

Préambule. Les concepts de charges électriques de la matière et de l'électron se sont enrichis et développés au long des siècles, d'abord par une approche empirique, les charges créées par le frottement d'un chiffon sur un bâton de verre avec les propriétés démontrées et quantifiées de force d'attraction et de répulsion, l'hypothèse de leur unités déduite de la différence entre la matière neutre et chargée reposant par analogie sur les théories quantitatives élémentaire (ch 1), les expériences de rayons cathodiques de Thompson, qui ont conduit à la détermination quantitative avec isolation de l'entité électronique à partir de la matière neutre ainsi que la détermination indirecte de sa masse par des calculs cinétiques (ch. 10), ont conduit au concept suivant, les atomes sont composés d'éléments positifs (protons) et négatifs (les électrons), la matière étant nativement neutre, le nombre de protons doit nécessairement être égal au nombre d'électrons.

Ce concept étant admis, la constance des rapports de combinaison des atomes, ainsi que le postulat de la tendance plus ou moins grande d'attirer les électrons (électronégativité plus ou moins grande, phénomène physique de polarité) pour expliquer la réactivité plus ou moins grande des atomes et molécules, ont conduit au concept d'électrons de valence (participant aux liaisons (ch 11)) et consécutivement au degré d'oxydation. Par ex., étant admis que les éléments alcalins de la 1ère colonne ont tendance à donner 1 électron dans leur combinaison (vérifié expérimentalement) et l'atome de chlore a en prendre 1, la combinaison naturelle courante de la molécule de composition KCl $NaCl$ retrouvée dans la nature, nous permet d'émettre l'hypothèse que la liaison moléculaire est régie par l'interaction électrique entre un atome de K sous forme ionisée K^+ et le chlore sous forme Cl^- . Ainsi, est née la méthode d'équilibrage reposant sur des recettes extraordinairement simples permettant de valider l'équilibre chimique par les états d'oxydations des atomes en jeu, et compléter la méthode quantitative qui reposait sur le rapport de masse atomique ou de mole, avec l'incertitude que cela représentait (formule brute, form. moléculaire)

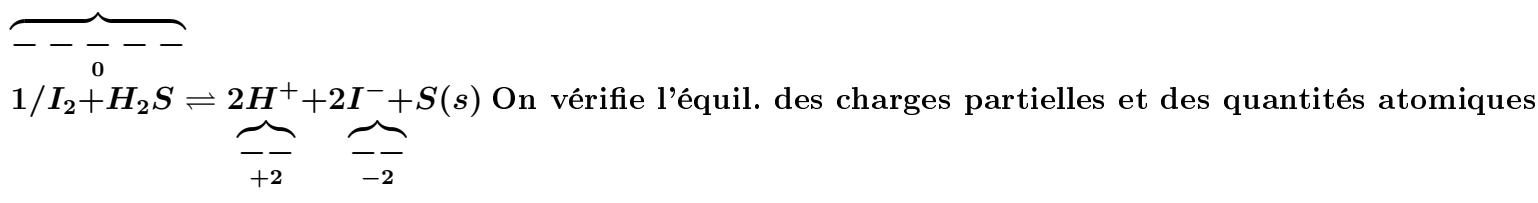
7.1 Compléter et équilibrer les réactions suivante qui ont lieu en solution aqueuse acidulée

Solutions

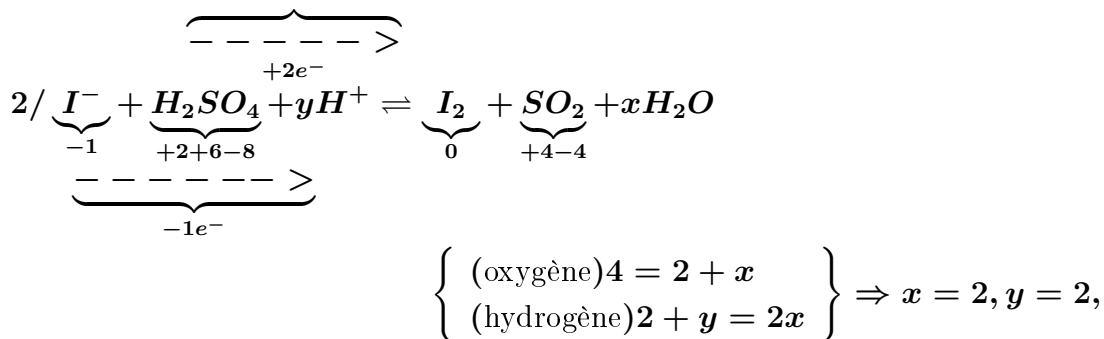
Comme vu dans la partie théorique du chapitre et dans le préambule, afin d'équilibrer les équations, on détermine les nombres d'oxydations des éléments à degrés inconnus et variables, à partir des éléments dont les nombres d'oxydation sont admis (-2 pour O, sauf dans les peroxydes et à l'état moléculaire, +1 pour H, sauf dans les hydrures..), Comme l'équilibre électronique de la molécule et de la réaction doit être respecté (0 composé neutre, -1 une charge supplémentaire...etc), il suffit de déduire par soustraction l'état d'oxydation de l'élément de degré inconnu dans les réactifs et les produits, de déterminer les quantités de charges transférées par chaque atome dans la réaction et d'ajuster les quantités électroniques aux quantités atomiques, c'est-à-dire d'ajuster le rapport de quantité d'oxydation (perte d'électrons pour 1 atome dans la réaction) et de la quantité de réduction (gain d'électron pour 1 autre atome impliqué) au rapport de quantités d'atomes concernés. Dans les réactions où la présence d'eau et de protons est nécessaire afin d'équilibrer l'équation, afin de déterminer les quantités de protons et d'eau on peut poser un système de 2 équations avec les variables x et y correspondants aux coefficients de l'eau et du proton, chaque molécule d'eau fournit 2 H et 1 O, de même chaque proton, 1 H.

1/ Dans la première réaction, on a : $\underbrace{I_2}_0 + \underbrace{H_2S}_{+2-2} \rightleftharpoons \underbrace{H^+}_{+1} + \underbrace{I^-}_{-1} + \underbrace{S(s)}_0$ solution aqueuse

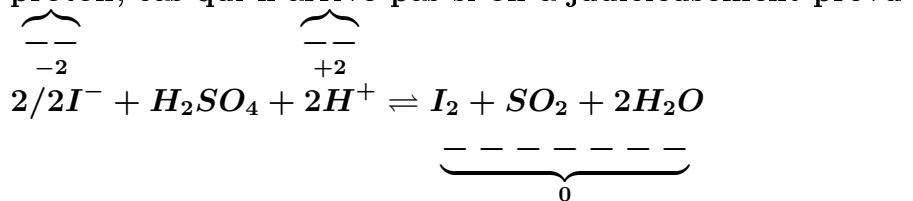
H⁺ étant de degré d'oxydation (d.o.) +1, et la molécule H₂S neutre, le soufre est donc à -2. Mais le S passe à 0 dans les produits. Inversement l'iode passe de degré 0 au degré -1 (dans ses composés simples ; HI, KI, comme le d.o est de H et K est +1, on a donc nécessairement d.o. I = -1) . Partant du sulfure composé d'1 seul atome de S qui sera oxydé et transmet alors 2 électrons, on arrive au S au degré 0, il y a donc une oxydation du sulfure avec perte de 2 él., donc nécessairement 1 réduction de 2 él. d'1 autre atome. Le d.o. de l'hydrogène reste constant et égal +1, comme il n'y a pas de composé en hydrure, le seul atome qui est réduit est l'iode et son gain électronique doit être de 2 électrons. Donc on doit quantitativement avoir 1 S avec ses 2 él. perdus, et 2 I avec ses 2 électrons gagnés au cours de la réaction. Comme l'iode est double dans les réactifs, il lui faut aussi un indice 2 dans les produits pour finir d'équilibrer l'équation.

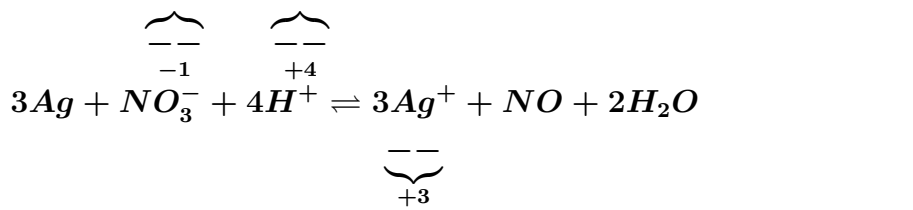
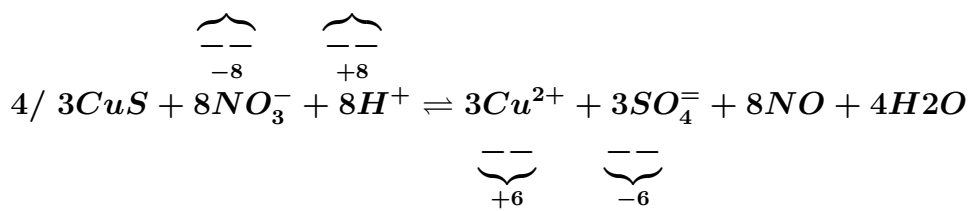


Posons de la même manière les d.o. pour la 2ème équation : le soufre passe de degré +6 (=0-(4x(-2))+2x(+1)) au degré +4 (=0-(2x(-2))) , il est réduit de 2 électrons , donc l'iode doit être oxydé de 2 électrons, comme il est déjà en indice 2 dans les produits et que son degré à l'état ionique est de -1, il doit nécessairement être double également dans les réactifs. L'acide sulfurique est neutralisé avec la base iodure. On pose l'eau et l'hydrogène de manière à obtenir une répartition logique des atomes, ici le proton dans les réactifs afin d'avoir un équilibre des charges et l'eau dans les produits afin d'équilibrer les quantités d'hydrogène et d'oxygène dans les réactifs (4 contre 2). Puis on pose des équations permettant de déterminer les coefficients de l'eau et du proton.

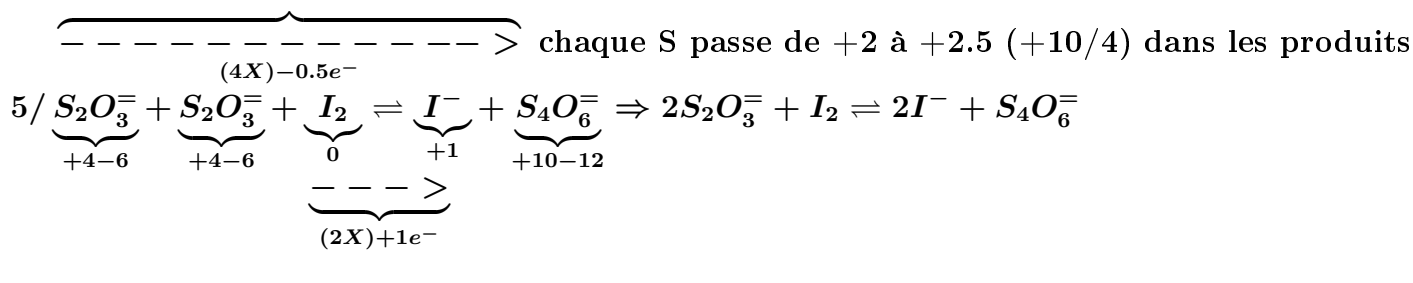


On interprète le résultat de la manière suivante , comme les coefficients sont positifs, cela signifie que les composés correspondants doivent se retrouver dans le même membre que celui dans lesquels on les a supposé au départ, dans le cas contraire, il faut intervertir les positions de l'eau et du proton, cas qui n'arrive pas si on a judicieusement prévu leur position.

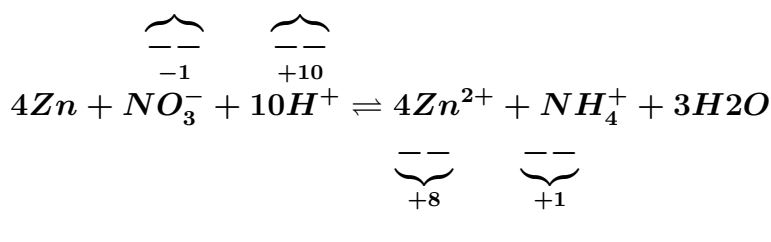
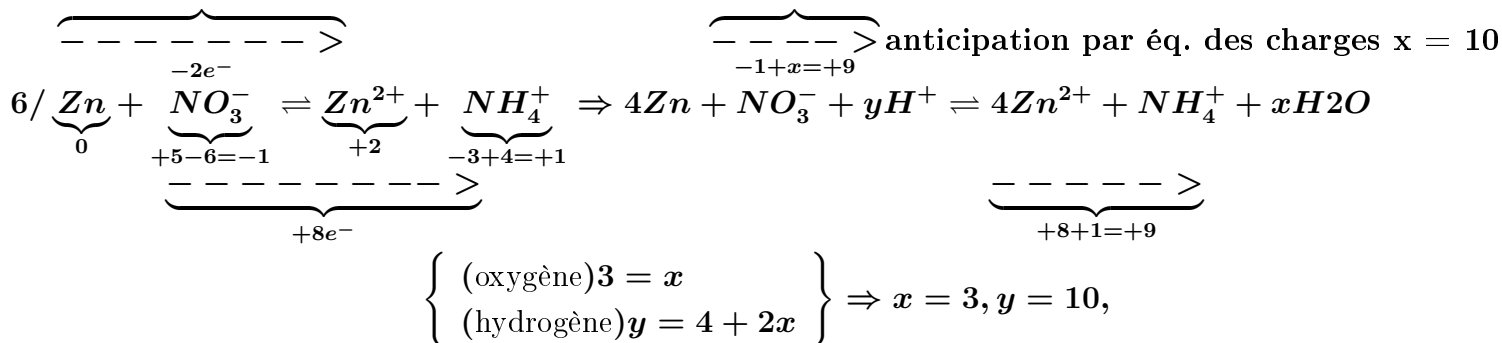


$$\begin{array}{c}
\overbrace{\quad\quad\quad}^{-1e^-} \\
3/ \underbrace{Ag}_0 + \underbrace{NO_3^-}_{+5-6} \rightleftharpoons \underbrace{Ag^+}_{+1} + \underbrace{NO}_{+2-2} \\
\overbrace{\quad\quad\quad}^{+3e^-}
\end{array}
\Rightarrow 3Ag + NO_3^- + yH^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + NO + xH_2O$$

$$\underbrace{\underbrace{\underbrace{\text{CuS}}_{+2-2} + \underbrace{\text{NO}_3^-}_{+5-6}}_{-8e^-} + \underbrace{\underbrace{\text{SO}_4^{=}}_{+6-8} + \underbrace{\text{NO}}_{+2-2}}_{+3e^-}}_{>} \Rightarrow 3\text{CuS} + 8\text{NO}_3^- + y\text{H}^+ \Rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{SO}_4^{=} + 8\text{NO} + x\text{H}_2\text{O}$$


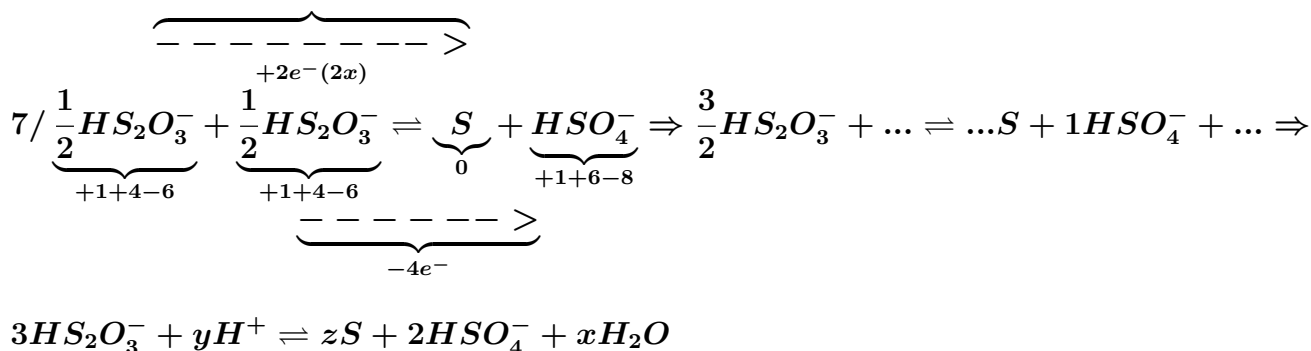
3

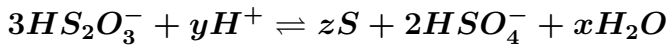


Dans la réaction 6, le zinc perd 2 él. et l'azote en prend 8, donc les coefficients d'équilibres sont respectivement 4 et 1. Pour les protons et l'eau on procède comme précédemment avec les protons à gauche pour équilibrer les charges positives et l'eau à droite pour l'équilibre quantitatif de l'oxygène.

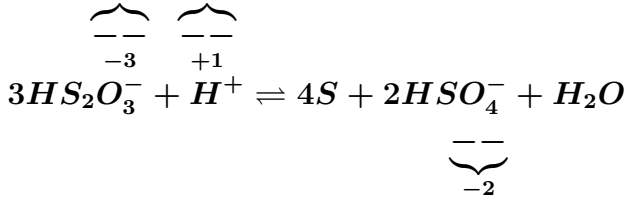


On utilise à nouveau un subterfuge en doublant le composé soufré dans les réactifs en indice (facteur) 1/2. Ceci pour une raison différente, ici le soufre subit un double transfert d'électrons. On a donc une réduction de l'un des deux composés de 2 électrons par S (tot. 4) et une oxydation de 4 él. par S. Càd que l'on doit multiplier le premier par 2 x 1/2 et l'autre par 1 x 1/2, compte tenu de la loi des nombre de moles réagissant ensemble, donc 3/2 molécules de réactifs. Puis, on multiplie le membre de droite par le facteur 2 afin d'avoir des entiers. On a dans ce cas un défaut d'oxygène dans les produits (4 ctr 4.5), donc on suppose que l'eau sera dans les réactifs et l'on pose H+ dans les réactifs pour équilibrer l'excès de charges négatives. On détermine leurs coeff. par la résolution du système d'équ.. On pose aussi 1 équation pour le soufre, en fixant le coefficient du sulfate ou simplement en équilibrant à la fin, en effet le soufre est une variable que l'on a négligé au premier abord.

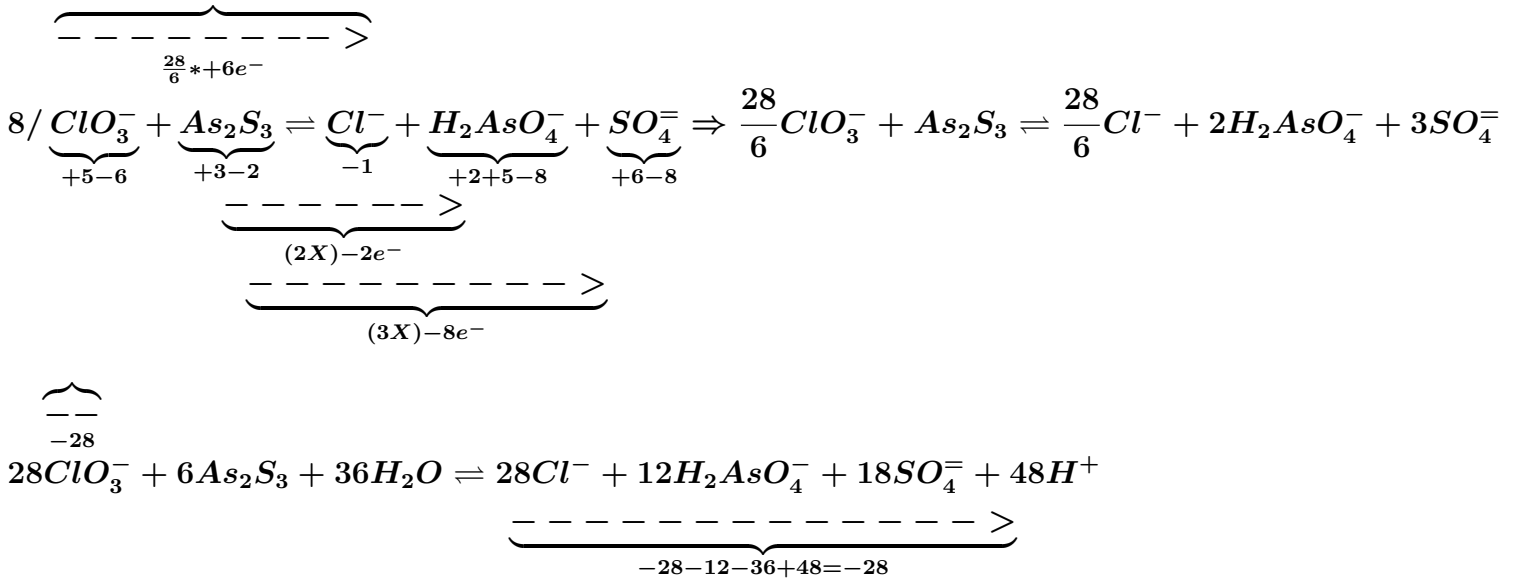




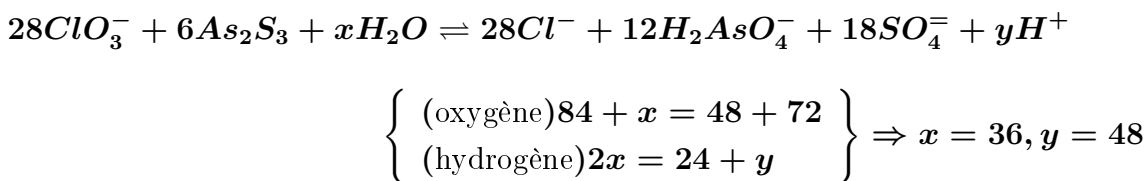
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)}9 = 8 + x \\ \text{(hydrogène)}3 + y = 2 + 2x \\ \text{(soufre)}6 = z + 2 \end{array} \right\} \Rightarrow x = 1, y = 1, z = 4$$



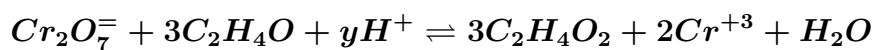
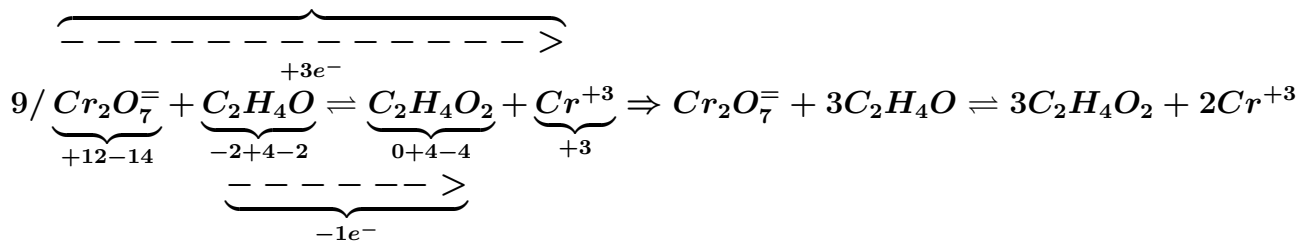
Dans la réaction 8, On a 2 électrons transférés par atome d'arsénic , 8 par atome de soufre et 6 par le chlore. Comme l'arsénic et le soufre sont dans un rapport 2 :3, au total une molécule de réactif arsénié fournit 4+24 électrons, donc le nombre d'électron capturé par le chlore monoatomique devait être de 28. Comme chaque atome de chlore capture 6 électrons, l'indice de la molécule est de 28/6. On équilibre les nombres d'arsénic. Pour l'eau et les protons, on doit avoir alors un défaut d'oxygène dans les réactifs, donc on y pose l'eau et dans l'autre memebre les protons et on procède à l'équilibrage à partir du nombre d'oxygène des produits ou on emploi à nouveau un système d'équation.



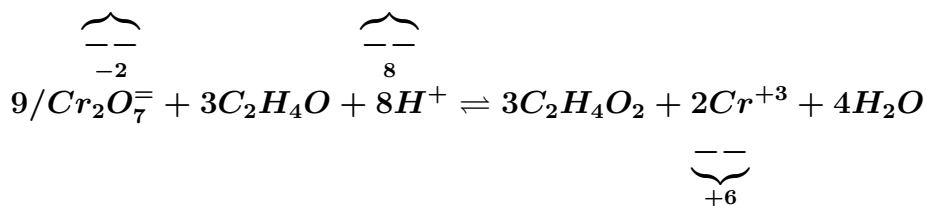
Avec le système d'équation, on obtient le même résultat



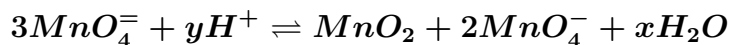
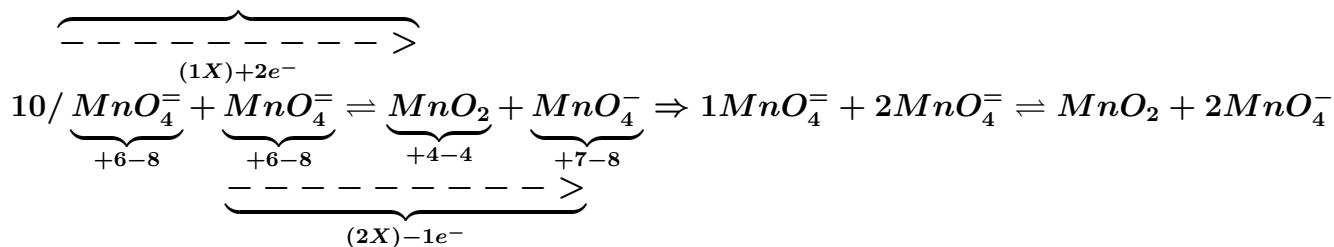
Dans la réaction 9, les atomes de Cr acquièrent 6 électrons et les carbones fournissent 2 électrons ; comme le chrome et le carbone sont en doubles, on doit avoir un rapport de quantités respectives de 1 à 3, les coefficients seront donc de 1 pour le chromate et 3 pour l'aldéhyde. On équilibre ensuite les quantités de C et de chrome, puis, sachant que les charges positives sont dans les produits, on pose les protons à gauche et l'eau à droite et l'on en vérifie le bien fondé en résolvant le système d'équation.



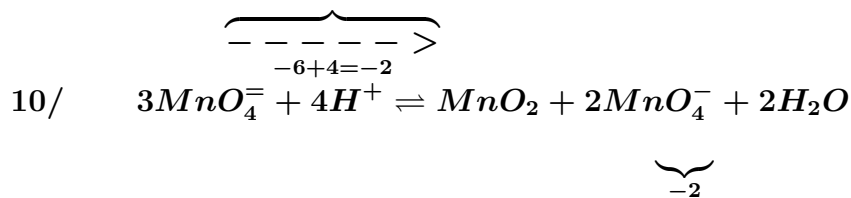
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} 7 + 3 = 6 + x \\ \text{(hydrogène)} 12 + y = 12 + 2x \end{array} \right\} \Rightarrow x = 4, y = 8$$



Dans la réaction 10, comme dans la réaction 5, on double le réactif et recherche les voies d'oxydo-réduction par couple de molécules. L'une des molécules prend 2 électrons, l'autre en donne 1, donc au total 3 molécules sont nécessaires à l'équilibre d'oxydo-réduction. On applique en toute logique ce même rapport dans les produits et procède comme précédemment pour les coefficients en H+ et eau.



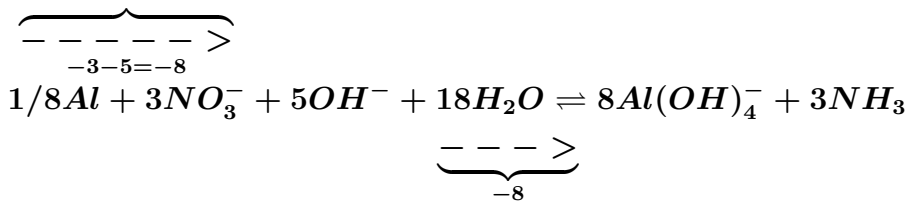
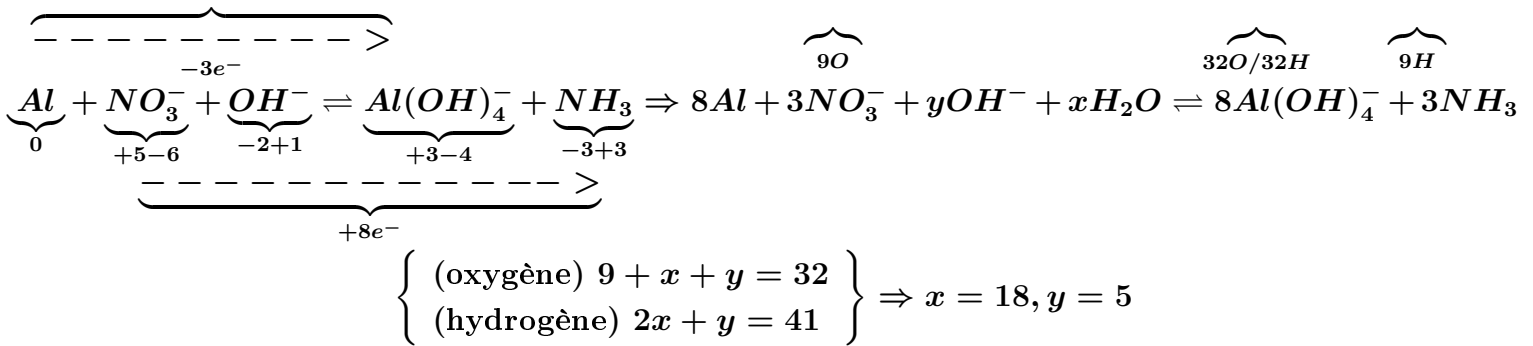
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} 12 + y = 2 + 8 + x \\ \text{(hydrogène)} y = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow x = 2, y = 4$$



7.2 Compléter et équilibrer les réactions suivante qui ont lieu en solution aqueuse basique.

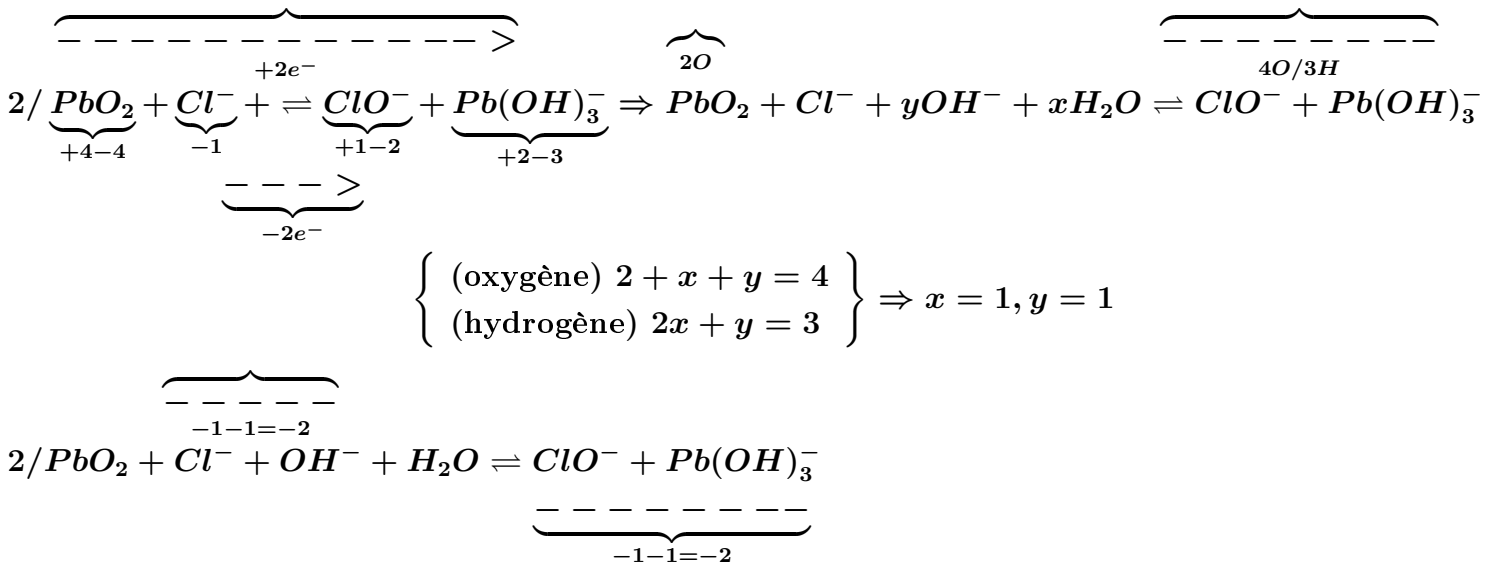
Solution

On procède pour les réactions suivantes de la même manière que pour les réactions en solution acide, ici les molécules supplém. qui interviennent sont l'eau et l'ion hydroxyle. La présence de OH dans la 1ère réaction s'explique par le fait qu'elle évolue dans le sens de l'oxydation de l'aluminium en milieu basique, donc au vu du résultat attendu ça aurait été du moins 1 erreur expérimentale de poser l'hydroxyle dans les produits. On peut poser 1 syst. de 2 équ. pour déterminer les nombres d'eau et de OH ; chaque molécule H₂O fournit 2 H et 1 O, de même chaque hydroxyle 1H, 1O, le total des coefficients pour l'hydrogène et l'oxygène doivent correspondre ;

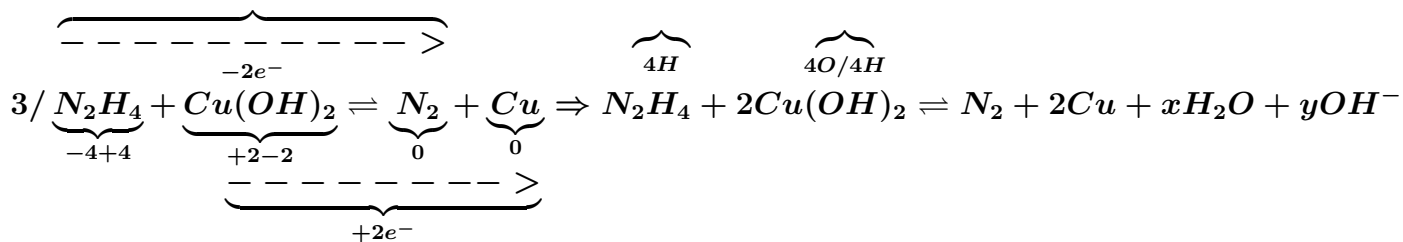


Rem : on aurait pu tout aussi bien poser H₂O dans les produits, avec pour résultat d'un coefficient négatif signifiant que la molécule est dans le mauvais membre de l'équation.

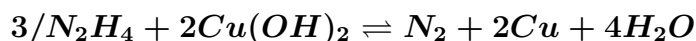
Ici le nombre d'électrons transférés par l'oxydant et le réducteur est le même, il suffit donc d'ajouter arbitrairement les molécules d'hydroxyles et d'eau et de procéder à l'équilibre des atomes d'O et de H. On pose à nouveau un système d'équation pour déterminer les coefficients :



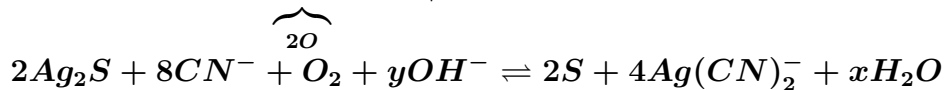
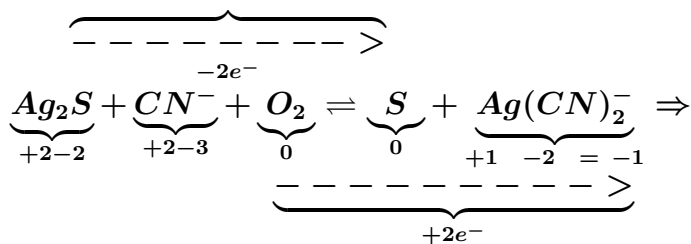
Ici le nombre d'électrons transférés par un atome d'azote et le cuivre est le même, toutefois comme le nombre d'azote dans le réactif est double on doit prendre pour coefficients 1/2 et 1 ou directement 1 et 2. Tous les atomes d'hydrogène et d'oxygène se trouvent dans les réactifs, on doit donc en toute logique mettre l'eau et l'hydroxyle dans les produits et équilibrer. On procède de la même manière que précédemment en posant un système d'équation.



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} \quad x + y = 4 \\ \text{(hydrogène)} \quad 2x + y = 8 \end{array} \right\} \Rightarrow x = 4, y = 0$$

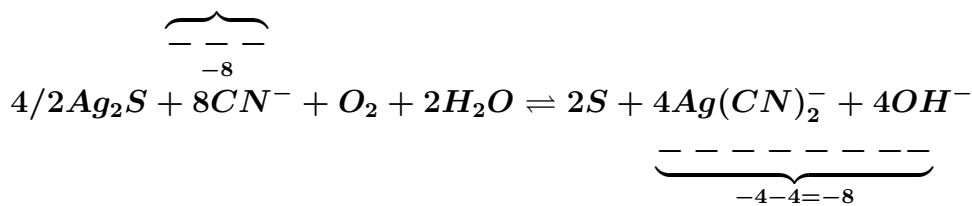


Ici l'argent n'est ni oxydé ni réduit. Le soufre perd 2 électrons qu'il transmet à l'oxydant oxygène, comme celui-ci est diatomique, on doit poser pour coefficients d'équilibre 1 et 1/2 ou directement 2 et 1. La réaction se faisant en milieu basique, on pose dans les réactifs l'hydroxyle et l'eau dans les produits, puis on procède de la même manière que précédemment en posant un syst. d'éq.. On équilibre par ailleurs simplement les autres atomes à partir du coef. déterminé pour Ag.

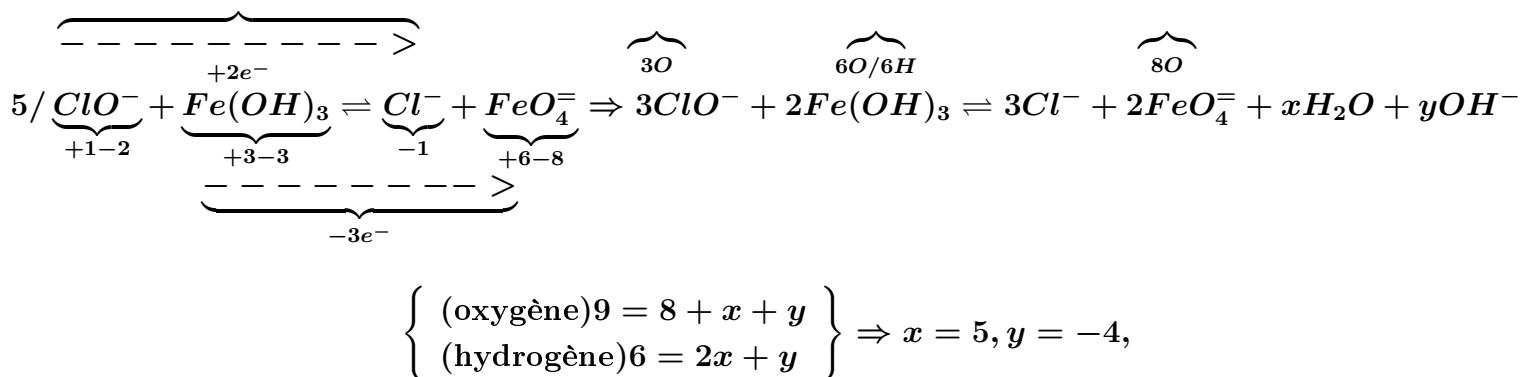


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} \quad 2 + y = x \\ \text{(hydrogène)} \quad y = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow x = -2, y = -4,$$

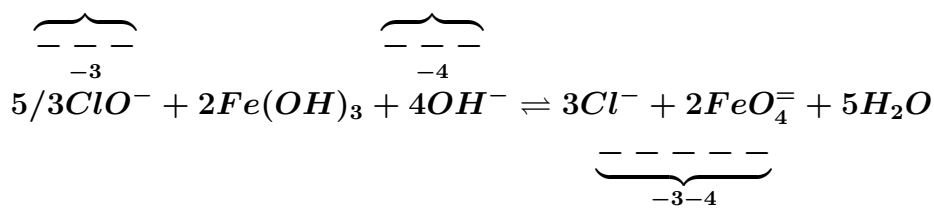
On peut interpréter le résultat de la manière suivante, comme les coefficients obtenus sont négatifs, cela signifie que les composés doivent être reportés dans les membres adéquats de l'équation, c'est-à-dire opposé à ceux présumés du départ; l'eau se retrouve donc dans les produits et l'hydroxyle dans les réactifs avec les coefficients respectifs de 2 et 4.



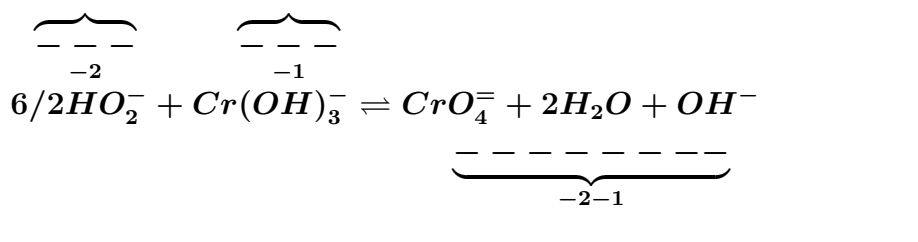
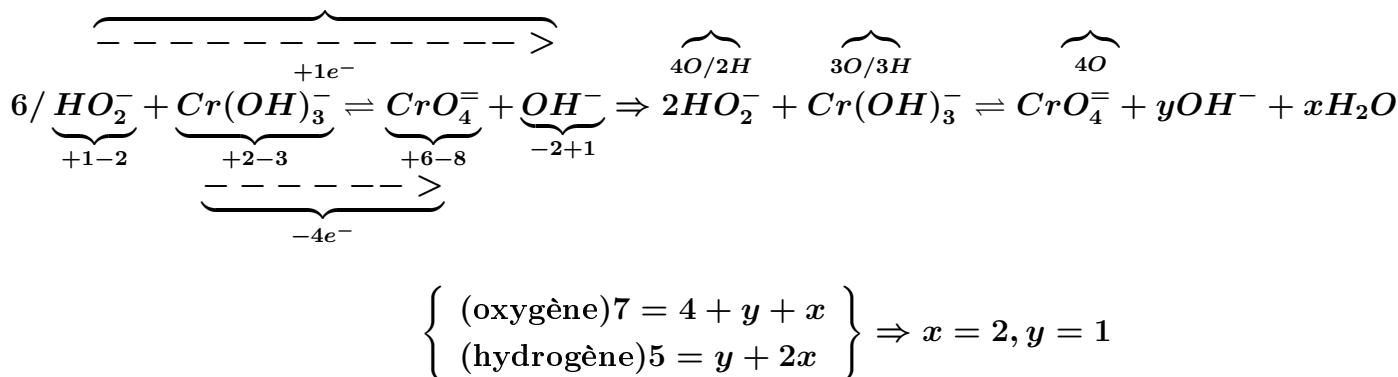
Le chlore prend 2 électrons et le fer en perd 3, les coefficients respectifs sont donc 3 et 2 :



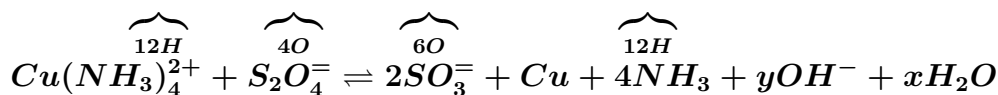
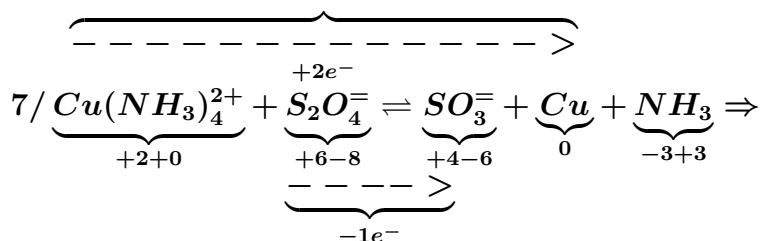
On interprète de la même manière que précédemment, comme ici seul le coefficient de l'hydroxyle est négatif, la molécule doit se retrouver du côté opposé à celui présupposé au départ.



Ici l'oxygène se trouve en peroxyde dans les réactifs avec le nombre d'oxydation de -1, il est réduit et le chrome est oxydé de 4 électrons, comme le peroxyde comprend l'oxygène en double unités, l'équilibre de transfert est dans un rapport de 4/2 et 1, les coefficients sont alors de 2 et 1 ou 4 et 2 afin d'avoir des entiers.

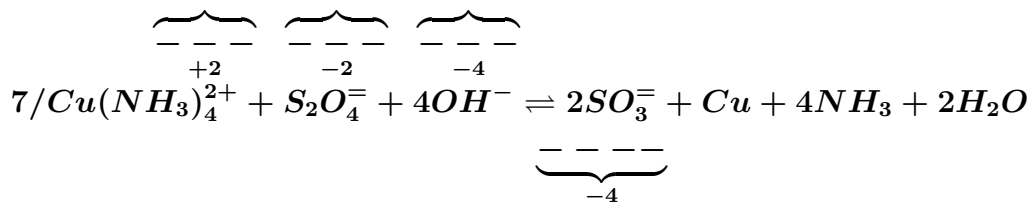


7/ Le cuivre est ici réduit par 2 él., le soufre doit donc être oxydé de 2 pour obtenir l'équilibre. Comme S prend 1 électron et qu'il se trouve en quantité double dans la réaction, l'équilibre entre ces deux molécules en réactifs est déjà fait, il suffit de d'équilibrer la quantité de N et de S aux produits, puis déterminer les quantités d'eau et d'OH comme habituellement par 1 syst. d'éq..

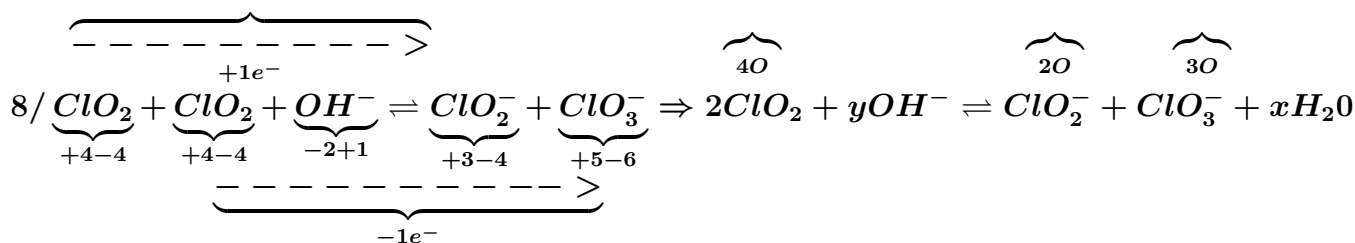


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)}4 = 6 + y + x \\ \text{(hydrogène)}12 = 12 + y + 2x \end{array} \right\} \Rightarrow x = 2, y = -4$$

Comme pour les équations précédentes, un coefficient négatif signifie que la molécule concernée doit être dans le membre opposé à celui dans lequel on l'avait posé au départ.

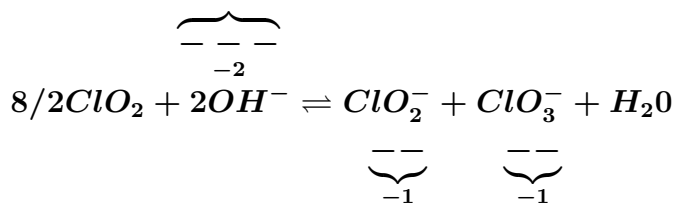


Ici, on procède comme pour les équ. 10/ de 7.1, comme le chlore se retrouve sous 2 formes différentes dans les produits, on double sa présence dans les réactifs et on considère indépendamment les transferts d'électrons par couple de transfert. On a 1 gain d'él. pour un couple de molécules et 1 perte pour l'autre. On double donc le réactif chloré dans les réactifs et on procède ensuite à la détermination des quantités d'eau et hydroxyle comme précédemment. Ici OH⁻ étant déjà présent au réactif, on l'y maintient et pose l'eau dans les produits.

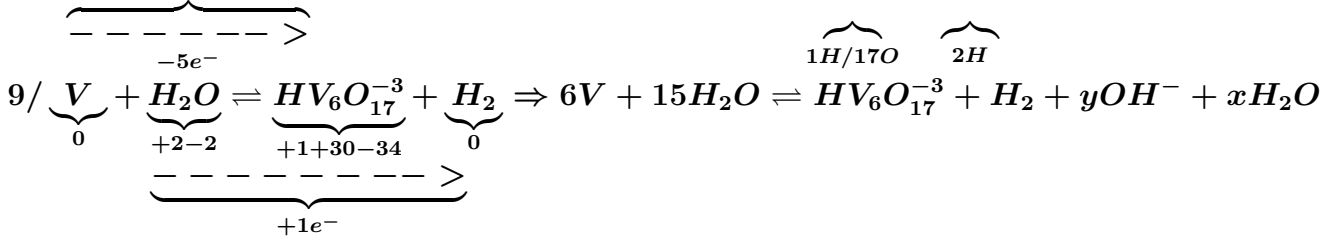


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)}4 + y = 5 + x \\ \text{(hydrogène)}y = 2x \end{array} \right\} \Rightarrow x = 1, y = 2$$

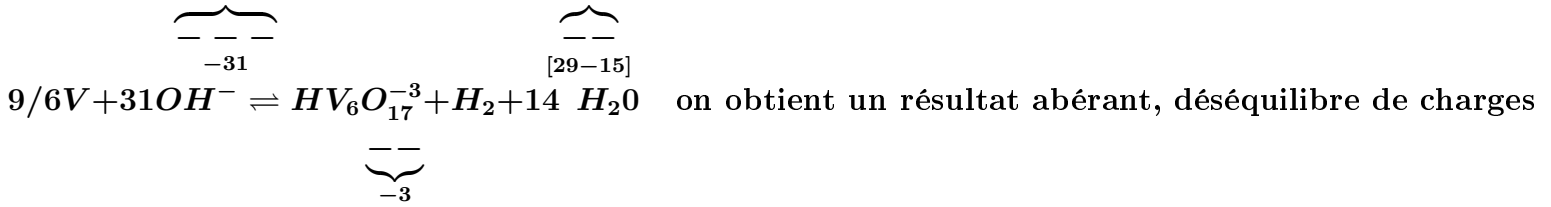
Les coefficients sont positifs, donc les molécules d'eau et d'hydroxyles conservent leur positions justement attribuées.



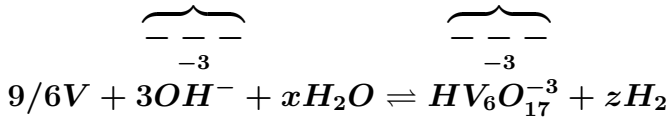
Ici, un vanadium perd 5 électrons et chaque hydrogène en prend 1, comme celui-ci se trouve en double dans l'eau , on doit prendre comme coefficient respectifs 1 et 5/2 ou 2 et 5. Cependant, le coefficient du vanadium doit être de 6 afin d'avoir l'égalité dans les deux membres, on prend alors pour coefficients respectifs 3x2 et 3x5. On procède par ailleurs à la détermination des quantités d'eau et hydroxyle comme précédemment. On pose l'eau dans le membre adéquat selon le résultat obtenu avec addition ou soustraction à la quantité déjà existante.



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)}15 = 17 + x + y \\ \text{(hydrogène)}30 = 1 + 2 + 2x + y \end{array} \right\} \Rightarrow x = 29, y = -31$$

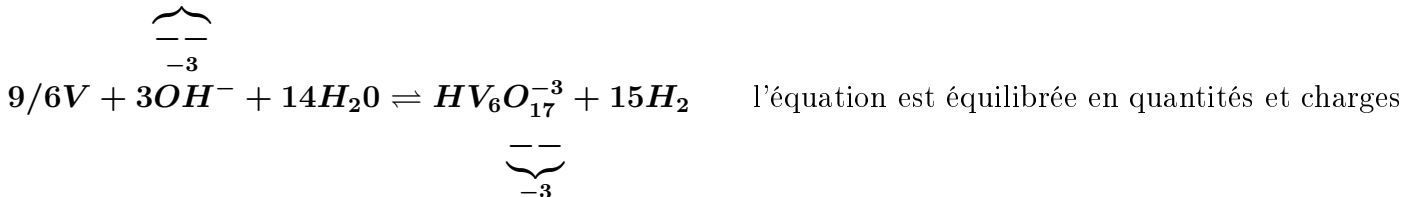


Il faut remarquer que l'on a couplé le vanadium avec son oxyde et l'eau avec l'hydrogène, cependant l'oxyde comporte également un hydrogène de degré d'oxydation +1 et celui-ci n'a été couplé à priori en raison du fait que l'hydrogène est resté de degré +1. Par ailleurs le coefficient (z) de H2 est également un inconnu donnant un système de 2 éq. à 3 inconnues. On peut dans ce cas-là, partir de l'équilibre attendue des charges, comme l'oxyde de vanadium comporte 3 charges partielles, on pose au départ que de l'hydroxyle, seule source de charges négatives, se trouve dans les réactifs en 3 unités, équilibrant ainsi les charges et on procède à nouveau à l'équilibration à partir de ce présupposé, en posant le coefficient y de OH donc comme déterminé.

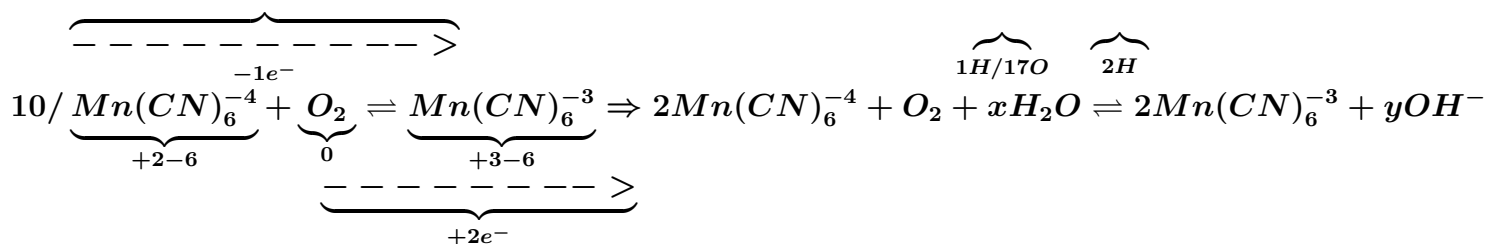


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)}3 + x = 17 \\ \text{(hydrogène)}3 + 2x = 1 + 2z \end{array} \right\} \Rightarrow x = 14, z = 15$$

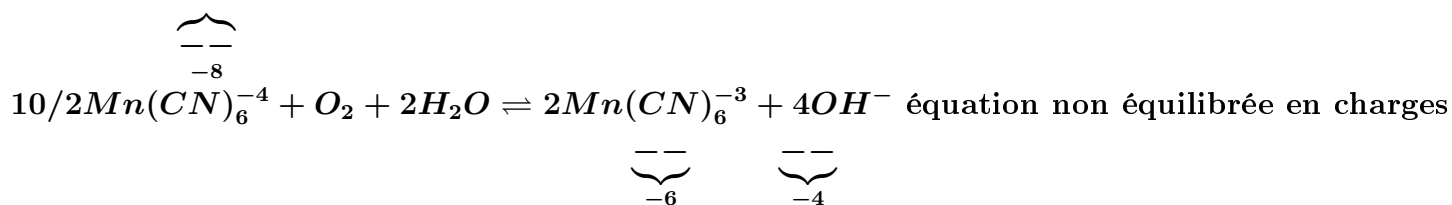
L'eau est dans le bon membre de l'éq. avec un coefficient de 14 et l'on a déterminé le coefficient z de H2; 15.



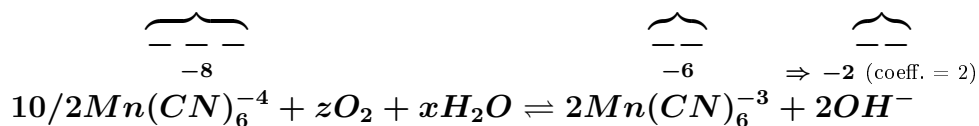
Dans l'acide cyanhydrique HCN, on a pour degrés d'oxydation respectifs de H, C et N : +1, +2 et -3. Donc le cyanhydride a un degré de -1. Ici, un atome de manganèse perd un électron et un atome d'oxygène en acquiert 2. Comme l'oxygène dans le réactif en double, il suffit de multiplier le manganate par 2 et de procéder comme précédemment à la détermination de l'eau et de l'hydroxyle. Mais avec ces coefficients, on observe que la charge négative est plus importante dans les réactifs, donc on présuppose trouver l'hydroxyle dans les produits et l'eau dans les réactifs.



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} 2 + x = y \\ \text{(hydrogène)} 2x = y \end{array} \right\} \Rightarrow x = 2, y = 4$$

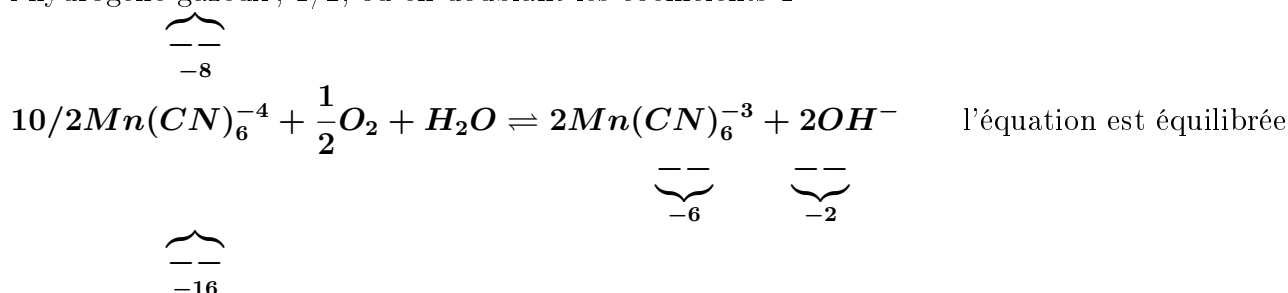


Il faut remarquer comme dans la réaction précédente avec l'hydrogène, ici l'oxygène moléculaire n'a été couplé qu'avec un oxygène à degré -2, or on attend de l'eau et de l'hydroxyle. Ne connaissant pas le coefficient z de l'oxygène, on procède comme avec la réaction précédente, on pose la quantité d'hydroxyle définie par l'équilibre des charges et on détermine les coefficients de l'eau et de l'oxygène.



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(oxygène)} 2z + x = 2 \\ \text{(hydrogène)} 2x = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow x = 1, z = \frac{1}{2}$$

L'eau est dans le bon membre de l'équation avec un coefficient de 1 et l'on a déterminé le coefficient z de l'hydrogène gazeux ; 1/2, ou en doublant les coefficients 1



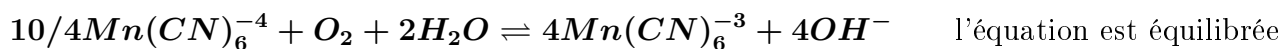


Tableau 7.1 Potentiels standard d'électrode à 25°C

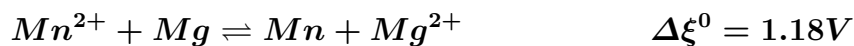
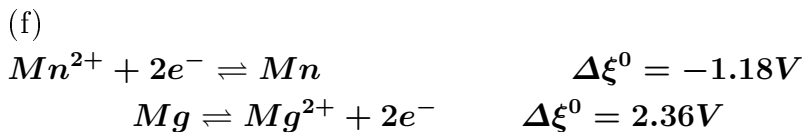
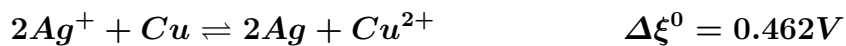
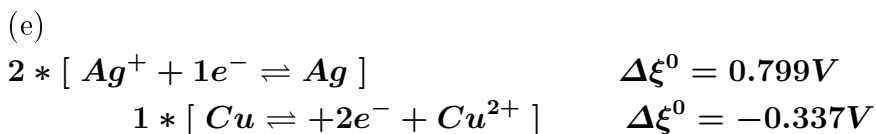
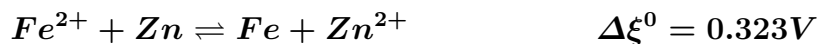
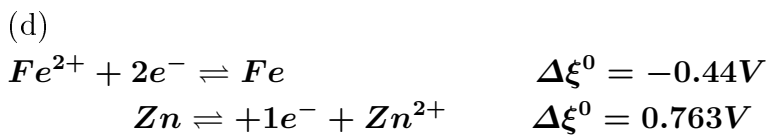
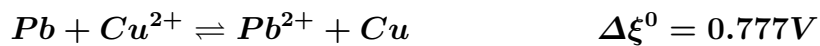
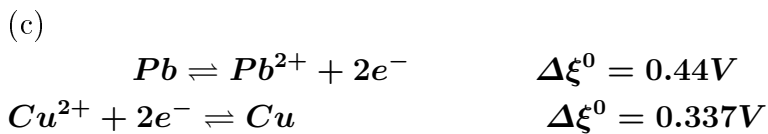
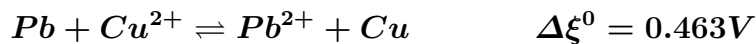
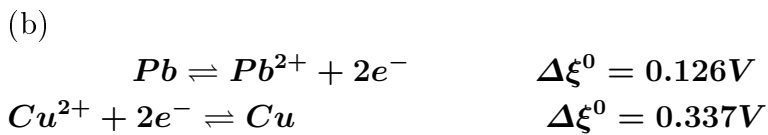
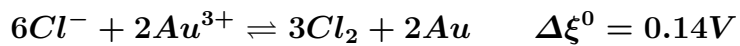
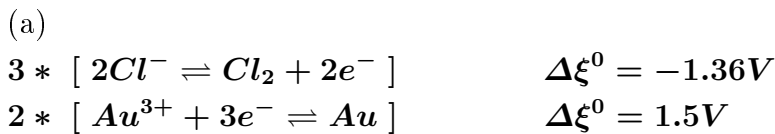
Réaction d'électrode	$\mathcal{E}^0$ (volts)	Réaction d'électrode	$\mathcal{E}^0$ (volts)
<i>Solution acide</i>			
$Li^+ + e^- = Li$	-3.045	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	0.2676
$Ca^{++} + 2e^- = Ca$	-2.866	$Cu^{++} + 2e^- = Cu$	0.337
$Na^+ + e^- = Na$	-2.714	$Fe(CN)_6^{-3} + e^- = Fe(CN)_6^{-4}$	0.36
$La^{+3} + 3e^- = La$	-2.52	$Cu^+ + e^- = Cu$	0.521
$Mg^{++} + 2e^- = Mg$	-2.36	$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	0.535
$AlF_6^{-3} + 3e^- = Al + 6F^-$	-2.07	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0.536
$Al^{+3} + 3e^- = Al$	-1.66	$PtCl_4^- + 2e^- = Pt + 4Cl^-$	0.73
$SiF_6^- + 4e^- = Si + 6F^-$	-1.24	$Fe^{+3} + e^- = Fe^{++}$	0.77
$V^{++} + 2e^- = V$	-1.19	$Hg_2^{++} + 2e^- = 2Hg$	0.788
$Mn^{++} + 2e^- = Mn$	-1.18	$Ag^+ + 1e^- = Ag$	0.799
$Zn^{++} + 2e^- = Zn$	-0.763	$2Hg^{++} + 2e^- = Hg_2^{++}$	0.920
$Cr^{+3} + 3e^- = Cr$	-0.744	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1.087
$Fe^{++} + 2e^- = Fe$	-0.44	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.19
$Cr^{+3} + e^- = Cr^{++}$	-0.41	$O_2 + 2H^+ + 4e^- = 2H_2O(l)$	1.23
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{--}$	-0.359	$Cr_2O_7^- + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1.33
$Co^{++} + 2e^- = Co$	-0.277	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1.36
$Ni^{++} + 2e^- = Ni$	-0.250	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{++} + 2H_2O$	1.45
$Pb^{++} + 2e^- = Pb$	-0.126	$Au^{+3} + 3e^- = Au$	1.50
$D^+ + e^- = \frac{1}{2}D_2$	-0.0034	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{++} + 4H_2O$	1.51
$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$	0 (définition)	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2.07
$Cu^{++} + e^- = Cu^+$	0.153	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2.87
		$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- = XeO_3 + 3H_2O$	3.0

Réaction d'électrode	$\mathcal{E}^0$ (volts)
<i>Solution basique</i>	
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	-2.33
$CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Cr + 4OH^-$	-1.27
$ZnO_2^- + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	-1.21
$Sn(OH)_6^{--} + 2e^- = HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	-0.93
$HSnO_2^- + H_2O + 2e^- = Sn + 3OH^-$	-0.91
$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- = Pb + 3OH^-$	-0.54
$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	0.17
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	0.26
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	0.33
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	0.36
$O_2 + H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0.40
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	0.88
$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0.89
$HXeO_4^- + 3H_2O + 6e^- = Xe + 7OH^-$	0.9

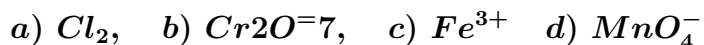
7.3 Consulter le tableau des potentiels standards d'électrode et choisir un oxydant capable de transformer (a) Cl^- en Cl_2 , (b) Pb en Pb^{++} et (c) Fe^{++} en Fe^{+++} . Choisir également un réducteur pouvant transformer (d) Fe^{++} en Fe , (e) Ag^+ en Ag et (f) Mn^{++} en Mn

Solutions

Pour oxyder / réduire un élément/composé, il faut que la réaction s'effectue dans le sens de l'oxydation/réduction pour ce composé. Le sens de la réaction totale est de gauche à droite lorsque la différence de potentiel est positive. En consultant le tableau des potentiels standards, pour (a), on voit que le pot. d'oxydation de Cl^- est de -1.36 V, opposé de la réduction. Afin que la réaction globale soit positive, il faut que la valeur absolue de la réduction soit plus grande que 1.36 V, par ex. 1.45 V avec la réduction du plomb ou 1.5V de l'or. Plus l'écart entre potentiels est élevé, plus la réaction a la chance d'être complète et rapide. Posons les équations :

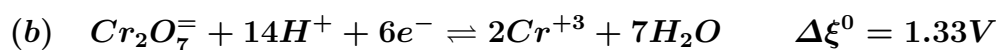


7.4 Lequel de ces oxydants suivants deviennent plus forts, plus faibles ou demeurent inchangés à mesure que la concentration de H^+ augmente.



L'énoncé de ce problème n'est pas très clair. En effet, prenons le cas du chlore, la présence de protons n'est pas nécessaire à la demie-réaction de réduction, mais on peut imaginer qu'en couplant

une demie-pile de réduction du chlore et avec une demie-pile de d'oxydation de l'hydrogène, les protons migrants vers l'électrode de réduction vont interférer avec la réduction du chlore, donc réduire la force de l'oxydant, ici le chlore. Cependant de manière indépendante, la réduction du chlore et du fer ferrique ne font pas intervenir d'ions protons, comme on peut le voir dans la liste des potentiels redox standards des réactions d'électrode . Donc, la force d'oxydation de (a) (c) reste inchangée. Par contre la réduction du chromate et du manganate nécessitent la présence de protons, Il faut donc établir la réaction totale équilibrée et montrer avec l'équation de Nernst l'influence de la concentration de H^+ sur la force de l'oxydant, c.à.d. la variation positive du potentiel. En effet plus la différence de potentiel est élevée plus la force d'oxydation est importante, on a vu précédemment que cette force varie d'un composé à l'autre, dans les conditions standards, mais la concentration des composés en solution a également une influence comme le montre l'équation de Nernst (p 274). La dérivation de cette équation est démontrée à partir des grandeurs thermodynamiques au chap 8 , pp. 333... Posons dans les équations :



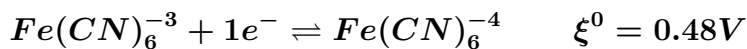
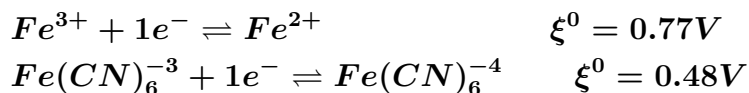
$$\Delta\xi = \Delta\xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} \right)$$



$$\Delta\xi = \Delta\xi^0 - \frac{0.059}{5} \log \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \right)$$

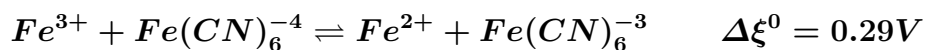
Comme les H^+ sont dans les 2 cas au dénominateur de la constante d'équilibre, plus leur concentr. augmente, plus le logarithme diminue, la réduction du potentiel variable devient moins importante, le potentiel plus fort, le chromate / permanganate deviennent des oxydants plus forts.

7.5 Comparer les potentiels standard d'électrode suivants pour les ions ferreux-ferriques et leurs complexes cyanés :



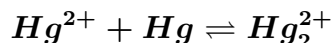
En se basant sur les données précédentes, lequel de ces ions, Fe^{++} ou Fe^{+++} , est le plus stabilisé à l'état de complexe avec CN^- .

Le potentiel de réduction du fer ferrique libre est plus élevé que celui de l'hexacyanate de fer III. Cela signifie que le fer ferrique libre a une plus grande tendance à oxyder le complexe IV, avec une différence de potentiel positive, ce qui favorise la réaction dans le sens suivant :



Donc l'hexacyanate III est plus stabilisé (Fe^{3+}), on trouvera une concentration plus importante de ce complexe lorsque l'on fait un mélange de Fe ferreux, ferrique et de cyanate.

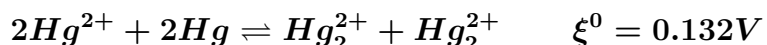
7.6 A l'aide des valeurs appropriées de ξ^0 tirées du tableau 7.1, calculer $\Delta\xi^0$ et la constante d'équilibre de la réaction :



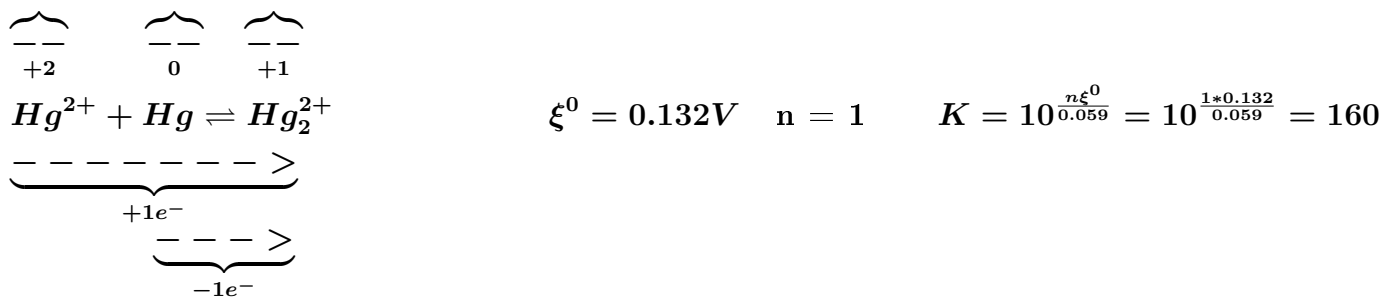
Deux couples redox permettent de parvenir à cette réaction, la réduction du l'ion mercurique en ion dimercure et la réduction de l'ion dimercure en mercure ;



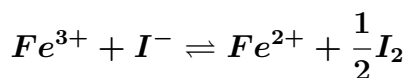
Le potentiel du premier est plus élevé que le second, en les couplant de manière à avoir une réduction de la première réaction avec une oxydation de la seconde, on obtient la réaction attendue dont on a la différence de potentiel et on peut calculer la constante à partir de la formule développée dans le cours :



Après simplification, on voit qu'il n'y a en fait qu'un électron transféré :



7.7 Au moyen des potentiels d'électrode, calculer a) $\Delta\xi^0$ et la constante d'équilibre de la réaction :

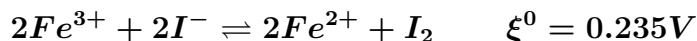
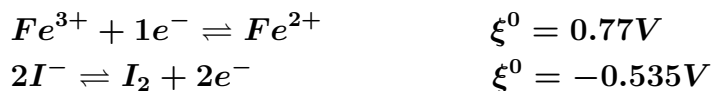


b) Qu'arrivera-t-il lors du mélange de volumes égaux de Fe^{3+} 2M et I^- 2M ?

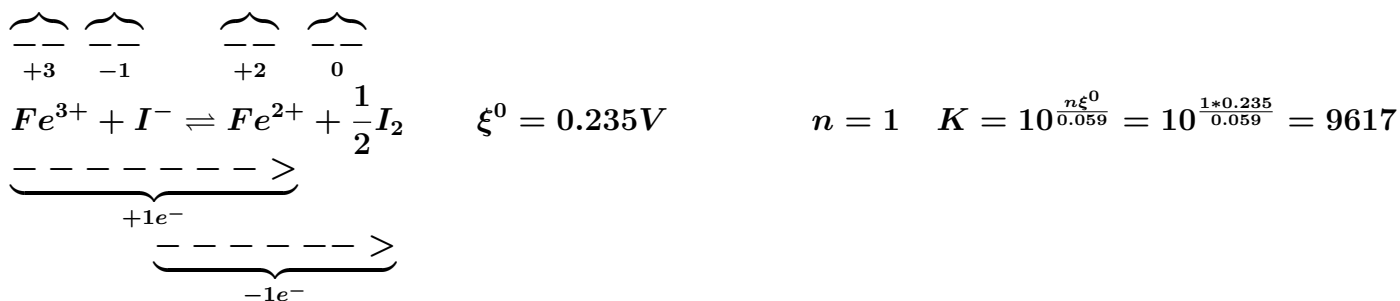
a) Deux couples redox permettent de parvenir à cette réaction, la réduction du fer ferrique la réduction de l'iode ;



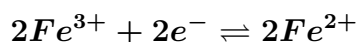
Le potentiel du 1er est plus élevé que le second, en les couplant de manière à avoir une réduction de la 1ère réaction avec une oxydation de la seconde, on obtient la réaction attendue dont on a la différence de potentiel et on calcule la constante à partir de la formule développée dans le cours :



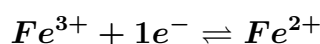
Après simplification, on voit qu'il n'y a en fait qu'un électron transféré :



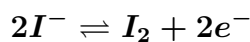
b) Dans la constante d'équilibre on a un rapport de concentration des formes oxydées du couple de fer ferrique et ferreux, iode et iodure. Comparons les équations pour 1M et 2 M ainsi que les équations correspondantes de Nernst pour les deux couples de réactions.



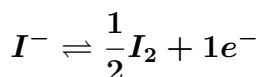
$$\xi_{2M} = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} \right) = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)^2 = \xi^0 - 2 \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$



$$\xi_{1M} = \xi^0 - \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) = \xi^0 - 2 \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) = \xi_{2M}$$



$$\xi_{2M} = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \left(\log[I_2] - 2\log[I^-] \right) = \xi^0 - 0.059 \left(\frac{1}{2} \log[I_2] - \log[I^-] \right)$$

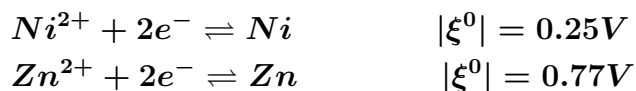


$$\xi_{1M} = \xi^0 - \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{[I_2]^{0.5}}{[I^-]} \right) = \xi^0 - 0.059 \left(\frac{1}{2} \log[I_2] - \log[I^-] \right) = \xi_{2M}$$

On obtient donc les mêmes potentiels et mêmes différences de potentiels.

7.8 On a relié successivement une électrode standard d'hydrogène à un élément de pile (A) constitué d'une lame de nickel plongeant dans une solution de Ni^{2+} 1M et à un autre (B) fait

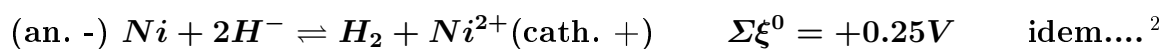
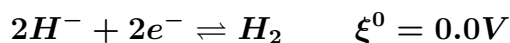
d'une bande de zinc immergé dans une solution de Zn^{2+} 1M. La détermination des potentiels d'électrode a donné



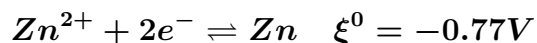
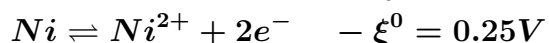
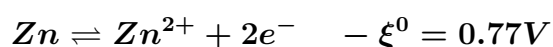
a) Lorsque l'un et l'autre des deux éléments de pile (A) et (B) étaient reliés à l'électrode d'hydrogène, on trouvait que les électrodes métalliques (Ni ou Zn) étaient négatives. Quel est le signe des potentiels d'électrode ? b) Parmi les substances, Ni, Ni^{2+} , Zn, Zn^{2+} , quel est l'oxydant le plus fort, quel est le réducteur le plus fort ? c) Y aura-t-il une réaction appréciable lorsqu'on mettra du nickel dans une solution de Zn^{2+} 1M, ou du zinc métallique dans une solution de Ni^{2+} 1M ? d) Avec des ions hydroxydes, le zinc forme l'ion complexe $Zn(OH)_4^{2-}$. Si on ajoutait des ions hydroxydes à l'élément de pile (B), le potentiel d'électrode tel qu'il est écrit deviendrait-il plus ou moins positif, ou serait-il inchangé ? e) Si les éléments de pile (A) et (B) étaient reliés l'un à l'autre, quelle électrode serait négative ? Quelle serait la f.é.m. de la pile ?

(a) Une électrode métallique négative traduit le phénomène d'oxydation à l'interface de l'électrode, des électrons se forment à sa surface, entraînant un champ électrique dans le circuit externe et la formation d'un pôle positif à l'autre extrémité, et conséquemment une réduction possible des H^+ du côté de l'électrode d'hydrogène, si le circuit est fermé ; le courant passant dans le fil.¹ On peut alternativement mesurer la différence de potentiel avec un circuit ouvert, en connectant un voltmètre aux bornes ou mesurer le débit de courant, en intercallant un ampermètre. Donc le nickel et le zinc sont oxydés et l'hydrogène réduit. La réaction globale s'effectue dans ces sens si la différence de potentiel redox (de réduction) est positif. Le potentiel standard d'hydrogène étant nulle, cela entraîne que les potentiels d'électrodes des métaux oxydés sont négatif relativement au potentiel de réf. 0, en effet :

$$\Delta\xi^0 > 0 \Rightarrow \xi_H^0 - \xi_M^0 = 0[V] - \xi_M^0 > 0 \Rightarrow \xi_M^0 < 0 \quad \text{Donc :}$$



b) Les valeurs des pot. redox stand. sont les suivantes (en tenant compte du sens de la réaction) :



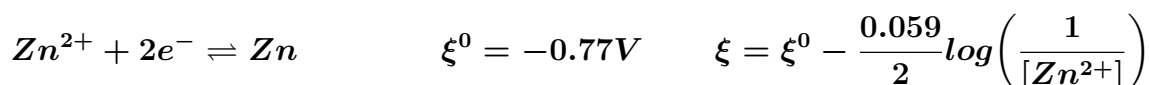
Les deux 1ères demie-réactions sont des oxydations, donc Zn et Ni des réducteurs, Zn ayant le potentiel le plus élevé est donc le réducteur le plus fort., les 2 dernières demie-réactions des réductions, donc Ni^{2+} et Zn^{2+} des oxydants, Ni^{2+} ayant le potentiel le plus élevé des deux est donc l'oxydant le plus fort. (Ce que confirme le $\Delta\xi^0 > 0$ des 2 couples)

1. Un déplacement de charges électrolytiques (négatives) s'effectue aussi vers cette électrode et une attraction de charges + vers l'électrode H^+/H_2

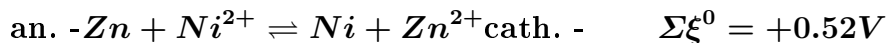
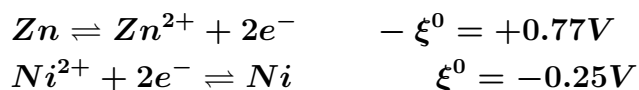
2. On a pris ici la somme des potentiels dans le sens gauche-droite des demies-réactions, ce qui équivaut à la différence des potentiels standard

c) On a vu au point b) que Ni^{2+} est un oxydant plus fort que Zn^{2+} et le Zn est le meilleur réducteur, donc c'est Ni^{2+} qui aura une plus grande tendance à oxyder le Zn métallique que le contraire. Seul le zinc métallique donnera une réaction appréciable en réduisant le Ni^{2+} .

d) Écrivons pour une meilleure représentation du problème la demie-réaction de la pile B et son équ. de Nernst. Lorsque l'on rajoute du OH^- dans la cuve de l'électrode de Zn, les complexes formées entraînent une diminution de la concentration des Zn^{2+} libres, donc dans l'équation de Nernst le terme variable, au dénominateur diminue, ce qui augmente en valeur absolue le logarithme et conséquemment diminue la partie variable qui est négative, le potentiel devient plus négatif (moins positif).



e) En b) on a montré que le zinc est meilleur réducteur que le nickel, donc on couple l'oxydation du zinc avec la réduction du nickel, la pile formée a une différence de potentielle positive; écrivons les équations, calculons la différence de potentiel et identifions l'électrode négative; la différence de potentiel dans le sens décrit positif est de 0.52V et le zinc s'oxyde (membre gauche de l'équation) et fournit donc des électrons, sa charge est donc négative, c'est l'anode (négatif) de la cellule électrolytique.



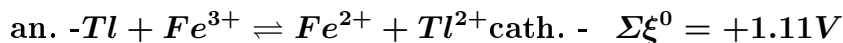
7.9 Une pile électrochimique est constituée d'un élément dans lequel un fil de platine plonge dans une solution contenant du Fe^{3+} 1M et Fe^{2+} 1M et d'un autre constitué de thallium métallique immergé dans une sol. de Tl^+ 1M. A l'aide des potentiels standard d'électrodes suivants :



trouver : a) quelle électrode est la borne négative ? b) laquelle est la cathode ? c) quelle est la f.é.m. de la pile ? Ecrire la réaction qui a lieu de gauche à droite lorsque la pile fonctionne spontanément. d) quelle est la constante d'équilibre de cette réaction ? e) quelle sera le changement de voltage de la pile avec la diminution de la concentration de Tl^+ ?

a)b) La comparaison des deux potentiels standard nous permet de dire que le thallium est meilleur réducteur que le fer (0.34 V > -0.77 V, DE= 1.11V), donc c'est lui qui va réduire le fer, son électrode est la borne négative, l'anode. L'électrode de fer est alors la cathode (voir c)).

c) On écrit les demie-réactions dans les sens correspondants à la réduction du fer et de l'oxydation du thallium, de même que la réaction globale par addition des demie-réaction de manière à avoir un potentiel positif. et calculons la f.é.m.



d)e)Ecrivons l'équation de Nernst de la réaction globale. Le thallium sous forme ionique se trouve au numérateur de la partie variable de l'équation, sa diminution entraîne une diminution de la partie variable négative, donc le potentiel devient moins négatif. Les concentrations d'ions étant tous données, on peut calculer la constante, soit $Tl^{2+} = 1M$ avec 2 intervalles de 0.5M :

$$K_{eq} = \frac{[Fe^{2+}][Tl^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad \Delta \xi = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}][Tl^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

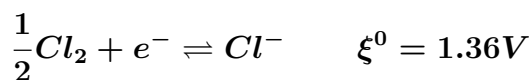
$$\log \left(\frac{[Fe^{2+}][Tl^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) = \log \left(\frac{1 * 1}{1} \right) = 0 \quad \Delta \xi_{Tl=1M} = \Delta \xi^0 - 0 = 1.11[V]$$

$$\Delta \xi_{Tl=0.5M} = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1 * 0.5}{1} \right) = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{2} * -\log(2) = \Delta \xi^0 + \frac{0.059}{2} \log(2) = 1.119[V]$$

$$\Delta \xi_{Tl=1.5M} = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1 * 1.5}{1} \right) = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log(1.5) = 1.105[V]$$

Les calculs nous permettent d'affirmer que le voltage augmente si $[Tl^{2+}] < 1M$.

7.10 Une pile galvanique est constituée d'une lame de cobalt métallique, Co, plongeant dans une solution de Co^{++} 1M et d'un autre élément de pile dans lequel un morceau de platine plonge dans une solution de Cl^- 1M. On fait barboter dans la solution du chlore gazeux à une pression de 1 atm. La f.é.m. de la pile est de 1.63 volt et l'électrode de cobalt est négative lorsque la pile fonctionne. N'ayant comme donnée que le potentiel standard de l'électrode chlore-ion chlorure



trouver : a) quelle est la réaction spontanée de la pile ? b) le potentiel normal de l'électrode de cobalt ? c) la f.é.m. de la pile augmentera-t-elle ou diminuera-t-elle si la pression du chlore gazeux augmente ? d) quelle serait la f.é.m. de la pile si la concentration de Co^{++} diminuait à 0.01M ?

a)b) On a comme précédemment une électrode négative signifiant que le métal qui la compose s'oxyde, il est réducteur, donc c'est le cobalt qui va réduire le chlore et la réaction spontanée s'effectue dans le sens de différence de potentielle positive., v. équ.. La somme des potentiels , réduction pour le chlore et oxydation pour le cobalt est donné, 1.63V. On obtient alors le potentiel d'oxydation du cobalt par soustraction, le potentiel std de réduction est de signe opposé.



$$x = 1.63[V] - 1.36[V] = 0.27[V] \Rightarrow Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co \quad \xi^0 = -0.27[V] \text{ Pot. normal du Co}$$

c) Ecrivons l'équation de Nernst de la réaction globale. On voit que l'augmentation de la pression de chlore diminue le logarithme de la constante d'équilibre, selon que la constante est plus ou moins grande que 1, le logarithme est négatif ou positif. Doublons pour exemple la pression du chlore et constatons le résultat, la f.é.m augmente donc si la pression du chlore augmente :

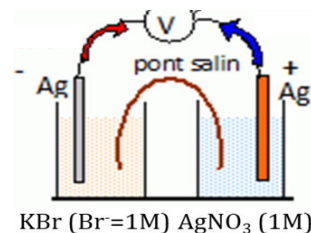
$$\begin{aligned} \xi = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Co^{2+}] + [Cl^-]^2}{[Cl_2][Co]} \right) \quad \xi_{Cl=1atm} = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1 * 1}{1 * 1} \right) &= 1.63[V] \\ = \xi_{Cl=2atm} = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1}{2} \right) = \xi^0 + \frac{0.059}{2} \log(2) &= 1.639[V] > 1.63[V] = \xi_{Cl=1atm} \end{aligned}$$

d) Opérons de la même manière avec Co, ici concentration est à 0.01M. La f.é.m est de 1.69 [V]

$$\xi_{Co2+=0.01M} = \xi^0 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{0.01 * 1}{1 * 1} \right) = 1.63[V] + 2 \frac{0.059}{2} \log(10) = 1.689[V] > 1.63[V]$$

Remarque : la réponse de l'auteur est : 1.66 [V] ?

7.11 1 pile se compose d'1 él. de pile standard Ag, Ag^+ (Ag^+ 1M) combiné avec 1 autre dans lequel 1 fil d'argent plonge dans 1 solution saturée de Br⁻ 1M en contact avec du AgBr solide. L'électrode de ce dernier est négative et la pile développe 1 f.é.m. de 0.77 volt. Quelle est la concentration de Ag^+ en équilibre avec Br⁻ 1M et AgBr solide ? Quel est le produit de solubilité ?



La 2nd électrode étant négative, la réaction à l'interface est une oxydation de l'Ag générant les électrons. A l'interface de la première s'effectue une réaction de réduction de l' Ag^+ . Si on fait abstraction du chlorure, les deux demie-piles sont considérées comme des 1/2 piles identiques Ag - Ag^+ // Ag^+ - Ag , avec $\Delta \xi_{std}^0 = 0$, et la différence de potentiel se justifie grâce à la différence de concentration en Ag^+ entre les deux solutions (pile à deux concentrations). On aurait alors :

$$\left. \begin{array}{l} Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^- \quad - \xi^0 = 0.799V \\ Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag \quad \xi^0 = 0.799V \end{array} \right\} Ag_{cat}^+ \rightleftharpoons Ag_{an}^+ \quad \Sigma \xi = 0.77V$$

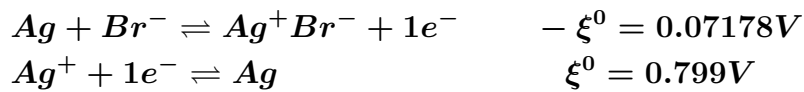
$$0.77V = \Delta \xi = \overbrace{\Delta \xi^0}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{[Ag^+]_{an}}{[Ag^+]_{cat}} \right) \Rightarrow [Ag^+] = 10^{\frac{-0.77}{0.059}} = 8.9 \cdot 10^{-14} M$$

Compte tenu de la concentration très faible d' Ag^+ devant le Cl^- . Le produit de solubilité serait : $K_s = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+]([Br^-]_0 - [Ag^+]) \approx [Ag^+][Br^-]_0 = 8.9 \cdot 10^{-14} * 1[M^2] = 8.9 \cdot 10^{-14}[M^2]$
Or, le produit de solubilité d'AgBr qui ne dépend que de T° est constant et $K_s = 5.2 \cdot 10^{-13}[M^2]$
Avant toutes réactions électrochimiques, $[Br^-]$ étant de 1M, on a pour concentration d' Ag^+ dans la cuve du précipité : $K_s = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+] * 1 \Rightarrow [Ag^+] K_s = 5.2 * 10^{-13}[M]$

L' Ag^+ formé en cours de réaction se trouve dans un environnement contenant du Br^- (il précipite en AgBr , compte tenu de la saturation). Le potentiel standard du couple $\text{Ag} - \text{Ag}^+$ dans la solution saturée d' AgCl donné par 1 table est différent que dans une solution d'eau pure ($E^\circ = 0.071 \text{ V}$). On peut d'ailleurs le déterminer en employant l'équation de Nernst, en considérant que l'on calcule le potentiel de la demie-réaction d'argent dépend de $[\text{Ag}^+]$ en présence de Cl^- , concentration liée à K_s dans la demie-réaction de réduction en solution saturée en AgBr :

$$\xi_{\text{AgBr}/\text{Br}^-} = \xi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0.799\text{V} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{\overbrace{[\text{Br}^-]}^{\approx 1}}{K_s} = 0.07178\text{V}$$

Mais pour déterminer $[\text{Ag}^+]$ dans la réaction globale dans cet environnement et trouver le produit de solubilité, on considère l'état d'équilibre, càd de la fin de réaction pour lequel la différence de potentiel est donc nulle. On sait que la réaction d'oxydation d' Ag se fait à saturation d' AgBr (cuve gauche) ; même à la fin de la réaction, le produit des concentrations est le produit de solubilité. De même dans la cuve de réduction de Ag^+ , la concentration est celle initiale de 1 M, on s'attend à ce que cette concentration très élevée ne varie pas beaucoup, posons les équations ;



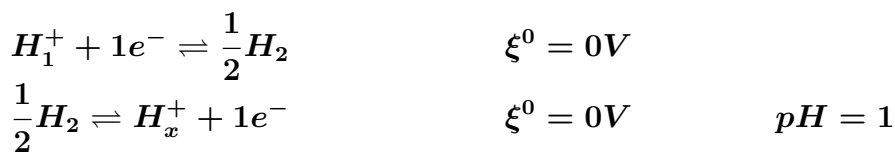
$$\text{Ag}^+ + \text{Ag} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Ag}^+ \text{Br}^- \quad \Sigma \xi^0 = (\Delta \xi_{std}^0) = 0.7272\text{V} \quad (\Delta \xi = 0.77\text{V} \text{ début de la réaction})$$

$$0\text{V} = \Delta \xi_{fin} = \Delta \xi^0 - \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{\overbrace{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}^{K_s(\text{Br}^- \approx 1)}}{\underbrace{[\text{Ag}^+]}_{\approx 1}} \right) \Rightarrow 0 = 0.73[\text{V}] - 0.059 \cdot \log[\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{\frac{-0.73}{0.059}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \underline{5.2 * 10^{-13} \text{ M}} \quad \underline{K_s = [\text{Ag}^+]([\text{Br}^-]_0 - [\text{Ag}^+]) \approx [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]_0 = 5.2 * 10^{-13} [\text{M}^2] \text{ val. exact}}$$

7.12 Deux éléments de pile hydrogène-ions d'hydrogène sont connectés pour faire une pile galvanique. Le pH de l'un des éléments de pile est 1.0, mais celui de l'autre est inconnu. La f.é.m. résultante est de 0.16 volt et l'électrode de l'élément de pile de concentration connue est positive. La concentration de H^+ est-elle plus grande ou plus faible que 0.1 M ? Quelle est-elle ?

On a couplé deux demie-piles d'hydrogène avec le pH de l'une des deux à 1, et l'on a mesuré la différence de potentiel. On a nécessairement une électrode où l'on génère des électrons et l'autre où s'effectue une réduction. Comme l'électrode de l'élément de pile de concentration connue est positive, on a par conséquence une réduction au niveau de cette électrode (cathode), avec la concentration en H^+ donnée. En tenant compte de ces informations, posons comme pour les exercices précédents les couples de demie-équations, la réaction globale et l'équation de Nernst :

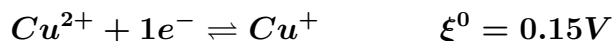




$$\Delta\xi = \Delta\xi^0 - \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{[H_x]}{[H_1^+]} \right) = -0.059 * \log \left(\frac{[H_x]}{10^{-1}} \right) = 0.16V \Rightarrow \log H_x \underbrace{- \log 10^{-1}}_{+1} = \left(\frac{-0.16}{0.059} \right) \Rightarrow$$

$$\log H_x = \frac{-0.16}{0.059} - 1 \Rightarrow H_x = 10^{\left(\frac{-2.19}{0.059} \right)} = 1.94 * 10^{-4} [M] < 0.1 [M]$$

7.13 D'après les différences de potentiels standard des électrodes suivantes, ?

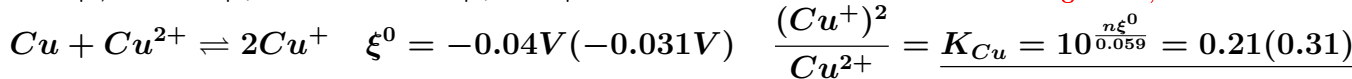
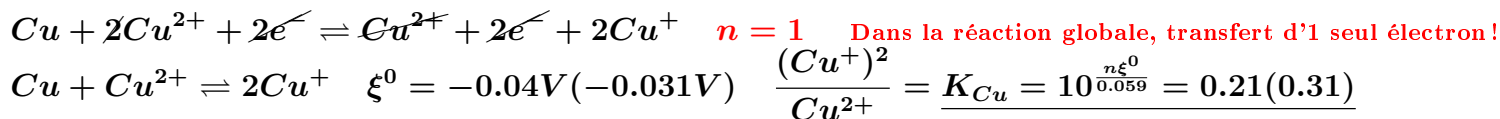
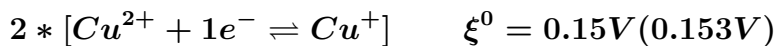
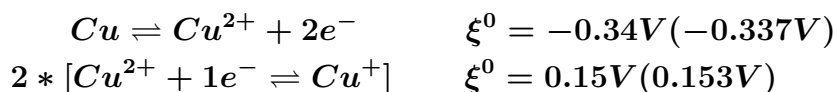


a) calculer la constante d'équilibre de la réaction : $Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$

b) Pourrait-on former des quantités appréciables de Cu^+ par la réaction de Cu avec Cu^{++} ?

c) Vu que $CuCl$ est un sel modérément soluble, son Kps étant de $3.2 * 10^{-7}$, calculer la constante d'équilibre de la réaction : $Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl(s)$

a) Le potentiel de réduction de cu^{++} en cu étant plus élevé que son homologue, le sens spontané de la réaction est celui de cette réduction. Toutefois le potentiel et donc la constante recherchée sont ceux de la réaction inverse, en effet, ici le cuivre natif se trouve dans les réactifs, donc on a :



Développement : considérons la fin de la réaction où la différence de potentiel = 0, par soustraction des équations de Nernst et en tenant compte du fait qu'il faut 1 double quantité de Cu^{2+} :

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= 0.34 - 0.059 \log \frac{1}{Cu^{2+}} \\ \xi_2 &= 0.15 - 0.059 \log \frac{Cu^+}{Cu^{2+}} \end{aligned} \right\} 2\xi_2 - \xi_1 = \Delta\xi = 0 \Rightarrow$$

$$0 = 2 \left(0.15 - 0.059 \log \left(\frac{Cu^+}{Cu^{2+}} \right) \right) - \left(0.34 - 0.059 \log \left(\frac{1}{Cu^{2+}} \right) \right) \xrightarrow{2 \log \alpha = \log \alpha^2}$$

$$\log \left(\frac{(Cu^+)^2}{(Cu^{2+})^2} \right) - \log \left(\frac{1}{Cu^{2+}} \right) = \frac{2(0.15) - 0.34}{0.059} = \log \left(\frac{(Cu^+)^2}{Cu^{2+}} \right) \Rightarrow K = 10^{\frac{-0.04}{0.059}} = 0.21(0.31)$$

b) Kéq est élevée, pour $Cu^{2+} = 1 \text{ mole}$ on a 0.46 (0.55) moles de Cu^+ , le rendement est quantitatif!

c) Considérons l'avancement de la réaction ; un atome de cuivre natif et un atome de cuivre bivalent se transforment en 2 atomes de cuivre monovalent. De même deux chlorures sont précipités en 2 $CuCl$. On a une double réaction de réduction et d'oxydation avec pour constante d'équilibre K_{Cu} , ainsi qu'une réaction de précipitation avec pour constante de solubilité Kps, on adjoint les constantes selon le sens des réactions (la concentration du sel reste constante et = 1) :

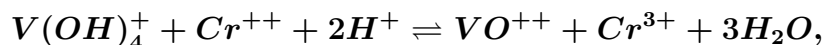
$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2Cl^-$ $\kappa_1 = K_{Cu}$, le chlore n'intervient pas dans la réaction

$$2Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl(s) \quad \kappa_2 = \frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]^2[Cl^-]^2} = \frac{[Cu^+]^2}{K_{ps}^2} \approx \frac{C_0^2}{K_{ps}^2} = \frac{1}{K_{ps}^2} \quad (\text{convention } C^\circ = 1)$$

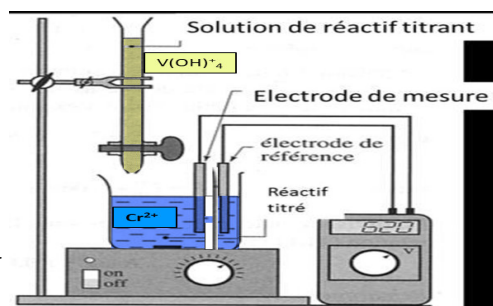
$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl(s) \Rightarrow K = \frac{1}{Cu^{2+}[Cl^-]^2}$$

$$\kappa_1 * \kappa_2 = \frac{[Cu^+]^2}{Cu^{2+}} * \frac{1}{[Cu^+]^2 * [Cl^-]^2} = \frac{1}{Cu^{2+}[Cl^-]^2} = K = \frac{K_{Cu}}{K_{ps}^2} = \frac{0.21(0.31)}{(3.2 \cdot 10^{-7})^2} = 2.05(3.02) * 10^{12}$$

7.14 Considérons la réaction de titrage



qui fait intervenir les réactions d'électrode :



Imaginez que le titrage s'effectue grâce à l'addition, à l'aide d'une burette, d'une solution de $V(OH)_4^+$ à une solution de Cr^{++} dans un bécher relié par un pont de jonction à une électrode d'hydrogène standard. Un fil de platine Plonge dans la solution à titrer et un voltmètre indique le potentiel de la solution par rapport à l'électrode d'hydrogène standard. a) Écrire une expression qui donne à tout moment du titrage le potentiel de la solution titrée en fonction des seules concentrations des espèces contenant du chrome. b) Écrire une expression semblable, mais entièrement en fonction des concentrations des espèces contenant uniquement du vanadium et des ions hydrogène. c) Quelle est la relation entre ces deux expressions pendant le titrage ? d) Quelle est la valeur du voltage lu lorsque 91 % du Cr^{++} initial a été convertis en Cr^{3+} ? e) Quelle est la relation entre Cr^{++} et $V(OH)_4^+$ et entre Cr^{3+} et VO^{++} au point d'équivalence ? e) Dériver une expression montrant comment le voltage au point d'équivalence dépend des deux potentiels standards et de la concentration de H^+ .

a)b)Le potentiel d'électrode pour le mélange que l'on titre peut s'écrire en fonction des deux couples de composés. On souhaite le faire dépendre du chrome, puis du vanadium et des protons.

$$a) \xi = \xi_{Cr}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{Cr^{++}}{Cr^{3+}} \right] \quad b) \xi = \xi_V^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{VO^{++}}{V(OH)_4^+ * (H^+)^2} \right]$$

c)Le potentiel d'électrode par rapport à l'électr. de réf. peut être représenté par l'un ou l'autre des 2 potentiels ; on peut mettre en relation les concentrations des composés en cours d'avancement de la réaction par l'une de ces équations puisque la quantité réduite équivaut à la quantité oxydée.

d) Comme 91% du chrome II a été converti en III, cela signifie que le chrome III représente 91% de la concentration initiale du chrome II, et le chrome II 9%, on remplace ces données dans la première réaction :

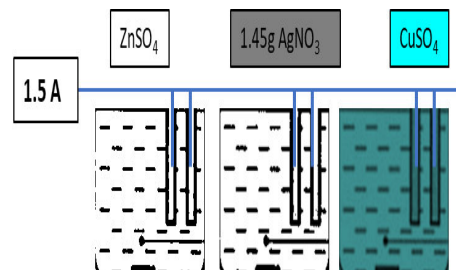
$$d) \xi = \xi_{Cr}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{Cr^{++}}{Cr^{3+}} \right] = -0.41[V] - 0.059 * \log \left[\frac{0.09 * C_0}{0.91 * C_0} \right] = -0.35[V]$$

e) Au point d'équivalence, V a oxydé tout le chrome II en chrome III, puisqu'ils sont dans un rapport de qté 1 : 1 ; (e) $[V(OH)_4^+] = [Cr^{++}]$ $[VO^{++}] = [Cr^{3+}]$

f) La somme des deux potentiels donne donc, après substitution des composés au V par Cr :

$$f) 2\xi^{(a)+(b)|(e)} \xi_{Cr}^0 + \xi_V^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[\frac{Cr^{++}}{Cr^{3+}} * \frac{Cr^{3+}}{Cr^{++} * (H^+)^2} \right] \quad \xi = \frac{\xi_{Cr}^0 + \xi_V^0}{2} + 0.059 * \log(H^+)$$

7.15 On relie en série des cuves électrolytiques contenant comme électrolytes du sulfate de zinc, du nitrate d'argent et du sulfate de cuivre. On fait passer un courant constant de 1,5 A jusqu'à ce que le poids du dépôt d'argent sur la cathode de la deuxième cuve soit 1,45 g. a) Pendant combien de temps le courant a-t-il passé ? b) Quelles sont les poids de cuivre et de zinc déposés ?



a) Le système est assemblé en série, le courant traversant les électrodes est donc le même. La charge d'1 mole d'électron est donnée par le produit de la charge d'un électron par le nombre d'avogadro (équivalent mole d'électrons). La réduction de Ag^+ nécessite 1 seul électron, donc 1 charge par at. d'argent. La masse d'argent déposée nous permet de calculer la quantité déposée, connaissant la masse molaire de l'argent. La charge nécessaire au dépôt étant proportionnelle à la quantité d'argent, on peut alors la déterminer. Le courant étant le rapport de la charge par le temps, on obtient le délai nécessaire en divisant la charge nécessaire par le courant fourni.

$$Q_{\text{mole-él}} = 1.6 \cdot 10^{-19} * 6.02 \cdot 10^{23} = 96492.9 \left[\frac{Cb}{moles} \right] \quad n_{Ag^+} = \frac{m}{M} = \frac{1.45}{107.87} = 0.0134 [moles]$$

$$q_{Ag} = Q_{\text{mole-él}} * n_{Ag} = 1297 [Cb] \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{1297}{1.5} [s] = 864.7 [s] = 14.4 [min]$$

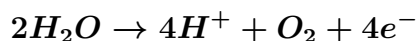
b) Ici pour réduire ces cations bivalents, il faut 2 él. par cation, comme 1 équivalent Ag réduit égale à 1/2 équiv réd. de Cu/Zn, il faut refaire le même calcul avec la moitié des moles d'Ag.

$$n_{Zn^{2+} \text{ réd.}} = n_{Cu^{2+} \text{ réd.}} = 0.5 n_{Ag^+} \quad m_{Cu^{2+}} = 0.5 n_{Ag^+} * M_{Cu^{2+}} = 0.0067 * 63.54 [g] = 0.427 [g]$$

$$m_{Zn^{2+}} = 0.5 n_{Ag^+} * M_{Zn^{2+}} = 0.0067 * 65.37 [g] = 0.439 [g]$$

Rem : les valeurs données par l'auteur sont légèrement différentes : 864(s), 0.394 (g), 0.405 (g) ?

7.16 Dans l'électrolyse du sulfate de sodium, la réaction qui a lieu à l'anode peut s'écrire



Si l'on fait passer dans une solution aqueuse de sulfate de sodium un courant constant de 2.4 A pendant 1 heure, quel volume d'oxygène se dégagera à 25°C et à pression de 1 atm ?

Le produit du courant et du temps nous donne la charge transférée pendant ce temps. Sachant qu'une mole d'électron correspond à 96493 Cb (v. ex précédent), on détermine la quantité d'électron transférée dans la réaction qui représente la fraction relative à 1 mole de chargée.

$$Q = I * T = 2.4 * 3600[Cb] = 8640[Cb] \quad n_{el} = \frac{8640[Cb]}{96493[\frac{Cb}{mole}]} = 0.0895[moles]$$

L'équation nous montre par ailleurs que 4 équivalents molaires d'électrons égalent un équivalent molaire d'oxygène produit à TPN (22.4L/molw). Donc la quantité d'O₂ en représente le quart :

$$V_{O_2} = \frac{0.0895[mole] * 22.4[L/mole]}{4} = 0.5[L]$$
