

Réactions en solution aqueuse

TD Oxydoréduction

Exercice 1

Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène une électrode :

- 1) de fer dans une solution de sulfate de fer (II) à 0,010 mol/L
- 2) de platine dans une solution de fer (II) à 0,010 mol/L et de chlorure de fer (III) à 0,50 mol/L.
- 3) de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium à 0,010 mol/L et du sulfate de chrome (III) à 0,20 mol/L, la solution ayant un pH égal à 2,0.

On donne à 25°C : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$$

Exercice 2

On fait réagir des ions chrome (III) avec du dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$.

On donne : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$

- 1) Donner l'équilibre.
- 2) Calculer $K^\circ(25^\circ\text{C})$.

Exercice 3

A une solution de chlorure de cadmium à $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L on ajoute du fer en poudre en excès.

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$ et $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$.

- 1) Ecrire la réaction qui se produit. Calculer sa constante d'équilibre.
- 2) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre et le potentiel des couples rédox à l'équilibre.

Exercice 4

Déterminer la valeur du potentiel standard :

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ où H_2O_2 est l'eau oxygénée. On donne :

$$E^\circ_1(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68\text{V}$$

$$E^\circ_2(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$$

L'eau oxygénée est-elle stable en solution ? Si non, calculer la constante de l'équilibre de dismutation. Conclure.

EXC OX RED

1/1



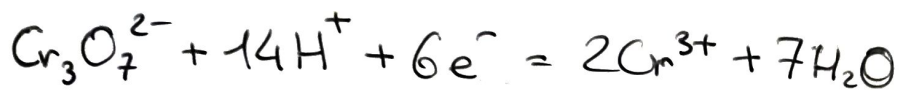
$$\begin{aligned} \Rightarrow E &= E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}] \\ &= -0,44 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-2}) \\ &= -0,50 \text{ V} \end{aligned}$$

1/2



$$\begin{aligned} \Rightarrow E &= E^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= 0,77 + \frac{0,06}{1} \log \frac{0,5}{0,01} \\ &= 0,87 \end{aligned}$$

1/3



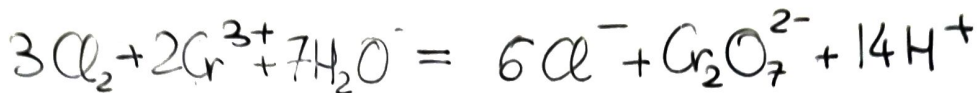
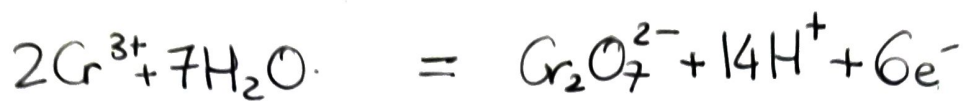
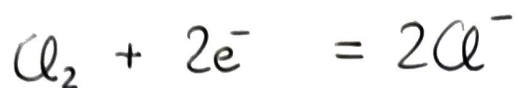
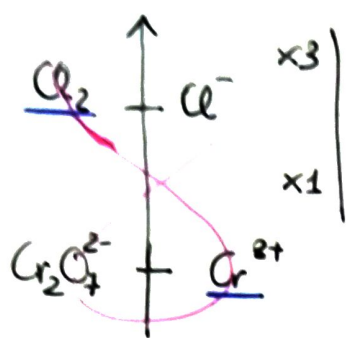
$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= E^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot \boxed{10^{-30}}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$= 1,04 \text{ V}$$

EX C OX RED

2/1

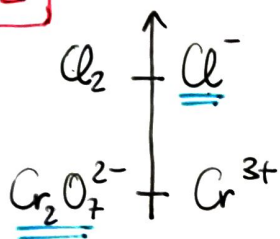


$$\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{red}})$$

$$= \frac{6}{0,06} (1,36 - 1,33)$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^3 > 1 \Rightarrow \text{vérifie } \gamma$$

2/2



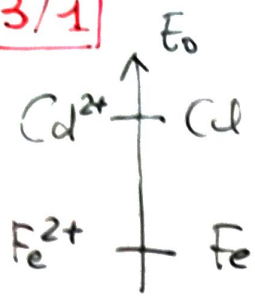
Ne suit pas le γ , donc on aura $K^0 < 1$

$$\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E^0_{\text{ox}} - E^0_{\text{red}})$$

$$= \frac{6}{0,06} (1,33 - 1,36)$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^{-3}$$

3/1



$$K^0 = 10^{\frac{2}{0,06}(-0,40 - -0,44)} = 22$$



$$\text{FI} \quad 10^{-2} \quad \text{excès} \quad / \quad 0$$

$$t \quad 10^{-2} - x \quad \text{excès} \quad / \quad x$$

$$e_y \quad 10^{-2} - x_{e_y} \quad \text{excès} \quad / \quad x_{e_y}$$

$$Q_{e_y} = K^0 \quad (\text{LAM})$$

$$= \frac{a_{e_y}(\text{Cd}) a_{e_y}(\text{Fe}^{2+})}{a_{e_y}(\text{Fe}) a_{e_y}(\text{Cd}^{2+})}$$

$$= \frac{x_{e_y}}{10^{-2} - x_{e_y}} = K^0$$

$$\Rightarrow x_{e_y} = \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{cases}
 E_{e_y}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \\
 E_{e_y}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) =
 \end{cases} \quad \parallel$$

EX 3 OXRED

3/1 suite

$$x_{\text{eq}} = \frac{10^{-2} K^0}{1 + K^0} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3/2

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}}{1} \\ &= -0,44 + 0,03 \log 10^{-2} \\ &= -0,50 \text{ V} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) &= E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}{1} \\ &= -0,40 + 0,03 \log (10^{-2} - 9,6 \cdot 10^{-3}) \\ &= -0,50 \text{ V} \end{aligned}$$

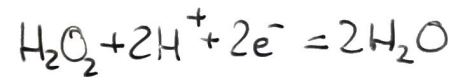
$$= E_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \quad \text{par unicité du potentiel redox.}$$

4

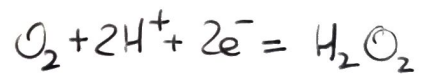
remq

On considère $O_2(g)$ et $H_2O_2(aq)$

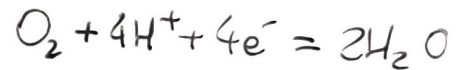
$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_2O_2]_{eq} [H^+]_{eq}^2}{p_{O_2} c_0}$$



$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{p_{O_2} [H^+]_{eq}^2}{p^{\circ} c_0 [H_2O_2]_{eq}}$$



$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{O_2} [H^+]_{eq}}{p^{\circ} c_0^2}$$



À l'équilibre, il y a unicité du potentiel:

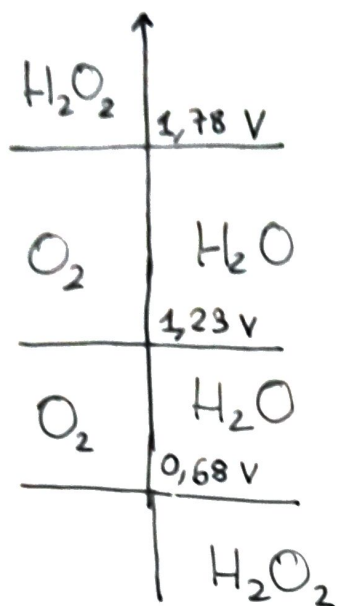
$$E_{eq} = E_{1eq} = E_{2eq}$$

$$\Rightarrow E_{eq} + E_{1eq} = 2E_{2eq}$$

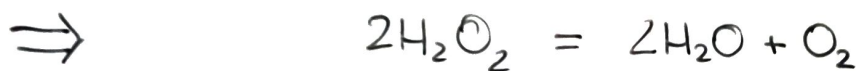
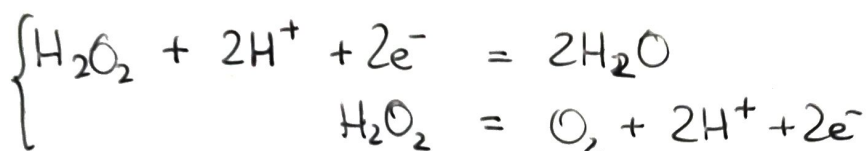
$$\vdots$$

$$E^{\circ} + E_1^{\circ} = 2E_2^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow E^{\circ} = 2E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = 1,78 \text{ V}$$



H_2O_2 ne peut avoir deux domaines de prédominance disjoints, il se dismute.



$$n_{\text{O}}(\text{O}) = -\text{I} \rightarrow n_{\text{O}}(\text{O}) = -\text{II} + n_{\text{O}}(\text{O}) = 0$$

$$K^{\circ}_{\text{dismut}} = 10^{\frac{2}{0,06}(E^{\circ} - E_1^{\circ})}$$

$$\approx 10^{40}$$

$$\gg 1$$

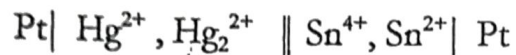
\Rightarrow réaction totale

remq

K° ne nous renseigne pas sur la vitesse de la réaction, elle est totale mais prendra sûrement des années

Exercice 5

Soit la pile :



Avec $[\text{Hg}^{2+}]_o = 1 \text{ mol/L}$ $[\text{Sn}^{4+}]_o = 0,01 \text{ mol/L}$
 $[\text{Hg}_2^{2+}]_o = 0,01 \text{ mol/L}$ $[\text{Sn}^{2+}]_o = 1 \text{ mol/L}$

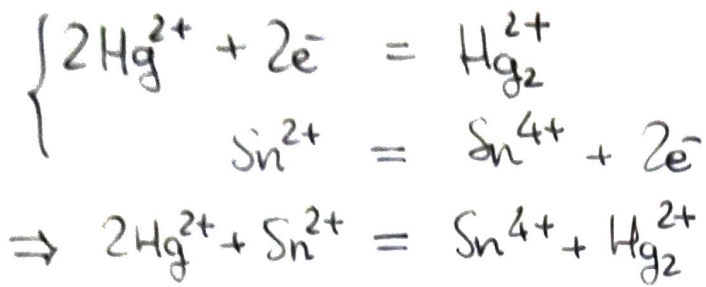
On donne:

$$E^{\circ}_1(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_2(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

- 1) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction en fonctionnement.
- 2) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.
- 3) Déterminer la quantité d'électricité ayant traversé le circuit. (le volume de chaque compartiment est de 0,5 L).

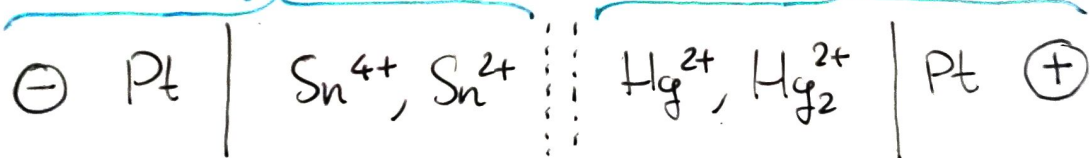
5/1



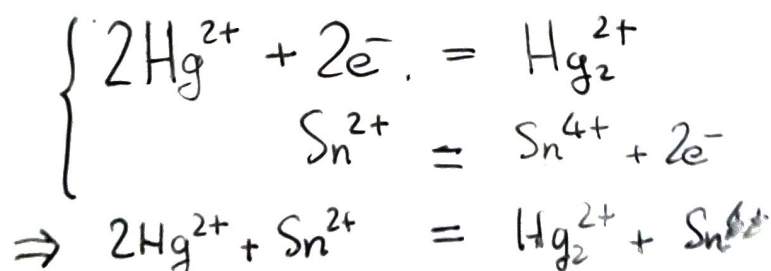
$$E_i(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]_0^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_0}$$
$$= 0,91 + 0,03 \log \frac{1^2}{0,01}$$
$$= 0,97 \text{ V}$$

$$E_i(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_0}{[\text{Sn}^{2+}]_0}$$
$$= 0,15 + 0,03 \log 10^{-2}$$
$$= 0,09 \text{ V}$$

$E_{i,1} > E_{i,2} \Rightarrow$ la demi-pile $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ est la cathode:
oxydation *réduction*



On a une réduction en $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$



$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,41 - 0,15)} = 2 \cdot 10^{25} \Rightarrow \text{réac. totale}$$

5/2

	$2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$			
EI (mol)	1	1	0,01	0,01
Eq	$1 - 2x_{\text{eq}}$	$1 - x_{\text{eq}}$	$0,01 + x_{\text{eq}}$	$0,01 + x_{\text{eq}}$

$$K^{\circ} = Q_{\text{EI}} = \frac{(0,01 + x_{\text{eq}})^2}{(1 - 2x_{\text{eq}})^2 (1 - x_{\text{eq}})}$$

$$= 2 \cdot 10^{25}$$

$$\Rightarrow x_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}} = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}} = 0,51 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= [\text{Sn}^{4+}]_{\text{eq}}$$

$$E_{1\text{eq}} = E_{2\text{eq}} \Leftrightarrow 0,15 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}}^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{eq}}}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}} = \sqrt{0,51 \cdot 10^{\frac{2}{0,06}(0,15 - 0,991)}}$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5/3

$$Q = I \Delta t$$

$$= n_{\text{transf}}(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

$$n_{\text{transf}}(e^-) = n_{\text{Hg}^{2+} \text{ disparu}} = 2n_{\text{Sn}^{4+} \text{ formé}}$$

$$= 1 \cdot V$$

$$= 1 \cdot 0,5$$

$$= 0,5 \text{ mol}$$

$$Q = 0,5 \cdot \mathcal{F} = 0,5 \cdot 96\,500 = 48\,250 \text{ C}$$

$$= 13\,472 \text{ mAh}$$

$$\text{car } 1 \text{ mAh}$$

$$= 10^{-3} \text{ Ah}$$

$$= 10^{-3} \cdot 3600 \text{ A} \cdot \text{s}$$

$$= 3,6 \text{ C}$$

Exercice 6

On introduit dans une cuve 100 litres d'air prélevé au cœur de Paris. On y ajoute 100 mL d'eau (SO_2 est un gaz totalement soluble dans ces conditions). On obtient $V_A = 100$ mL d'une solution aqueuse (A) de SO_2 dissous à laquelle on ajoute un excès de diiode : $V_0 = 2$ mL d'une solution de diiode (I_2) à $C_0 = 10^{-3}$ mol/L. La température est fixée à 298 K.

Le dioxyde de soufre (SO_2) réagit avec le diiode (I_2).

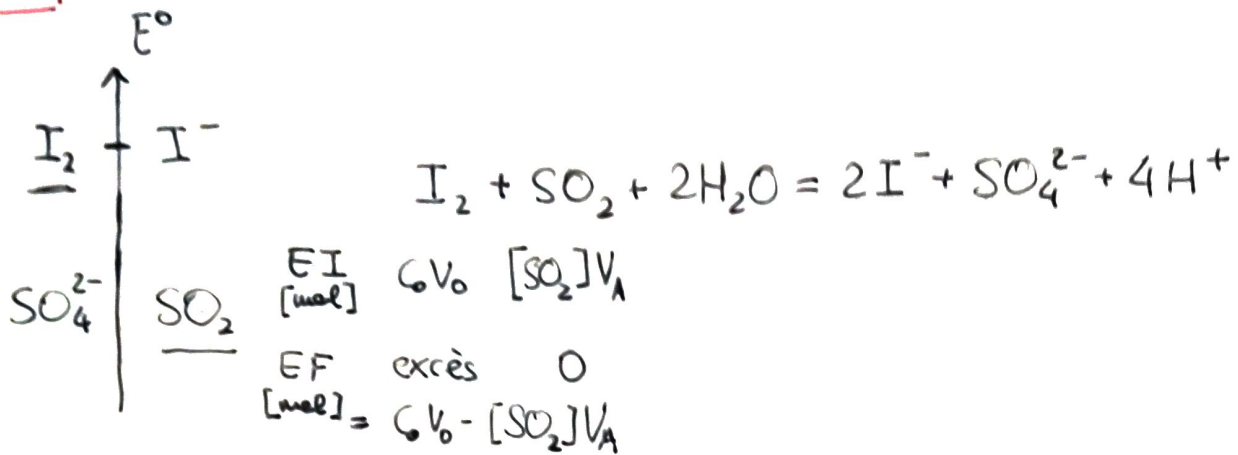
- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2) Donner l'expression de sa constante d'équilibre en fonction des potentiels standards des couples redox mis en jeu.
- 3) Calculer cette constante d'équilibre à 298 K. Conclure.

On dose le diiode en excès par du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à la concentration $C_1 = 10^{-4}$ mol/L. Le volume à l'équivalence est $V_e = 34.8$ mL.

- 4) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage du diiode en excès par le thiosulfate.
- 5) Calculer la concentration de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans l'air de Paris en mol/ m^3 .
- 6) La valeur limite est de 410 μg de $\text{SO}_2(\text{g})$ par m^3 d'air (moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 12 h par an). Conclure sur la qualité de l'air prélevé à Paris ce jour-là.

Données à 298 K : $E_1^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0.17$ V, $E_2^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62$ V, $E_3^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.09$ V. $M(\text{SO}_2) = 64$ g/mol.

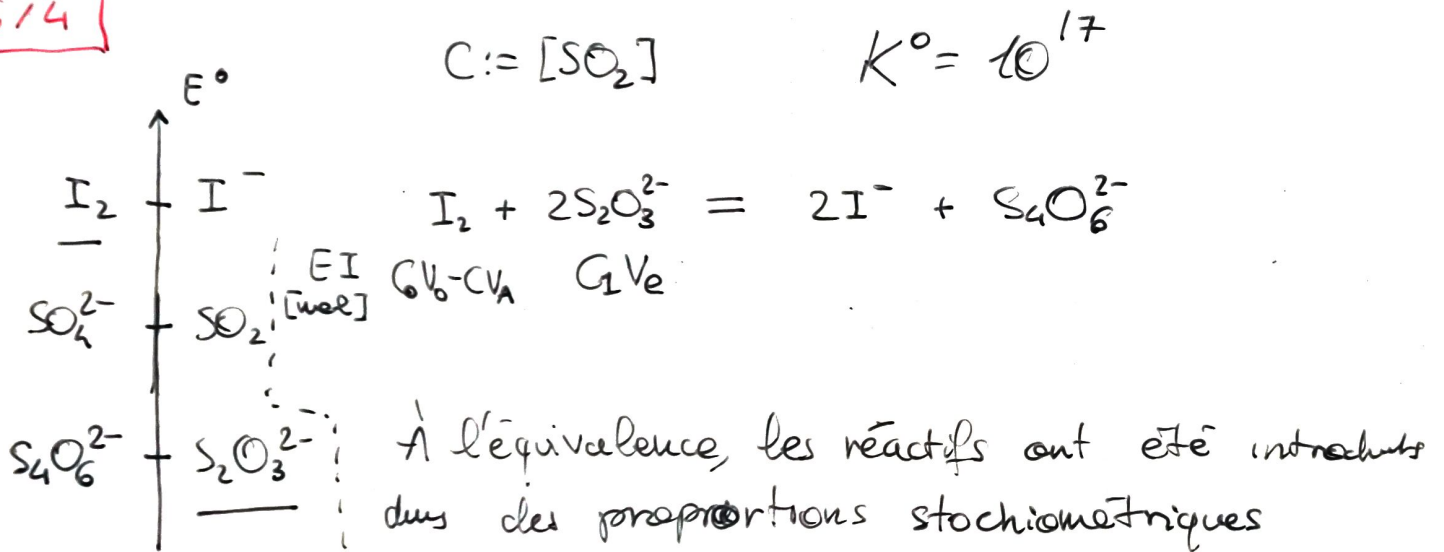
6/1



6/2+3

$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} (0,62 - 0,17) \Rightarrow K^\circ = 10^{15} \gg 1 \Rightarrow \text{totale}$

6/4



eq $C_0V_0 - C V_A - \sum_{eq} C_1V_e - 2 \sum_{eq} C_2V_e = 0$
 $[mol]$

$C_0V_0 - C V_A = \frac{C_1V_e}{2}$
 $\Leftrightarrow C = \frac{1}{V_A} \left(C_0V_0 - \frac{C_1V_e}{2} \right) = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

6/5 Quantité de matière dissoute pour 100L d'air

$$n = C V_A = 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

pour $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ d'air :

$$n = 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 10 = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

6/6

$$M(\text{SO}_2) \cdot n = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 166 \text{ } \mu\text{g}.$$