

corrigé type TD N°6

$\sum x N^{\circ} = 1$

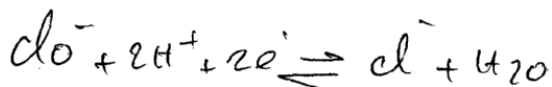
en notant  $C_N$  la concentration en normalité de la solution  $C_{g/l}$ , la concentration en g/l du soluté

$$eq = \frac{M}{n} \quad \text{et} \quad C_{g/l} \times eq = C_N \times M$$

\* équilibres d'oxydo-réduction mis en jeu et concentration en g/l pour les solutions suivantes:

a/- Hypochlorite de sodium 0,0150 N :  $NaClO \rightarrow Na^+ + ClO^-$

$NaClO$  se dissocie en donnant l'ion hypochlorite  $ClO^-$  forme oxydée de l'ion chlorure ( $Cl^-$ )



\* Valeur de l'équivalence pour  $ClO^-$

l'ion  $ClO^-$  met en jeu 2 électrons

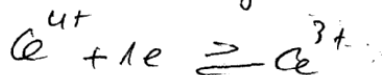
$$eq = \frac{M}{2} = \frac{74,5}{2} = 37,25 \text{ g}$$

$$C_{g/l} = \frac{0,0150 \times 74,5}{2} \Rightarrow C_{g/l} = 0,559 \text{ g/l}$$

b/- Nitrate cerrique 0,0500 N :

le sel se dissocie en donnant l'ion cerrique ( $Ce^{4+}$ )  
forme oxydée de l'ion cerreux ( $Ce^{3+}$ )

- système redox mis en jeu :



valeur de l'équivalence pour  $Ce^{4+}$

1 molécule  $Ce(NO_3)_4$  correspondant à 1 ion  $Ce^{4+}$  met en jeu 4 électrons donc :

$$e_q = M = 332,0g$$

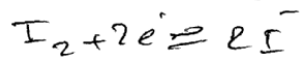
concentration en g/l :  $C_{g/l} = \frac{0,0500 \times 332,0}{1} = 16,6g/l$

\* 9- code 0,100 N

a Métaalloïde correspond à la molécule d'iode ( $I_2$ )

forme oxydée de l'ion iodure ( $I^-$ )

\* système redox mis en jeu :



\* Valeur de l'équivalence pour  $I_2$  :

$I_2$  met en jeu 2 électrons  $e_q = \frac{M}{2} = \frac{127,0 \times 2}{2} = 127g$

\* concentration en g/l :  $C_{g/l} = \frac{0,100 \times 127 \times 2}{2}$

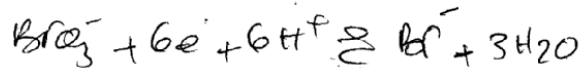
$$C_{g/l} = 12,7g/l$$

d/ Bromate de potassium 0,250 N

ce sel se dissocie en donnant l'ion bromate ( $BrO_3^-$ )

forme oxydée de l'ion Bromure ( $Br^-$ )

\* système redox mis en jeu



\* valeur de l'équivalent pour  $BrO_3^-$

1 ion  $\text{BrO}_3^-$  met en jeu 6 électrons

$$m_p = \frac{M}{6} = \frac{167,0}{6} = 27,83 \text{ g}$$

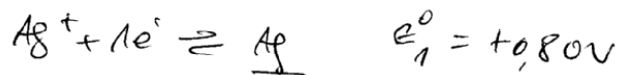
concentration en g/l:  $C_g(\text{l}) = \frac{0,250 \times 167,0}{6}$

$$C_g(\text{l}) = 6,96 \text{ g/l}$$

EX N° 2

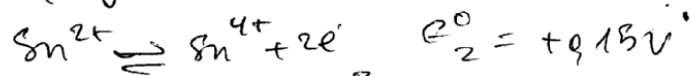
$$\text{Ag}^+/\text{Ag} : E_1^0 = +0,80 \text{ V}, \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} : E_2^0 = +0,15 \text{ V}$$

\*  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (système 1)



$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+] = +0,80 + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

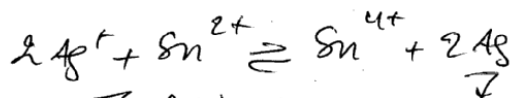
\*  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  (système 2)



$$E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = +0,15 + 0,0295 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

a/- équation chimique de la réaction

$E_1^0 > E_2^0$ , par conséquent les ions  $\text{Ag}^+$  oxydent les ions  $\text{Sn}^{2+}$  selon :



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

b/- Calcul de la constante d'équilibre  $K$

$$\log K = \frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059} = 22,03$$

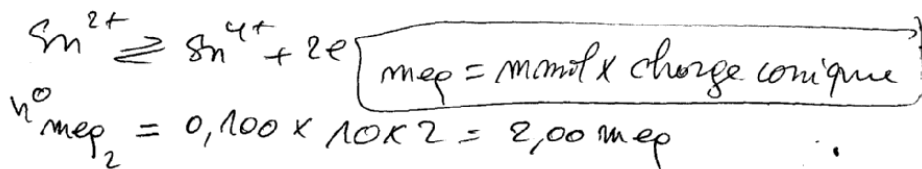
donc la réaction  $2Ag^+ + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Ag$  est  
totalement déplacée vers la droite

c) concentrations des différentes espèces en solution  
dans la solution B

\* Volume de la solution B :

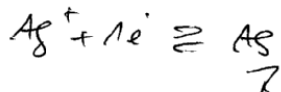
$$V = 10 + 5 = 15 \text{ ml}$$

\* nombre de milliequivalents ( $n_{\text{meq}_2}^\circ$ ) dans 10 ml de  
 $Sn^{2+}$  (0,100 M) solution A



$$n_{\text{meq}_2}^\circ = 0,100 \times 10 \times 2 = 2,00 \text{ meq}$$

\* Nombre de milliequivalents ( $n_{\text{meq}_1}^\circ$ ) présents dans  
5 ml de  $Ag^+$  0,100 M :



$$n_{\text{meq}_1}^\circ = 0,100 \times 5 = 0,5 \text{ meq}$$

Bilan :

$$n_{\text{meq}} Sn^{2+} = 2,00 - 0,500 = 1,5 \text{ meq}$$

$$n_{\text{meq}} Sn^{4+} = 0,500 \text{ meq}$$

calcul des concentrations de  $Ag^+$ ,  $Sn^{2+}$  et  $Sn^{4+}$  à l'équilibre

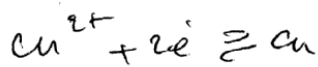
$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{4,50}{15,0 \times 2} = 0,150 \text{ M}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{0,500}{15,0 \times 2} = 0,0167 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] \times K}} = 5,78 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

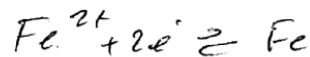
Ex N° 3

\* électrode de cuivre.



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = (0,34 - 0,03\text{V}) = 0,31\text{V}$$

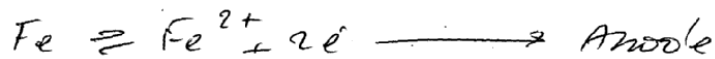
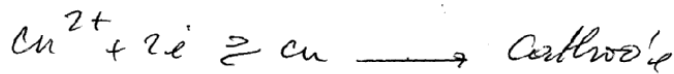
\* électrode de fer:



$$E_{\text{Fe}} = -0,44\text{V} + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}] = (-0,44 - 0,03\text{V}) = -0,47\text{V}$$

②-  $E_{\text{Cu}} > E_{\text{Fe}} \rightarrow$  l'électrode de cuivre est la cathode et celle de fer est l'anode.

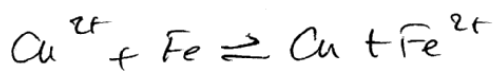
demi-réactions d'oxydo-réduction



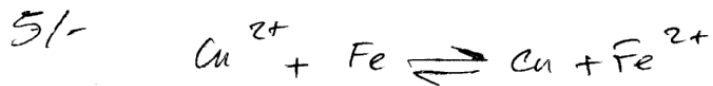
③ la force électromotrice:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Fe}} = 0,31 + 0,47 = 0,78\text{V}$$

31. la réaction de fonctionnement de la pile.



$$\Delta E^\circ = \frac{0,06}{2} \log K \Rightarrow K = \underline{10^{26}}$$



$t=0$     0,1    -    0,1

$t_{eq}$     0,1 - x       0,1 + x

Le  $\text{Cu}^{2+}$  est le réactif limitant  
 la constante d'équilibre est très élevée, ce qui  
 permet d'écrire à l'équilibre:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 - x = \varepsilon \Rightarrow x = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 + x = 0,2 \text{ M} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K} = 2 \cdot 10^{-27} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-27} \text{ M}$$

\* calcul à l'équilibre du potentiel des électrodes  
 à l'équilibre électrochimique

$$\Delta E (f_{em}) = 0 \text{ V d'où}$$

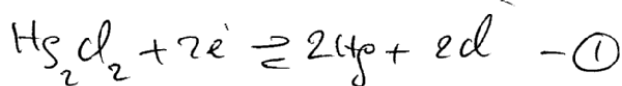
$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Fe}} = -0,44 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,46 \text{ V}$$

EX N° 4

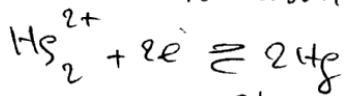
1- le couple d'oxydo-réduction relatif à cette électrode  
 est formé de l'élément mercure au nombre  
 d'oxydation 0 et du même élément au nombre

d'oxydation  $\circ$ .

le potentiel d'équilibre correspond à la réaction d'électrode suivante:



elle est combinaison des deux équations:



$$E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E(\text{Hg}(1)/\text{Hg}(0))$$

la relation de Nernst s'écrit:

$$\begin{aligned} E(\text{ECS}/\text{ESH}) &= E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + 0,059/2 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \quad \text{--- (1)} \\ &= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log [\text{Hg}_2^{2+}] \end{aligned}$$

$$E(\text{ECS}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log K_s / [\text{Cl}^-]^2 \quad \text{--- (2)}$$

on peut conclure à partir des réaction (1) et (2)

$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + 0,059/2 \log K_s$$

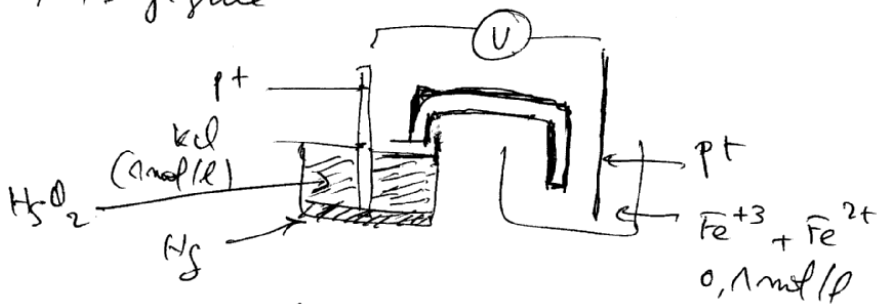
$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,79 + \left( \frac{0,059}{2} \right) \log (6,4 \cdot 10^{-18}) = 0,282 \text{ V}$$

$$\text{--- (1)} \Leftrightarrow E(\text{ECS}/\text{ESH}) = 0,282 + 0,059/2 \log \frac{1}{1} = 0,282 \text{ V}$$

$$(\text{KCl} = 1 \text{ M})$$

le potentiel d'équilibre d'électrode de calomel dépend

de la concentration en ions et pour une température fixée  
 a/a. figure



a) - le potentiel d'équilibre du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  par rapport  
 à l'électrode au calomel:

$$DE = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})/calomel = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})/ESH - E(ECS/ESH)$$

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+})/ESH = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059 \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|} = 0,77V$$

$$E(ECS/ESH) = 0,282$$

$$\Rightarrow DE = 0,49V$$

EXN°5



$$E = E^{\circ} + 0,059 \log [Ag^+]$$

$$E = 0,799 + 0,059 \log (0,0152) = 0,6911$$

$$* \text{ pH} = 6, \quad E = -41,2 \text{ mV}$$

$$\text{pH} = \text{inconnu}, \quad E = -200,4 \text{ mV}$$

Déterminer de la pente  $K$



$$U = E = K - \frac{0,059}{n} pX$$

ici :  $pX = pH$ ,  $n = 1$ ,  $0,059 = 59 \text{ mV}$

$$E = K - 59 pH \Rightarrow E + 59 pH = K$$

$$(E = -41,2 \text{ mV}, pH = 6)$$

$$\Rightarrow K = -41,2 + 59 \times 6 \Rightarrow K = 312,8 \text{ mV.}$$

donc pour  $E = -200,4 \text{ mV}$

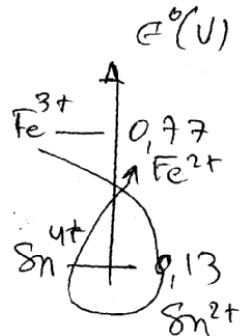
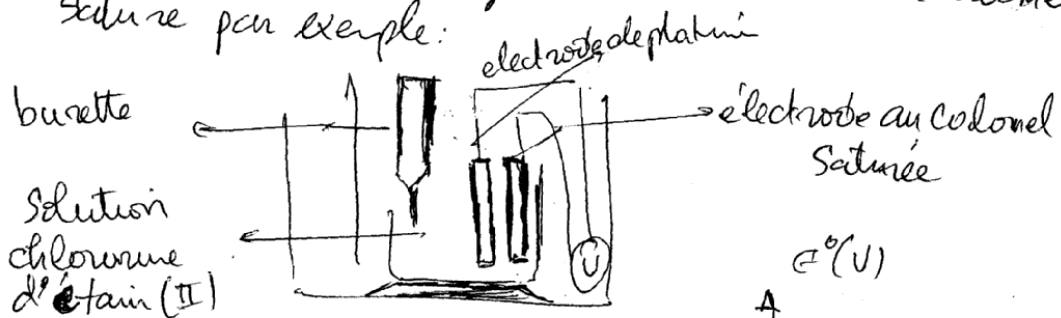
$$pH = \frac{K - E}{59} = \frac{312,8 + 200,4}{59}$$

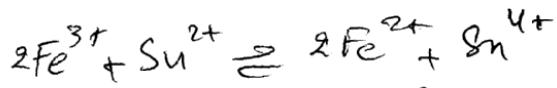
$$\Rightarrow pH = 8,7 \Rightarrow [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Ex N° 6

1. le montage est représenté ci-dessous : Deux électrodes sont nécessaires :

- une électrode de mesure : électrode de platine
- une électrode de référence : électrode au calomel saturée par exemple :





$$K_r = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$E_{1\text{éq}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$= E_{2\text{éq}} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}\right)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0,059}{2} \log K_r \\ \text{d'où } K_r &= 10^{\frac{2(E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}))}{0,059}} = 4,97 \cdot 10^{21} \end{aligned}$$

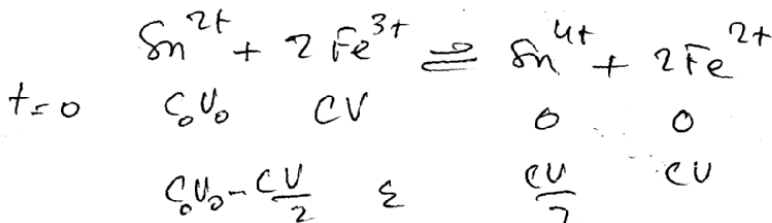
la réaction est quantitative.

$V_e$ : Volume versé à l'équivalence de ce dosage

$$V_0(\text{Sn}^{2+}) = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{2} E, \text{ soit } c_0 V_0 = \frac{C V_e}{2}$$

$$\text{d'où } V_e = 2 \frac{c_0}{C} \cdot V_0 = 10,0 \text{ ml.}$$

on fait un bilan en quantités de matières avant l'équivalence donc  $V < V_e = 10 \text{ ml}$



la force électromotrice

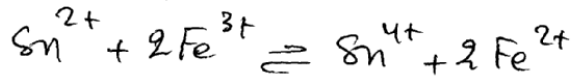
$$\mathcal{E} = f.e.m = E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}}$$

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}} + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_V}{2C_0V_0 - CV} \right)$$

$$E_{\text{réf}} = 0,24 \text{ V à } V = 5,0 \text{ ml (demi-équivalence)}$$

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - E_{\text{réf}} = 0,13 - 0,24 = -0,11 \text{ V}$$

équivalence :  $V = 10,0 \text{ ml}$



$$t=0 \quad C_0V_0 \quad 2C_0V_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t_{\text{eq}} \quad \mathcal{E} \quad 2\mathcal{E} \quad C_0V_0 \quad 2C_0V_0$$

la constante de réaction permet de déterminer  $\mathcal{E}$  :

$$K_r = \frac{C_0V_0 (2C_0V_0)^2 (V+V_0)^3}{\mathcal{E} (2\mathcal{E})^2 (V+V_0)^3} = \frac{C_0^3 V_0^3}{\mathcal{E}^3}$$

$$\mathcal{E} = \sqrt[3]{\frac{4C_0^3 V_0^3}{4K_r}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.}$$

par conséquent

$$\begin{aligned} f.e.m &= E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_0V_0}{\mathcal{E}} \right) - E_{\text{réf}} \\ &= 0,34 - 0,24 \Rightarrow f.e.m = +0,10 \text{ V} \end{aligned}$$

\* dans le cas présent, on peut aussi calculer  $\mathcal{E}_E$  en écrivant qu'à l'équilibre, les potentiels de tous les couples présents sont égaux

$$E_E = E_E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E_E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\text{soit } 3 E_E = 2 E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \log$$

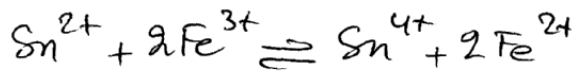
$$\left( \frac{|\text{Sn}^{4+}|_E \cdot |\text{Fe}^{3+}|_E}{|\text{Sn}^{2+}|_E \cdot |\text{Fe}^{2+}|_E} \right)$$

le bilan réalisé à l'équivalence conduit à :

$$E_E = \frac{2 E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{3} = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{soit } \sum E = E_E = E_{\text{ref}} = 0,10 \text{ V}$$

\* Après l'équivalence :  $V > 10 \text{ ml}$



$$f=0 \quad C_0 V_0 \quad C V \quad 0 \quad 0$$

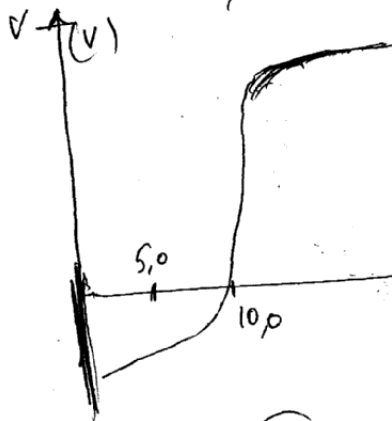
$$f_{\text{ep}} \quad \Sigma \quad C V - 2 C_0 V_0 \quad C_0 V_0 \quad 2 C_0 V_0$$

$$\Sigma = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \left( \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} \right) - E_{\text{ref}}$$

$$\Sigma = 0,53 + 0,059 \log \frac{C V - 2 C_0 V_0}{2 C_0 V_0}$$

$$\text{A } V = 15 \text{ ml} \Rightarrow \Sigma = 0,51 \text{ V}$$

$$\text{A } V = 20 \text{ ml} \Rightarrow \Sigma = 0,53 \text{ V}$$



\* le potentiel redox, de l'indicateur coloré se situe au voisinage du potentiel redox des couples présente en solution à l'équivalence soit 0,34 V  
le rouge neutre répond à ce critère