^\circ = 10^{228}$  ! La réact° est quantitative.

4/  $C_{eth, sang} = 0,5 \text{ g} \cdot L^{-1}$  (limite légale pour conduire)  
soin et conduire: il faut moins!

$$\Rightarrow C_{eth, air} = \frac{0,5}{2000} \approx 0,25 \text{ mg} \cdot L^{-1} \quad (\Delta \text{ pour ceux qui passent le contrôle, ici c'est la limite pour l'air expiré!})$$

$$\text{Dans } V = 1L : m_{eth} = \frac{C_{eth, air} \times V}{M_{eth}}$$

A.N. :  $M_{eth} = 2M_C + M_O + 6M_H = 2 \times 12 + 16 + 6 = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m_{eth} = \frac{25 \times 10^{-5} \times 10^{-3}}{46 \times 10^{-3}} \approx 5,44 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

5/ D'après l'équat° de la réaction :

$$\frac{m_{Cr_2O_7^{2-}}}{2} = \frac{m_{eth}}{3} \text{ donc } m_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{2}{3} m_{eth}$$

$$\text{or } m_{Cr_2O_7^{2-}} = m_{K_2Cr_2O_7} \Rightarrow m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{2}{3} m_{eth}$$

(car  $1K_2Cr_2O_7 = 2K^+ + 1Cr_2O_7^{2-}$ )

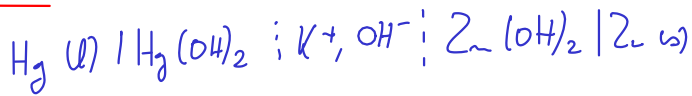
$$\text{or } m_{K_2Cr_2O_7^{2-}} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7}} \Rightarrow m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{2}{3} M_{K_2Cr_2O_7} \cdot m_{eth}$$

A.N. :  $m_{eth} = 5,44 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$M_{K_2Cr_2O_7} = 2M_K + 2M_Cr + 7M_O = 2 \times 39 + 2 \times 52 + 7 \times 16 = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$m_{K_2Cr_2O_7} = 10,7 \text{ mg}$   
↑ masse minimale pour détecter une alcoolémie > soit le gal.

## CH5 - Pile bouton



1. Potentiel de la demi-pile  $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}(\text{OH})_2$

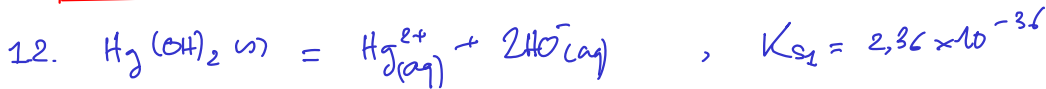


(11)

(1)

A l'équilibre, la loi de Nernst est valable :

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



A l'équilibre, la loi d'action de masse donne :

$$Q_{eq} = K_{s1} \Leftrightarrow \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}^2}{c^{\circ 3}} = K_{s1}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Hg}^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s1} c^{\circ 3}}{[\text{HO}^-]_{eq}^2} \quad (a)$$

Exprimer  $[\text{HO}^-]_{eq}$  en fonction de  $[\text{H}^+]_{eq}$ .



A l'équilibre, la loi d'action de masse donne :

$$Q_{eq} = K_e \Leftrightarrow \frac{[\text{H}^+]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} = K_e$$

$$\Leftrightarrow [\text{HO}^-]_{eq} = \frac{K_e c^{\circ 2}}{[\text{H}^+]_{eq}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{HO}^-]_{eq}^2 = \frac{K_e^2 c^{\circ 4}}{[\text{H}^+]_{eq}^2} \quad (b)$$

(a) et (b) donne :

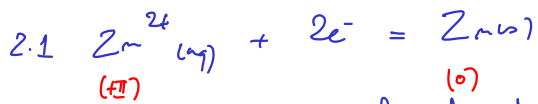
$$[\text{Hg}^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s1} c^{\circ 3}}{[\text{HO}^-]_{eq}^2} = K_{s1} c^{\circ 3} \times \frac{[\text{H}^+]_{eq}^2}{K_e^2 c^{\circ 4}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Hg}^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s1}}{K_e^2} \frac{[\text{H}^+]_{eq}^2}{c^\circ}$$

1.3/  $E_1 = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + 0,03 \log\left(\frac{K_{s1}}{K_e^2} \frac{[\text{H}^+]_{eq}^2}{c^{\circ 2}}\right)$

$$\Leftrightarrow E_1 = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + 0,03 \log K_{s1} - 0,06 \log K_e + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)$$

## 2. Potentiel de la demi-pile $Zn(OH)_2 / Zn$



A l'équilibre, la loi de Nernst est valable :

$$E_2 = E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log \left( \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{c^\circ} \right)$$



A l'équilibre, la loi d'action de masse donne :

$$Q_{eq} = K_{s,2} \Leftrightarrow \frac{[Zn^{2+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^2}{c^{\circ 3}} = K_{s,2}$$

$$\Leftrightarrow [Zn^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s,2} c^{\circ 3}}{[HO^-]_{eq}^2} \quad (a)$$

On a montré précédemment que  $[HO^-]_{eq}^2 = \frac{K_e^2 c^{\circ 4}}{[H^+]_{eq}^2}$  (b)

(a) et (b) donne :

$$[Zn^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s,2} c^{\circ 3}}{[HO^-]_{eq}^2} = K_{s,2} c^{\circ 3} \times \frac{[H^+]_{eq}^2}{K_e^2 c^{\circ 4}}$$

$$\Leftrightarrow [Zn^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s,2}}{K_e^2} \frac{[H^+]_{eq}^2}{c^\circ}$$

$$2.3. \quad E_2 = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log \left( \frac{K_{s,2}}{K_e^2} \frac{[H^+]_{eq}^2}{c^{\circ 2}} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_2 = E^\circ(Hg^{2+}/Hg) + 0,03 \log K_{s,2} - 0,06 \log K_e + 0,06 \log \left( \frac{[CH^+]}{c^\circ} \right)$$

## 3. Force électromotrice de la pile e.

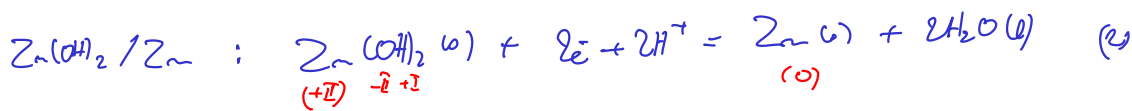
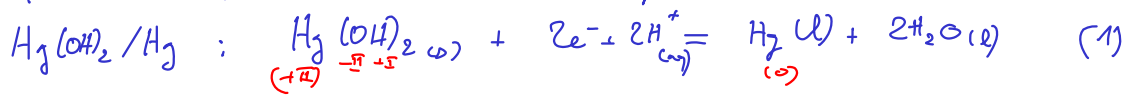
$$e = E_1 - E_2$$

$$\Leftrightarrow e = E^\circ(Hg^{2+}/Hg) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + 0,03 \log \left( \frac{K_{s,2}}{K_{s,1}} \right)$$

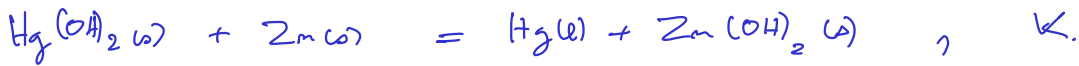
A.N.:  $e = 1,36V$

4. Capacité de la pile:  $Q = m M A e \int_f$  avec  $m$  : mbe d'é échargé  
 $\int_f$  : avancement final de la réact° de fonctionnement.

Equation de fonctionnement de la pile.



$$(1) - (2) : n = 2e^- \text{ échangé}$$



$$K = 10^{\frac{2}{0,059} (\bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}(l)) - \bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}))}$$

Dans un 1<sup>er</sup> temps, on peut supprimer la réaction totale.  
Plus rigoureusement, il faut calculer  $\bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}(l))$  et  $\bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn})$ .

Calculons  $\bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}(l))$ . On a montré que :

$$E_1 = \bar{E}^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + 0,03 \log K_{S1} - 0,06 \log K_e + 0,06 \log \left( \frac{[\text{CH}^+]}{c^\circ} \right)$$

Or par unicité du potentiel électrique :

$$\bar{E}_1 = \bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)$$

$$\text{D'où : } \bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}) = \bar{E}^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + 0,03 \log K_{S1} - 0,06 \log K_e$$

A.N.  $\bar{E}^\circ(\text{Hg(OH)}_2/\text{Hg}) = 0,22 \text{ V}$

Calculons  $\bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}(s))$ . On a montré que :

$$E_2 = \bar{E}^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log K_{S2} - 0,06 \log K_e + 0,06 \log \left( \frac{[\text{CH}^+]}{c^\circ} \right)$$

Or par unicité du potentiel électrique :

$$\bar{E}_2 = \bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}(s)) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)$$

$$\text{D'où : } \bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}) = \bar{E}^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,03 \log K_{S2} - 0,06 \log K_e$$

A.N.  $\bar{E}^\circ(\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}(s)) = -0,43 \text{ V}$

Calcul de K.  $K = 10^{45}$ . La réaction est quantitative.



Tableau d'avancement:

$$\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{m}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + 2\text{m}(\text{OH})_2(\text{s})$$

$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$
$m_1 - \int I$	$m_2 - \int I$	$m_3 + \int I$	$m_4 + \int I$

On suppose  $Z(\text{s})$  a exist. Alors  $m_1 = \int I$  soit  $m_1 = \int I \times M_{\text{Hg}(\text{OH})_2}$

D'autre part:  $Q = n \int I \Rightarrow \int I = \frac{Q}{n}$

$$\Rightarrow m_1 = M_{\text{Hg}(\text{OH})_2} \times \frac{Q}{n}$$

A.N.:  $M_{\text{Hg}(\text{OH})_2} = 201 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 235 \text{ g. mol}^{-1}$

$n = 2$

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$

$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$Q = 2 \text{ A.h} = 7200 \text{ C}$

$\uparrow$   
 $1 \text{ C} = 1 \text{ A.s}$

$m_1 = 8,8 \text{ g}$

Cohérent avec la masse d'une pile bouton.

5/  $T = 10 \text{ h}$   
 $Q = 2 \text{ A.h}$  }  $\Rightarrow I = \langle i \rangle = \frac{Q}{T}$

A.N.  $I = 200 \text{ mA}$

6/ Les piles bouton au mercure ont été bannies car le mercure est extrêmement toxique.