

Correction – Oxydoréduction

↔₁ Si on écrit $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$, qui est l'oxydant ? le réducteur ? Quel est le couple qui intervient ? Écrivez dans ce sens, s'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

On a $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, donc l'oxydant est Cl_2 , et le réducteur est Cl^- .

Il s'agit donc du couple Cl_2/Cl^- .

Écrivez dans le sens de l'énoncé, l'oxydant Cl_2 est transformé en le réducteur Cl^- . Il s'agit donc d'une réduction.

↔₂ On note à chaque fois x le nombre d'oxydation cherché.

Fe dans Fe^{3+} : on a $x = \text{charge totale} = +3$, donc +III.

Cl dans Cl^- : on a $x = \text{charge totale} = -1$, donc -I.

O dans O_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

H dans H_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

O dans H_2O : -II (cas normal pour l'oxygène).

H dans H_2O : +I (cas normal pour l'hydrogène).

I dans I_2 : on a $2x = \text{charge totale} = 0$, donc 0.

I dans IO_3^- : on a $x + 3 \times (-2) = \text{charge totale} = -1$, donc $x = 5$, donc +V.

L'oxydant est donc IO_3^- (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est I_2 .

Cr dans Cr^{3+} : $x = \text{charge totale} = +3$, donc +III.

Cr dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2x + 7 \times (-2) = \text{charge totale} = -2$, donc $x = 6$, donc +VI.

L'oxydant est donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est Cr^{3+} .

Cu dans Cu^+ : +I.

Cu dans $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $x + 2 \times (-2) + 2 \times (+1) = 0$, donc $x = 2$, donc +II.

L'oxydant est donc $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (n.o. le plus élevé des deux), et le réducteur est Cu^+ .

↔₃

Pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ on a simplement $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$.

Pour $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ on suit les étapes :

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots = \text{Fe}^{2+} + \dots$ (on a équilibré l'élément fer)

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément oxygène)

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \dots = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément hydrogène)

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (on a équilibré les charges)

Pour $\text{CrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

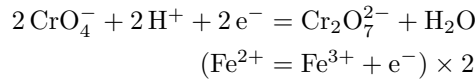
$2\text{CrO}_4^- + \dots = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots$ (on a équilibré l'élément chrome)

$2\text{CrO}_4^- + \dots = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément oxygène)

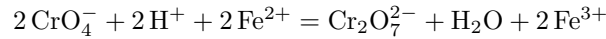
$2\text{CrO}_4^- + 2\text{H}^+ + \dots = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \dots$ (on a équilibré l'élément hydrogène)

$2\text{CrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (on a équilibré les charges)

→₄ On additionne les deux demi-équations :

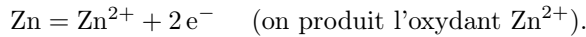


pour obtenir

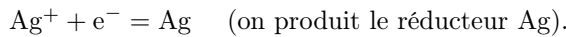


→₅

On indique que le couple Zn^{2+}/Zn est à l'anode. Or l'anode est le siège de l'oxydation. On a donc la demi-équation

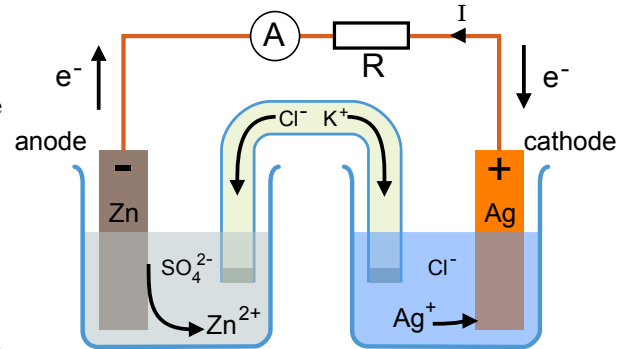
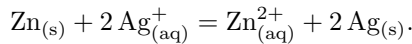


On indique que le couple Ag^+/Ag est à la cathode. Or la cathode est le siège de la réduction. On a donc la demi-équation



On peut alors compléter le schéma comme ci-contre.

L'équation bilan est la somme des deux demi-équations, pondérées de sorte que les électrons disparaissent (donc on multiplie celle avec Ag par 2) :



→₆

La borne + concerne le couple Cu^{2+}/Cu . Son potentiel est donc

$$E_+ = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^0} = 0.34 + 0.03 \log 10^{-3} = 0.25 \text{ V.}$$

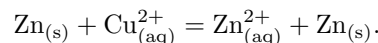
La borne - concerne le couple Zn^{2+}/Zn . Son potentiel est donc

$$E_- = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} = -0.76 + 0.03 \log 10^{-2} = -0.82 \text{ V.}$$

La f.e.m mesurée initialement avec un voltmètre (donc pour $i = 0$) est donc $E = E_+ - E_- = 1.07 \text{ V}$.

→₇

On va utiliser la formule $Q = i \Delta t = n \xi_{\text{max}} F$, avec ξ_{max} l'avancement maximal de l'équation bilan de fonctionnement de la pile, qui est



Cette équation est obtenue en sommant deux demi-équations qui utilisent chacune 2e^- , donc $n = 2$ ici.

On suppose que le réactif limitant est le cuivre en solution. Il y en a $n_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 \times V = 10^{-4} \text{ mol}$. Ceci donne donc $\xi_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol}$ (car pour ξ quelconque dans un tableau d'avancement, la quantité de matière en $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ est $n_0 - \xi$, qui est nulle pour $\xi = n_0$).

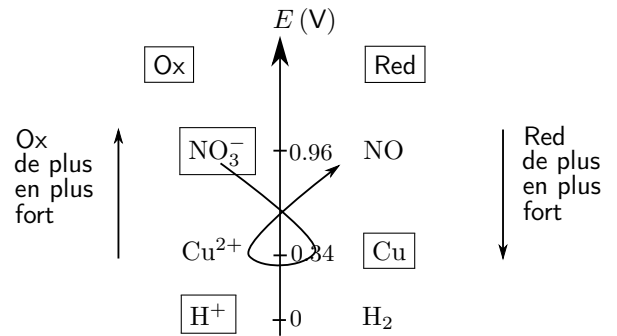
On a donc $Q = i \Delta t = 2 \xi_{\text{max}} F = 19.3 \text{ C}$.

On peut convertir en A · h (ampère heure), car $1 \text{ coulomb} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1/3600 \text{ A} \cdot \text{h}$. Donc $Q = 5.4 \text{ mA} \cdot \text{h}$.

↪8

On construit l'échelle ci-contre, et on encadre les espèces présentes initialement. On trace ensuite le plus grand γ possible dans le sens direct.

On voit donc que les ions NO_3^- vont réagir avec le cuivre solide.



↪9 Ce facteur 5 provient du fait que l'espèce à titrer (Fe^{2+}) et l'espèce titrante (MnO_4^{2-}) sont introduites en proportions stœchiométriques à l'équivalence. Or il y a dans l'équation de la réaction chimique un 5 devant Fe^{2+} , d'où ce 5.

↪10

- Réaction de titrage : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$\text{À l'équilibre, } K^0 = Q_r = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{K_e} = 1.0 \times 10^{14}.$$

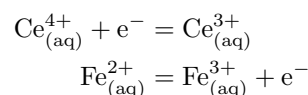
- On utilise la méthode des tangentes parallèles. On trouve $V_{\text{éq}} = 10.0 \text{ mL}$.
- À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{HO}^- \text{ versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}}, \text{ soit : } C V_{\text{éq}} = C_1 V_0.$$

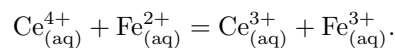
$$\text{On a donc } C_1 = \frac{C V_{\text{éq}}}{V_0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

↪11

- La réaction a lieu entre les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} . Il faut écrire les deux demi-équations concernées, en faisant en sorte que le nombre d'électrons dans chacune soit le même, et les sommer :



D'où :



La constante d'équilibre est

$$K^0 = 10^{1 \times (E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) / 0.06} = 1.47 \times 10^{16}.$$

La réaction est donc totale.

- À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, donc

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+} \text{ initial}}}{1} = \frac{n_{\text{Ce}^{4+} \text{ versé}}}{1},$$

soit donc ici :

$$\frac{c_0 V_0}{1} = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{1}.$$

D'où on déduit que $c_0 = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{V_0}$.

Sur le graphique on mesure $V_{\text{éq}} = 18 \text{ mL}$. On a donc

$$c_0 = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{V_0} = \frac{0.10 \times 18}{50} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

- Les 100 mL d'eau ajoutés au début ne jouent aucun rôle dans les calculs, car tout dépend de $n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} = c_0 V_0$ avec $V_0 = 50 \text{ mL}$ prélevé au départ, et cette quantité $c_0 V_0$ ne change pas si on ajoute de l'eau.
- Tableau d'avancement (V est le volume de solution de cérium versé depuis la burette dans le bécher) :

	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} +$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} =$	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+} +$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$
$V = 0$	0	$c_0 V_0$	0	$\simeq 0$
$V < V_{\text{éq}}$	$\simeq 0$	$c_0 V_0 - c_B V$	$c_B V$	$c_B V$
$V = V_{\text{éq}}$	$\simeq 0$	$\simeq 0$	$c_B V_{\text{éq}}$	$c_B V_{\text{éq}}$
$V > V_{\text{éq}}$	$c_B (V - V_{\text{éq}})$	$\simeq 0$	$c_B V_{\text{éq}}$	$c_B V_{\text{éq}}$