Corrigé TD Oxydoréduction

Exercice 01

1-

a) $2H^+ + 2é \leftrightarrow H_2$ réduction

(+I) (0)

b) $Mn^{+2} + 2\,H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4\,H^+ + 2é$ oxydation

(+II) (+IV)

c) $IO_3^- + 6H^+ + 5é \leftrightarrow ½\ I_2 + 3\,H_2O$ réduction

(+V) (0)

d) $O_2 + 4\,H^+ + 4é \leftrightarrow 2\,H_2O$ réduction

(0) (-II)

e) $I^- \leftrightarrow ½\ I_2 + 1é$ oxydation

(-I) (0)

f) $Cl_2 + 2é \leftrightarrow 2\,Cl^-$ réduction

(0) (-I)

g) $MnO_4^- + 8H^+ + 5é \leftrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$ réduction

(+VII) (+II)

h) $Cl_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow 2\,HClO + 2\,H^+ + 2é$ oxydation

(0) (+I)

2-

En combinant les demi-réactions **f)** et **h**)

$Cl_2 + 2é \leftrightarrow 2\,Cl^-$

$Cl_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow 2\,HClO + 2\,H^+ + 2é$

$2Cl_2 + 2\,H_2O \leftrightarrow 2\,Cl^- + 2HClO + 2H^+$

Réaction de dismutation : le chlore joue le rôle d'oxydant et de réducteur

En combinant les demi réactions et **c)** et **e**)

$IO_3^- + 6H^+ + 5é \leftrightarrow ½\ I_2 + 3\,H_2O$

$I^- \leftrightarrow ½\ I_2 + 1é\ )^{x\,5}$

$IO_3^- + 5\,I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_2 + 3\,H_2O$

Reaction d'amphotérisation =commutation=retrodismitation

Exercice 02:

a) $ClO^- + 2H^+ + 2é \leftrightarrow Cl^- + H2O$

-***Valeur de l'équivalent pour ClO^-***

Un ion ClO^- met en jeu 2é : eq= PM/2= 74.5/2 =37.25 g

-***Concentration en g/L***

C g/L= N .eq = 0.015 . 37.25=0.559 g/L

b) $Ce^{+4} + 1è \leftrightarrow Ce^{+3}$

Eq=PM=332 g

C = 16.6 g/L

c) $BrO_3^- + 6é + 6H^+ \leftrightarrow Br^- + 3\ H2O$

Eq=PM/6= 27.83 g

C= 6.96 g/L

Exercice 03 :

$E°_1 (O_2/ H2O) > E°_2 (Fe^{+3} / Fe^{+2})$

$O_2 + 4 H^+ + 4é \leftrightarrow 2 H_2O$ réduction $E1 = E°_1 + 0,059/4 \log [H^+]^4 P0_2 /[H2O]^2$

$Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3} + 1è$) 4 oxydation $E2 = E°_2 + 0,059 \log [Fe^{+3}] /[Fe^{+2}]$

$O_2 + 4Fe^{+2} 4 H^+ \leftrightarrow 4 Fe^{+3} + 2 H_2O$

A cette réaction correspond la constante d'équilibre K

$$K = \frac{[Fe^{+3}]^4}{[Fe^{+2}]^4 . [H+]^4}$$

À l'equilibre E1=E2 :

$E°_1 - E°_2 = 0,059/4 \log [Fe^{+3}]^4 /[Fe^{+2}]^4 - 0,059/4 \log [H^+]^4 P0_2 /[H2O]^2$

$= 0,059/4 \log [Fe^{+3}]^4 /[Fe^{+2}]^4 [H^+]^4$ } K

logK=(1.23-0.77)4/0.059= 35.93

K= $10^{35.93}$ réaction totalement déplacée vers la droite

En se réduisant l'oxygène provoque l'oxydation des Fe^{+2} en Fe^{+3}

Autrement dit les solutions de Fe^{+2}ne sont pas stables dans l'air

Exercice 04 :

1- E1= $E°_1$+0.059 /2 log $[H^+]^2$ [Q] /[QH2]

E1= $E°_1$ -0.059pH+0.03 log [Q] /[QH2]

[Q] =[QH2] =1M

E1= $E°_1$ -0.059pH= $E_1°'$

2- $E_1°'$ = +0.435 V à PH= 5

$E°_1$ = $E_1°'$ + 0.059 pH= **0.73 V**

À pH= 3 **$E_1°'$ = $E°_1$ -0.059pH = 0.73- 0.059 . 3= 0.553 V**

3- Les ions H^+n interviennent pas dans la demi réaction 2,le potentiel du couple ferrocyanure ferricyanure est donc indépendant du pH

E2 = $E°_2$ + 0,059 log $[Fe(CN)_6^{3-}]$ /[$Fe(CN)_6^{4-}$]

4-

Q+ 2 H++2é ↔ QH_2

$Fe(CN)_6^{4}$ ↔ $Fe(CN)_6^{3-}$ + é)2

Q +2 [$Fe(CN)_6^{4-}$] +2H^+ ↔ QH2 +2 $[Fe(CN)_6^{3-}]$ (3)

SI le pH diminue ($[H^+]$ augmente) le réaction 3 se déplacera dans le sens 1 selon le chatelier

5- A pH=5 $E_1°'$ = 0.435 V

$E_2°$=+490V

$E_2° > E_1°'$ le couple $Fe(CN)_6^{3-}$ /[$Fe(CN)_6^{4-}$ est plus oxydant que Q/QH2 $Fe(CN)_6^{3-}$ /[$Fe(CN)_6^{4-}$: la reaction 3 est déplacée vers le sens 2 (vers la gauche)

6- A pH= 3 $E_1°'$ = 0.553V

$E_2°$=+490V

$E_1°' > E_2°$ le couple Q/QH2 est plus oxydant que $Fe(CN)_6^{3-}] /[Fe(CN)_6^{4-}$: la reaction 3 est déplacée vers le sens 1 (vers la droite)

Exercice 05 :

A-

$Ce^{+4} + 1è \leftrightarrow Ce^{+3}$)2

$H_2O_2 \leftrightarrow 2 H^+ + O_2 + 2è$

$2Ce^{+4} + H_2O_2 \leftrightarrow Ce^{+3} + 2 H^+ + O_2$

- n eq Ce^{+4} = n eq H202

M Ce . Z1 .V Ce= M H202 Z2 V H202

V Ce= 20 . 2 . 10^{-3} / 0.1 = 0.4 ml

B-

$$\text{Log K} = (E°1 - E°2)pq / 0{,}059$$

K= $10^{25.08}$

Réaction quantitative

C- La réaction est quantitative

1 mole H_2O_2 libère 1mole O_2

10^{-3} M H_2O_2 libère 10^{-3} M O_2 > Solubilité de l'oxygène 0.25 10^{-3} M :

Dégagement de l'oxygéne sous forme gazeuse (on observe des bulles au sein de la solution)

D-

- $Ce^{+4} + 4 OH^- \leftrightarrow Ce(OH)_4$

Ks = $[Ce^{+4}]$ $[OH^-]^4 = 10^{-54.8}$

$[OH^-] = \sqrt[4]{KS/[Ce+4]} =$ 1. 12 10^{-13} M

pH= 14 + log $[OH^-]$= 1.05

- $Ce^{+3} + 3 OH^- \leftrightarrow Ce(OH)_3$

$[OH^-] = 3.687\ 10^{-7}$ M et pH= 7.57

E- $0 < pH < 1.05$

F -

À pH= 7 formation de $Ce(OH)_4$

$Ks = [Ce^{+4}]\ [OH^-]^4 = 10^{-54.8}$

$[Ce^{+4}] = KS/[OH^-]^4 = KS/(Ke/H^+)^4$

$[Ce^{+4}] = 15.85\ [H^+]^4$

$E1 = E°_1 + 0.059 \log 15.85\ [H^+]^4 / [Ce^{+3}]$

$E_1°' = 1.512 - 0.24pH = -0.168\ V$

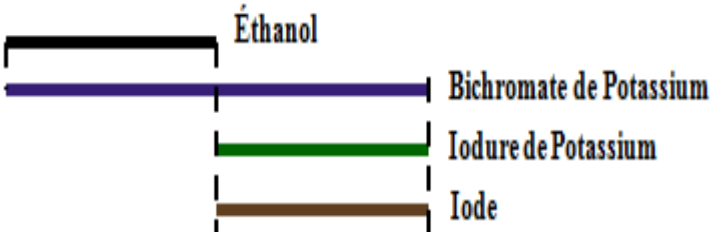
$H_2O_2 \leftrightarrow 2\ H^+ + O_2 + 2è$

$E2 = E°_2 + 0.059/2 \log [H^+]^2 [O2]/[H202]$

$E_2°' = E°_2 - 0.059pH = 0.67 - 0.059 \cdot 7 = 0.257\ V$

- **$E_2°' > E_1°'$**
  Log k = -14,40
  K= $3.98\ 10^{-15}$ reaction non quantitative

Exercice 06:



$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$
$CH_3\text{-}CH_2OH + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + 4è + 4\ H^+$

$2Cr_2O_7^{2-} + 3CH_3\text{-}CH_2OH + 16\ H^+ \leftrightarrow 4\ Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$
$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2é$

$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14\ H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7H_2O$

$$C_{ethanol} = \frac{n_{eq}\ Cr_2O_7^{2-}\ total\ -\ n_{eq}\ Cr_2O_7^{2-}\ excés}{Z \cdot V_{échantillon}} = 0.01\ M$$

$$C_{g/l} = 0.01 \cdot 46 = 0.046\ g/l$$