

Chimie | Chapitre 7 | Correction TD (C7)

Exercice n°1 • Nombres d'oxydation ☆☆☆

Dans toutes les entités, $do(O) = -II$ et $do(H) = I$. De plus, le do de l'entité est égal à sa charge. On en déduit :

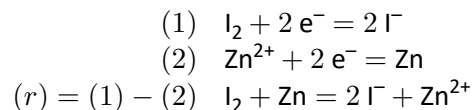
Entité	Équation	do de Mn ou Cl
Mn	$do(Mn) = 0$	0
MnO ₂	$do(Mn) + 2 do(O) = 0$	IV
MnO ₄ ²⁻	$do(Mn) + 4 do(O) = -II$	VI
Mn ³⁺	$do(Mn) = III$	III
Mn ₂ O ₃	$do(2 Mn) + 3 do(O) = 0$	III
Mn(OH) ₃	$do(2 Mn) + 3 do(O) + 3 do(H) = 0$	III
Cl ₂	$do(2 Cl) = 0$	0
ClO ₄ ⁻	$do(Cl) + 4 do(O) = -I$	VII
HOCl	$do(Cl) + do(O) + do(H) = 0$	I
ClO ⁻	$do(Cl) + do(O) = -I$	I

Exercice n°2 • Équilibrage de réactions redox ☆☆☆

Pour chaque réaction, il faut identifier les deux couples mis en jeu, écrire les demi-équation, puis les combiner pour en déduire la réaction bilan. La constante d'équilibre se calcule grâce à la formule :

$$K = 10^{\frac{n}{0,06}(E^\circ(\text{ox}) - E^\circ(\text{red}))}$$

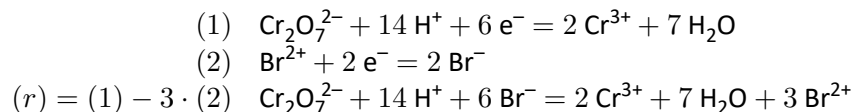
Réaction entre I₂ et Zn :



Avec :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{43,4}$$

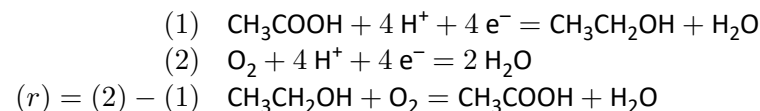
Réaction entre Cr₂O₇²⁻ et Br⁻ :



Avec :

$$K = 10^{\frac{6}{0,06}(E_3^\circ - E_4^\circ)} = 10^{24}$$

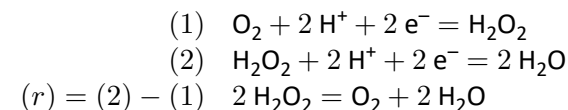
Réaction entre CH₃CH₂OH et O₂ :



Avec :

$$K = 10^{\frac{4}{0,06}(E_6^\circ - E_5^\circ)} = 10^{79,5}$$

Réaction de dismutation de H₂O₂ :



Avec :

$$K = 10^{\frac{2}{0,06}(E_8^\circ - E_7^\circ)} = 10^{36,3}$$

Exercice n°3 • Calcul de potentiels d'électrode ☆☆☆

On utilise la formule de Nernst pour le couple où les deux espèces sont présentes pour former la demi-pile.

1) Le nitrate d'argent contient des ions Ag⁺. Ils sont en contact avec Ag. Ainsi :

$$Ag^+ + e^- = Ag \quad \Rightarrow \quad E = E_5^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right) = \boxed{0,74 \text{ V}}$$

2) Le sulfate de fer (II) contient des ions Fe²⁺. Ils sont en contact avec Fe. Ainsi :

$$Fe^{2+} + 2 e^- = Fe \quad \Rightarrow \quad E = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^\circ}\right) = \boxed{-0,50 \text{ V}}$$

3) Le sulfate de fer (II) contient des ions Fe²⁺. Le chlorure de fer (III) contient des ions Fe³⁺. Le platine n'intervient dans aucun couple. Ainsi :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \Rightarrow \quad E = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = \boxed{0,87 \text{ V}}$$

4) Le dichromate de potassium contient des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Le chlorure de chrome (III) contient des ions Cr^{3+} . Le platine n'intervient dans aucun couple. Ainsi :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$$

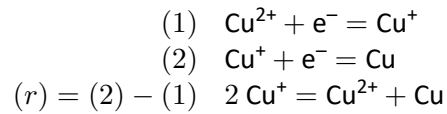
$$\Rightarrow E = E_4^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 (C^\circ)^{13}} \right) = \boxed{1,04 \text{ V}}$$

5) L'acide chlorhydrique contient des ions Cl^- . Il est en contact avec du dichlore Cl_2 . Le platine n'intervient dans aucun couple. Ainsi :

$$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^- \Rightarrow E = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}{([\text{Cl}^-]/C^\circ)^2} \right) = \boxed{1,45 \text{ V}}$$

Exercice n°4 • Dismutation du cuivre (I) ★★☆☆

1) On envisage la réaction de dismutation de Cu^+ :

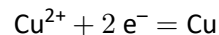


Avec :

$$K = 10^{\frac{1}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 10^{5,8} \gg 1$$

La réaction est totale, Cu^+ se dismute entièrement, il n'est pas stable dans l'eau.

2) On envisage le couple :



On écrit le potentiel de Nernst de trois manières différentes, à l'aide des trois couples de l'exercice :

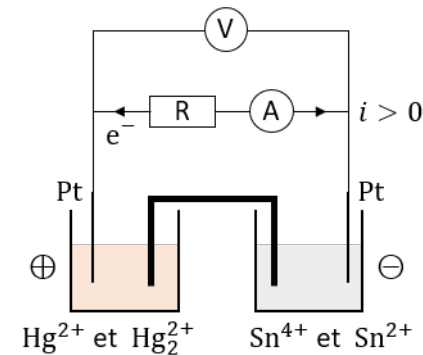
$$\begin{aligned} (1) \quad E &= E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right) \\ (2) \quad E &= E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{C^\circ} \right) \\ (3) \quad E &= E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \end{aligned}$$

On se rend compte alors que :

$$(3) = \frac{(1) + (2)}{2} \Rightarrow \boxed{E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 0,345 \text{ V}}$$

Exercice n°5 • Pile étain-mercure ★★☆☆

1) Schéma :



2) Demi-équation du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:

$$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}^{2+} \Rightarrow \boxed{E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right) = 0,09 \text{ V}}$$

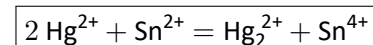
Demi-équation du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$:

$$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+} \Rightarrow \boxed{E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2 C^\circ} \right) = 0,97 \text{ V}}$$

Puisque $E_1 < E_2$, alors (2) est la borne positive et (1) la borne négative de la pile.

$$\boxed{fem = E_2 - E_1 = 0,88 \text{ V}}$$

Équation de la réaction :



3) La pile arrête de débiter du courant lorsque :

$$E_1 = E_2 \Leftrightarrow Q_r = K = 10^{\frac{2}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 10^{25,3} \gg 1$$

La réaction est quantitative. On en déduit $x_{max} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi :

$$[\text{Sn}^{4+}]_f = [\text{Sn}^{2+}]_f = [\text{Hg}_2^{2+}]_f = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Et :

$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}]_f [\text{Hg}_2^{2+}]_f C^\circ}{[\text{Sn}^{2+}]_f [\text{Hg}^{2+}]_f} \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}]_f = 2,3 \cdot 10^{-26} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Durant toute l'utilisation de la pile, il y a $2\xi_{max} = 2x_{max}V_0$ moles d'électrons qui ont circulé, soit une charge :

$$Q = 2x_{max}V_0\mathcal{F} = 4825 \text{ C}$$

4) Dans l'état final,

$$E_2 = E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]_f}{[\text{Sn}^{2+}]_f}\right) = 0,15 \text{ V}$$

Exercice n°6 • Pile de concentration



1) Demi réaction du couple Cu^{2+}/Cu :

$$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu} \Rightarrow E_{1,2} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{1,2}}{C^\circ}\right)$$

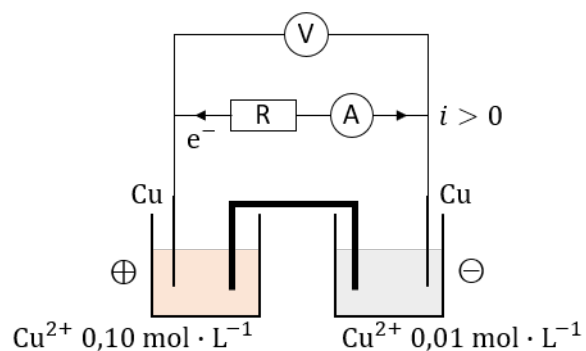
On trouve :

$$E_1 = 0,31 \text{ V}$$

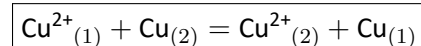
$$E_2 = 0,28 \text{ V}$$

$$fem = 0,03 \text{ V}$$

Puisque $E_1 > E_2$, alors (1) est la borne positive et (2) la borne négative de la pile.



Équation globale de la pile :



2) Dans l'état final,

$$E_2 = E_1 \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{(1)} = [\text{Cu}^{2+}]_{(2)} \Rightarrow x_f = 0,045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{(1),f} = [\text{Cu}^{2+}]_{(2),f} = 0,055 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

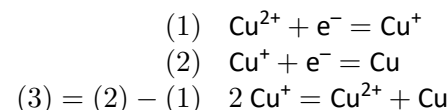
Durant toute l'utilisation de la pile, il y a $2\xi_f = 2x_fV_0$ moles d'électrons qui ont circulé, soit une charge :

$$Q = 2x_fV_0\mathcal{F} = 434 \text{ C}$$

Exercice n°7 • Oxydoréduction et précipitation



1) On envisage la réaction de dismutation de Cu^+ :

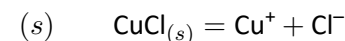


Avec :

$$K_3 = 10^{\frac{1}{0,06}(E_2^\circ - E_1^\circ)} = 10^{5,8} \gg 1$$

La réaction est totale, Cu^+ se dismute entièrement, il n'est pas stable dans l'eau.

2) Réaction de dissolution de CuCl :



La réaction recherchée s'écrit : $(r) = -(3) - 2(s)$. La constante d'équilibre vaut :

$$K = K_3^{-1} K_s^{-2} = 10^{8,2}$$

Tableau d'avancement :

	$\text{Cu}_{(s)}$	+	Cu^{2+}	+	2Cl^-	=	$2 \text{CuCl}_{(s)}$
EI	Excès		0,1		0,2		0
EF	/		$0,1 - x_f$		$0,2 - 2x_f$		$2x_f$

La résolution de la LAM à la calculatrice donne : $x_f = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$K = K_3^{-1} K_s^{-2} = 10^{8,2}$$

Ainsi :

$$[\text{Cu}^{2+}]_f = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_f = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\frac{n_{\text{CuCl}}}{V} = 1,97 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

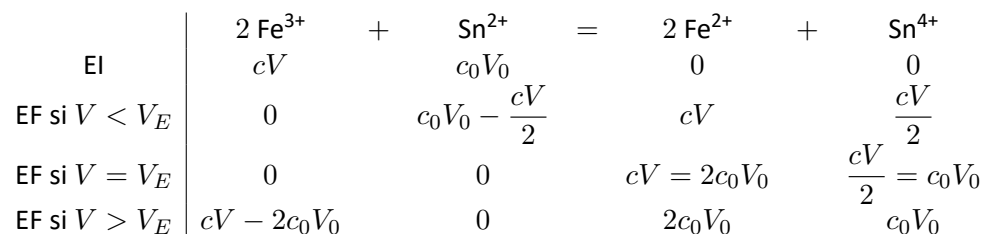
L'essentiel des atomes de cuivre est bien au degré d'oxydation (+I), sous la forme CuCl.

Exercice n°8 • [Dosage] Dosage potentiométrique



1) On a besoin d'une électrode de platine plongée dans la solution, qui mesurera le potentiel de Nernst des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Il faut également une électrode de référence (par exemple ECS) qu'on plongera dans la solution pour assurer le contact électrique.

2) La réaction de titrage (totale) est la suivante :



Volume d'équivalence :

$$cV_E = 2c_0 V_0 \Rightarrow V_E = \frac{2c_0 V_0}{c} = 10 \text{ mL}$$

La tension mesurée entre les deux électrodes vaut :

$$u = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$$

Le potentiel de l'électrode de platine E_{Pt} se calcule avec la formule de Nernst sur l'un des deux couples : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Si $V < V_E$, on utilise le couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ car les deux espèces sont présentes en quantité non négligeable en solution :

$$V = \frac{V_E}{2} = 5 \text{ mL} \Rightarrow E_{\text{Pt}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c_0/2}{c_0/2}\right) = E_2^\circ$$

$$\Rightarrow u = -0,11 \text{ V}$$

Si $V > V_E$, on utilise le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ car les deux espèces sont présentes en quantité non négligeable en solution :

$$V = \frac{3V_E}{2} = 15 \text{ mL} \Rightarrow E_{\text{Pt}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{c_0}{2c_0}\right) = E_1^\circ - 0,018$$

$$\Rightarrow u = 0,51 \text{ V}$$

$$V = 2V_E = 20 \text{ mL} \Rightarrow E_{\text{Pt}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{2c_0}{2c_0}\right) = E_1^\circ$$

$$\Rightarrow u = 0,53 \text{ V}$$

À l'équivalence, on utilise le fait que les réactifs ayant été introduits en proportion stœchiométriques. On a donc : $[\text{Fe}^{3+}] = 2 [\text{Sn}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 2 [\text{Sn}^{4+}]$. On peut alors combiner les deux loi de Nernst :

$$V = V_E \Rightarrow 3 E_{\text{Pt}} = \underbrace{E_1^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)}_{\text{couple Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \underbrace{2 E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)}_{2 \times \text{couple Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Pt}} = \frac{E_1^\circ + 2 E_2^\circ}{3}$$

$$\Rightarrow u = 0,10 \text{ V}$$

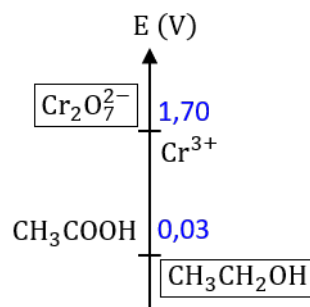
3) La frontière des zones de prédominance des formes oxydante et réductrice d'un indicateur coloré doit être proche du potentiel de la solution à l'équivalence (0,34 V ici). Le rouge neutre convient donc ici.

Exercice n°9 • Éthylotest

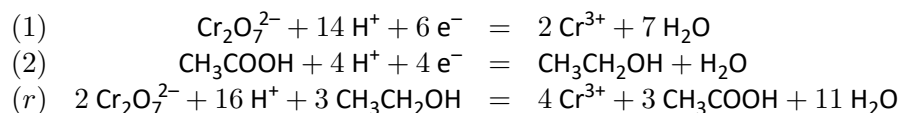


1) On détecte l'alcool (l'éthanol), donc $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

2) On a une réaction d'oxydoréduction entre le dichromate de potassium et l'éthanol.



Réaction : $(r) = 2 \cdot (1) - 3 \cdot (2)$



3) Nombre d'électrons échangés : 12. Constante d'équilibre de la réaction (r) :

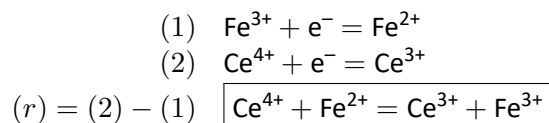
$$K = 10^{\frac{12}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{334}$$

La réaction est totale.

4) C'est Cr^{3+} qui est de couleur verte. Étant donné la constante d'équilibre, cette méthode est particulièrement sensible.

Exercice n°10 • [Dosage] Dosage de Fe (II) ★★★

1) Demi-équations + réaction de dosage :



2) La réaction (r) se fait avec échange de $n = 1 \text{ e}^-$. Ainsi, pour un avancement $\xi = 1 \text{ mol}$, la quantité d'électricité échangée vaut :

$$\boxed{Q = n\xi\mathcal{F} = 96500 \text{ C}}$$

3) Un tableau d'avancement permet de montrer immédiatement que :



Le potentiel de Nernst de la solution vaut donc :

$$E_{eq} = E_1^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}\right) = E_2^\circ + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

On effectue la demi-somme :

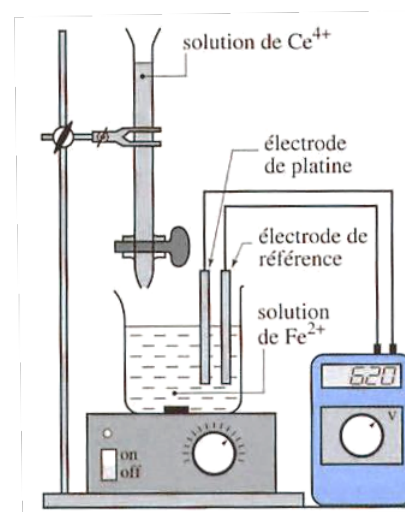
$$\boxed{E_{eq} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 1,25 \text{ V}}$$

4) On a :

$$\boxed{K = 10^{\frac{1}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{15,8} \gg 1}$$

La constante d'équilibre est très grande, on peut donc supposer la réaction quantitative.

5) Schéma du dosage :



On mesure la différence de potentiel :

$$u = E_{Pt} - E_{ECS}$$

6) En $y = 1$, les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} ont été mélangés en quantité stœchiométrique soit $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ (valable uniquement en $y = 1$) et $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ (valable tout le temps). On se retrouve dans le cas de la Q3. On en déduit :

$$\boxed{u(y = 1) = 1,25 - 0,25 = 1,00 \text{ V}}$$

7) En $y = 2$, on a $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$. Ainsi :

$$u(y = 2) = E_1^\circ = 0,25 = 1,47 \text{ V}$$

8) En $y = 0,5$, on a $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$. Ainsi :

$$u(y = 0,5) = E_2^\circ = 0,25 = 0,52 \text{ V}$$

9) On observe un large saut de potentiel. Il sera donc facile de repérer l'équivalence.