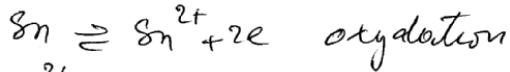


Corrigé type TD N° 6

Ex N° 1

couple redox:



* Quantités de matière

étain : $\frac{0,055}{118,7} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

d'après l'équation bilan : $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de cuivre

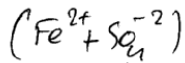
masse de cuivre : $63,5 \times 4,6 \cdot 10^{-4} = 0,0294 \text{ g}$

donc $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'ion cuivre II dans 0,5 litre

$\frac{4,6 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ion Cu^{2+}

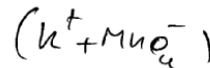
Ex N° 2

1/- la réaction se fait entre les ions Fe^{2+} et les ions MnO_4^- , les ions K^+ et les ions SO_4^{2-} ne participent pas à la réaction



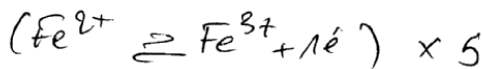
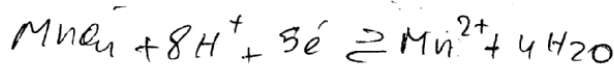
$V_2 = 50 \text{ ml}$

$C_2 = 0,4 \text{ mol/l}$

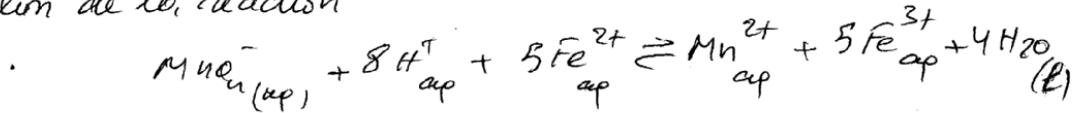


$C_1 = 0,2 \text{ mol/l}$

$V_1 = 30 \text{ ml}$



Bilan de la réaction



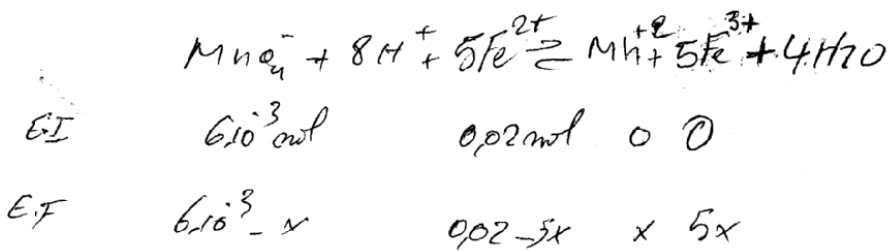
Quantité de matière initiale de MnO_4^- :

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = C_1 V_1 = 0,2 \times 30 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale de Fe^{2+} :

$$n_0(\text{Fe}^{2+}) = C_2 V_2 = 0,4 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement:



en supposant que MnO_4^- est limitant:

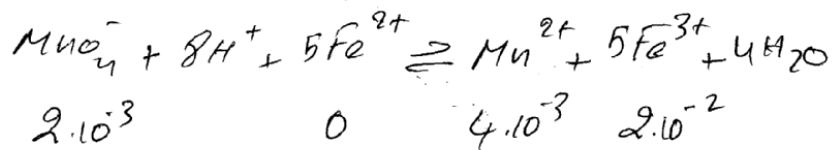
$$6 \cdot 10^{-3} - x = 0 \Rightarrow x = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

en supposant que Fe^{2+} est limitant: $0,02 - 8x = 0$.

$$\Rightarrow x = \frac{0,02}{8} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$2,5 \cdot 10^{-3} < 6 \cdot 10^{-3}$ donc: $x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, Fe^{2+} est le réactif limitant

Bilan de la matière à la fin de la réaction

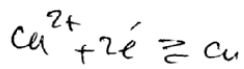


$$n(K^+) = C_1 V_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(SO_4^{2-}) = C_2 V_2 = 0,02 \text{ mol}$$

EX N° 3

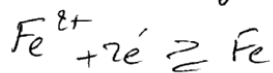
1 - électrode de cuivre



$$E_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu} = 0,34 + 0,03 \log [Cu^{2+}] = 0,31 \text{ V}$$

- électrode de fer :



$$E_{Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

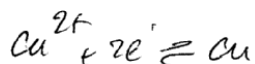
$$E_{Fe} = -0,44 + 0,03 \log [Fe^{2+}] = -0,47 \text{ V}$$

2) - on constate que $E_{Cu} > E_{Fe}$ ce qui permet de conclure que : l'électrode de cuivre est la cathode et celle de fer est l'anode

- Demi-réaction d'oxydation - réduction

on a oxydation à l'anode (fer) et réduction à la cathode (cuivre) ceci permet d'écrire :

- dans l'électrode de cuivre

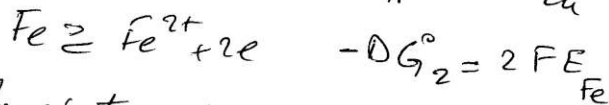
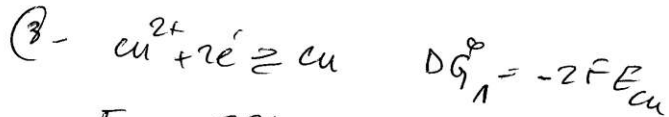


- dans l'électrode de fer : $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$

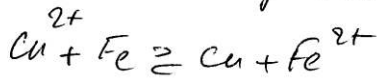
calcul de force électromotrice :

la fem (DE) de la pile est égale à la différence entre la cathode et l'anode

$$DE = E_{Cu} - E_{Fe} = 0,31 + 0,47 = 0,78V$$



la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :



$$DG_G = DG_1 - DG_2 = -2F(E_{Cu} - E_{Fe})$$

à l'équilibre on a :

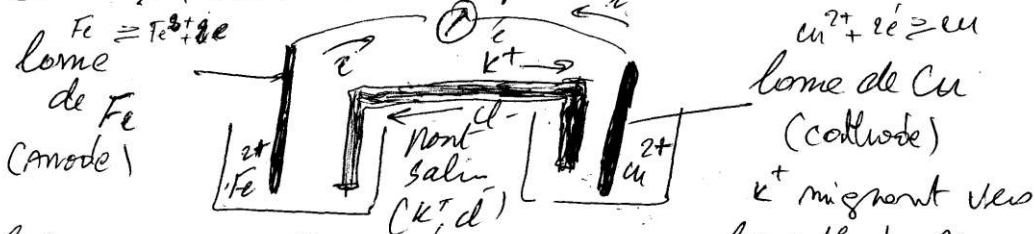
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0.$$

$$RT \ln K = -\Delta G^\circ = -2F(E_{Cu}^\circ - E_{Fe}^\circ) = 2FDE^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{RT}{2F} \ln K = DE^\circ} \Rightarrow \boxed{DE^\circ = \frac{0,06}{2} \log K}$$

$$0,03 \log K = 0,78 \Rightarrow \log K = 26 \Rightarrow K = 10^{26}$$

(4) - le schéma de la pile :



les anions Cl^- migrent vers l'anode pour s'associer aux ions Fe^{2+} formés

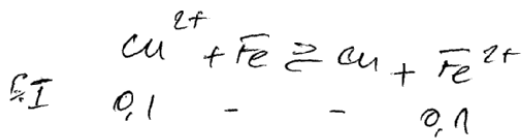
K^+ migrent vers la cathode pour remplacer Cu^{2+}

(5). le potentiel de chaque électrode

$$E_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + 0,03 \log [Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log [Cu^{2+}]$$

$$E_{Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} + 0,03 \log [Fe^{2+}] = -0,44 + 0,03 \log [Fe^{2+}]$$

pour calculer E_{Cu} et E_{Fe} il faut déterminer les concentrations $[Cu^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]$



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

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

$$[Fe^{2+}] = 0,1 + x = 0,2 M \Rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{[Fe^{2+}]}{K} = \frac{0,2}{10^{26}} = 2 \cdot 10^{-27} M$$

$$\boxed{\begin{array}{l} [Fe^{2+}] = 0,2 M \\ [Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-27} M \end{array}}$$

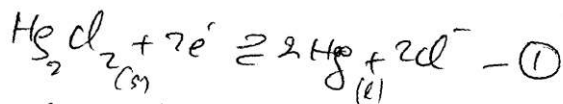
calcul, à l'équilibre, du potentiel des électrodes à l'équilibre électrochimique $\Delta E(\text{fem}) = 0V$

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

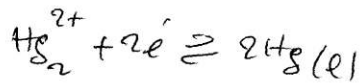
EX N° 4

1 - le couple d'oxydo-réduction relatif à cette électrode

est formé de l'élément mercure au nombre d'oxydation +2 et du même élément au nombre d'oxydation 0
 le potentiel d'équilibre correspond à la réaction d'électrode suivante :



elle est la combinaison des deux équations suivantes :



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

la loi de Nernst s'écrit :

ESH: électrode standard
 à l'hydrogène

$$E(\text{ECS}/\text{ESH}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (1)$$

$$= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$E(\text{ECS}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (2)$$

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

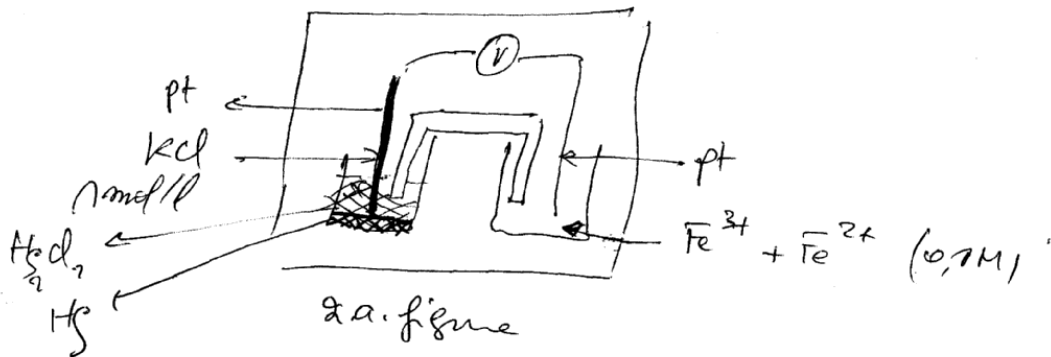
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{0,06}{2} \log K_s$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,79 + \frac{0,06}{2} \log (6,4 \cdot 10^{-18}) = 0,282 \text{ V}$$

$$(1) \Leftrightarrow E(\text{ECS}/\text{ESH}) = 0,282 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{1} = 0,282 \text{ V} \quad (K\text{Cl} = 1 \text{ M})$$

Le potentiel d'équilibre d'électrode de calomel dépend de la concentration en ions Cl^- pour une température fixée.

2-a. figure : schéma de la pile



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

$$\Delta E = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) / \text{calomel} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})/\text{ESH}} - E_{\text{ECS/ESH}}$$

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})/\text{ESH}} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 \text{V}$$

$$E_{\text{ECS/ESH}} = 0,282 \text{V}$$

$$\Delta E = 0,49 \text{V}$$

Ex N° 5



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

$$E = 0,799 + 0,06 \log (0,0152) = 0,691$$

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

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

Détermination de la pente κ

$$1) E = \kappa - \frac{0,059}{n} pX$$

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

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

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

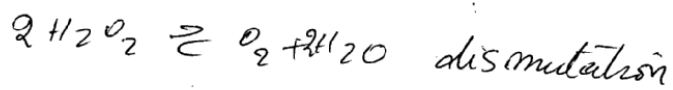
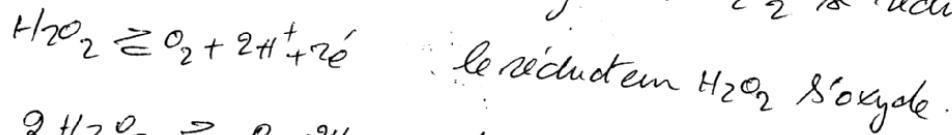
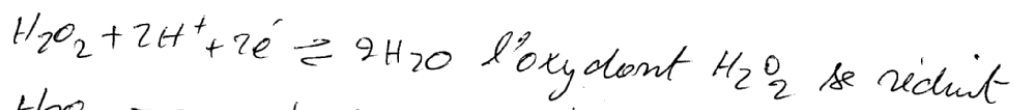
$$\Rightarrow \kappa = -41,2 + 59 \times 6 \Rightarrow \kappa = 312,8 \text{ mV}$$

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

$$pH = \frac{\kappa - E}{59} = \frac{312,8 + 200,4}{59} \Rightarrow pH = 8,7$$

$$\text{donc } [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

EX N° 6:



$$n = \frac{20}{22,4} = 0,893 \text{ mol } O_2 \quad \text{donc}$$

$$n_{H_2O_2} = 2 n_{O_2} = 2 \times 0,893 = 1,785 \text{ mol/l}$$

$$\text{masse molaire } H_2O_2 = 34 \text{ g/mol}$$

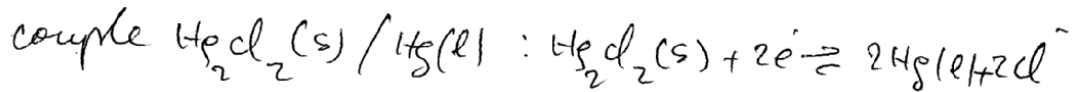
masse H_2O_2 dans 1 litre = $34 \times 1,785 = 60,69g$

masse de 1 litre de solution 1010g

$$\% \text{ massique } H_2O_2 = \frac{60,69}{1010} \times 100 = 6\%$$

Ex N° 7

L'électrode de référence utilisée ici est une électrode au calomel saturée (ECS) c'est-à-dire une électrode de platine (Pt) recouverte de mercure (Hg) sur lequel est déposée du calomel Hg_2Cl_2 , cette électrode est dite saturée car la solution dans laquelle plonge l'électrode ainsi constituée est une solution aqueuse saturée en KCl.



$$E_{ECS} = E_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{(Cl^-)^2}$$

$$E_{ECS} = 0,27 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{(Cl^-)^2}$$

$$E = 0,27 - 0,06 \log (Cl^-)$$

donc la solution saturée en KCl : $[Cl^-] = 4,7 \text{ mol/l}$

$$E_{ECS} = 0,27 - 0,06 \times \log 4,7 = 0,23V$$

- la réaction de titrage : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_s$

le saut de potentiel marque la présence d'un excès d'ions Ag^+ et permet donc de repérer l'équivalence

de ce titrage :

on trouve un volume équivalence $V_{ep} = 15,5 \text{ ml}$

à l'équivalence, les acides ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$n_{\text{Cl}^-}^{\text{init}} = n_{\text{Ag}^+}^{\text{intro}} \Rightarrow C_S V_0 = C \cdot V_{ep}$$

$$C_S = \frac{C V_{ep}}{V_0} \Rightarrow C_S = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

la solution S correspond au sérum dilué cinq fois

$$\text{on a donc : } C_{\text{Sérum}} = 5 C_S = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$$

* un litre de sérum contient $1,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de NaCl

soit une masse $m_{\text{NaCl}} = 9 \text{ g}$ or 1 litre de sérum a

une masse $m_{\text{Sérum}} = 1000 \text{ g}$ en déduit

$$\% \text{ NaCl} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{Sérum}}} = 0,9\% \text{ ce qui est conforme}$$

à l'indication portée sur l'étiquette