

ADJ TDA

dans O_2

• $mo(O_2) = 0$ car molécule formée d'atome identique

dans F_2

• $mo(F_2) = 0$ car molécule formée d'atome identique

• $mo(NH_3) = mo(N) + 3mo(H) = 0$

$$\Rightarrow mo(N) + 3 \times (1) = 0$$

$$\Rightarrow mo(N) = -III$$

• $mo(SO_2) = mo(S) + 2mo(O) = 0$

$$\Rightarrow mo(S) + 2 \cdot (-2) = 0$$

$$\Rightarrow mo(S) = +IV \quad \checkmark$$

• $mo(SO_3) = mo(S) + 3mo(O) = 0$

$$\Rightarrow mo(S) + 3 \cdot (-2) = 0$$

$$\Rightarrow mo(S) = +VI \quad \checkmark$$

• $mo(SO_4^{2-}) = mo(S) + 4mo(O) = -II$

$$\Rightarrow mo(S) + 4 \cdot (-2) = -II$$

$$\Rightarrow mo(S) = +VI \quad \checkmark$$

TD 17 - AD 2



* nombre d'oxydation de Mn

$$\text{dans } \text{Mn}_2\text{O}_7 : 2m_o(\text{Mn}) + 7 \overset{\text{--II}}{\underset{||}{n_o(\text{O})}} = 0$$

$$m_o(\text{Mn}) = 7$$

$$\text{dans } \text{HMnO}_4 : \underset{\text{+I}}{m_o(\text{H})} + m_o(\text{Mn}) + 4 \underset{\text{--II}}{n_o(\text{O})} = 0$$

$$n_o(\text{Mn}) = 7$$

de Mn

Le nombre d'oxydation ne change pas donc $\neq$ ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction. B



* nombre d'oxydation de Cl

$$\text{dans } \text{ClO}^- : m_o(\text{Cl}) + m_o(\text{O}) = -1$$

$$m_o(\text{Cl}) = 1$$

$$\text{dans } \text{ClO}_3^- : m_o(\text{Cl}) + 3m_o(\text{O}) = -1$$

$$m_o(\text{Cl}) = 5$$

$$\text{dans } \text{Cl}^- : m_o(\text{Cl}) = -1$$

Le nombre d'oxydation de Cl augmente de 1 à 5 donc il y a une oxydation mais il diminue aussi de 1 à -1 donc il y a une réduction. ✓

Donc ClO^- est un oxydant (il capte des électrons pour devenir Cl^-) et aussi un réducteur (il perd des électrons pour devenir ClO_3^-)

il s'agit d'une réaction de désmutation.

$\left. \begin{array}{l} \text{ClO}_3^- / \text{ClO}^- \\ \text{ClO}^- / \text{Cl}^- \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ couples oxydant réducteur} \\ \text{s'entraident à écrire les } \frac{1}{2} \text{ équations} \\ \text{de chaque couple.} \end{array}$



↳ dans les réactifs il y a 2 NH_4^+ et 1 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

* nombre d'oxydation de Cr

$$\text{dans } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} : 2n_o(\text{Cr}) + 7n_o(\text{O}) = -2$$

$$n_o(\text{Cr}) = 6$$

$$\text{dans } \text{Cr}_2\text{O}_3 : 2n_o(\text{Cr}) + 3n_o(\text{O}) = 0$$

$$n_o(\text{Cr}) = 3$$

donc Cr subit une réduction

* nombre d'oxydation de N

$$\text{dans } \text{NH}_4^+ : n_o(\text{N}) + 4n_o(\text{H}) = 1$$

$$n_o(\text{N}) = -3$$

$$\text{dans } \text{N}_2 : n_o(\text{N}) = 0$$

donc N subit une oxydation ✓

ainsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant et NH_4^+ un réducteur.

B/ Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ } s'entraînent à écrire $\times \frac{1}{2}$
 Couple $\text{N}_2 / \text{NH}_4^+$ } équations de chaque couple.

groupe: 3

T017
AD3

3) Degré d'oxydation de l'azote
on a: $n.o(H) = +I$ et $n.o(O) = -II$

espèce chimique	Calcul	$x = n.o(N)$
NH_3	$x + 3(+1) = 0 \Rightarrow x = -III$	$-III$
N_2	Corps simple neutre $x = 0$	0
NO	$x + (-2) = 0 \Rightarrow x = +II$	$+II$
HNO_2 NO_2^-	$1 + x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +III$ $x + 2(-2) = -1 \Rightarrow x = +III$	$+III$
NO_2	$x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +IV$	$+IV$
HNO_3 NO_3^-	$1 + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = +V$ $x + 3(-2) = -1 \Rightarrow x = +V$	$+V$

Notre série
échelle de no
croissante
plutôt que
de croissante

• des demi équations électrochimiques

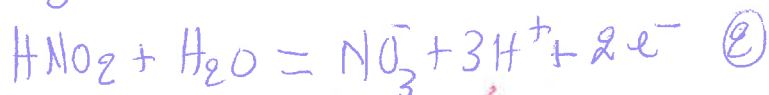
- En milieu acide

on prend HNO_2 car $pK_a = 3,2$

• Réduction $III \rightarrow II$

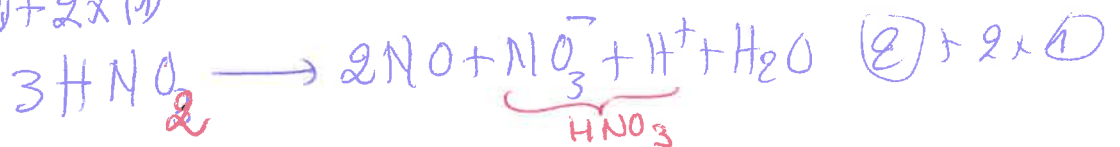


• oxydation $(II \rightarrow V)$



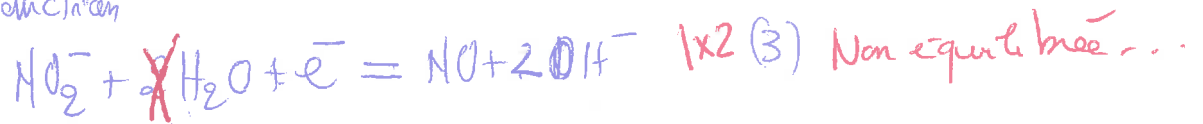
Equation Bilan HNO_3

(2) + 2 x (1)

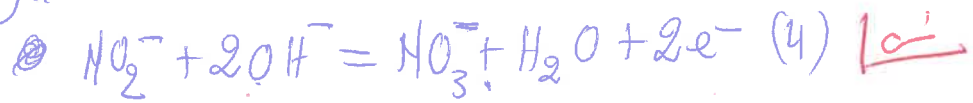


- En milieu basique
On utilise NO_2^- / et NO_3^-

- Réduction

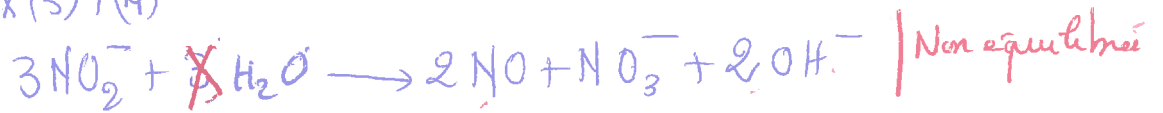


oxydation



- Equation Bilan

$2 \times (3) + (4)$



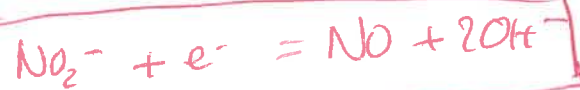
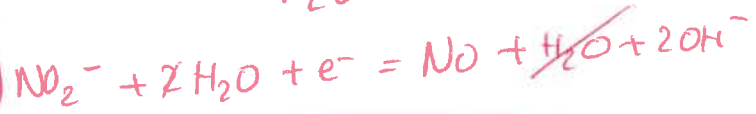
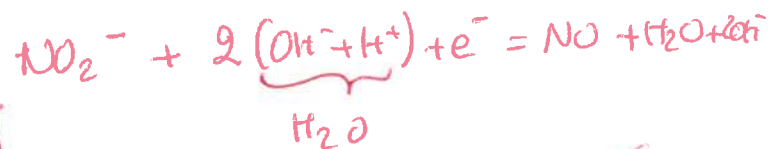
Méthode pour passer d'un milieu acide à 1 milieu basique :



En milieu basique
presque H^+

rajouter OH^- de
chaque côté

pour équilibrer



Groupe 1

AD 4 :

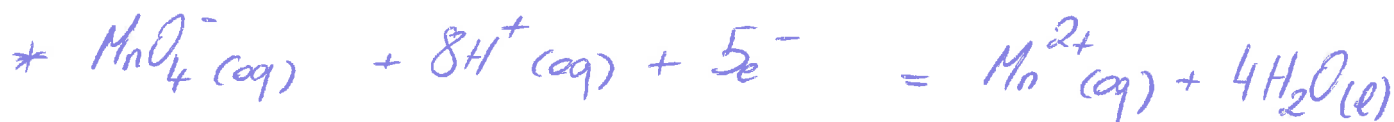
Loi de Nernst à 25°C

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{oxe}}}{a_{\text{red}}}$$

enrou



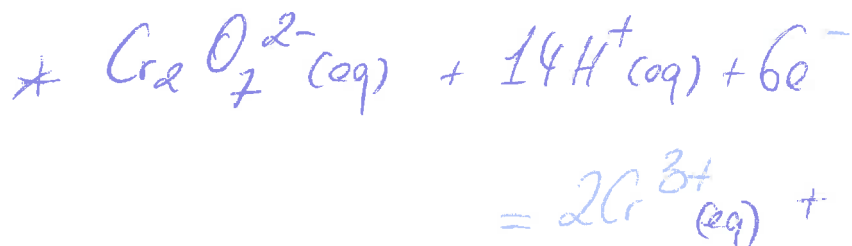
$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2]} \quad \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$



$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 1 \cdot \text{C}^{0,8}}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \\ &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} + \frac{0,48}{5} \log [\text{H}^+] \\ &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,48}{5} \text{pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = -\text{pH} \end{aligned}$$

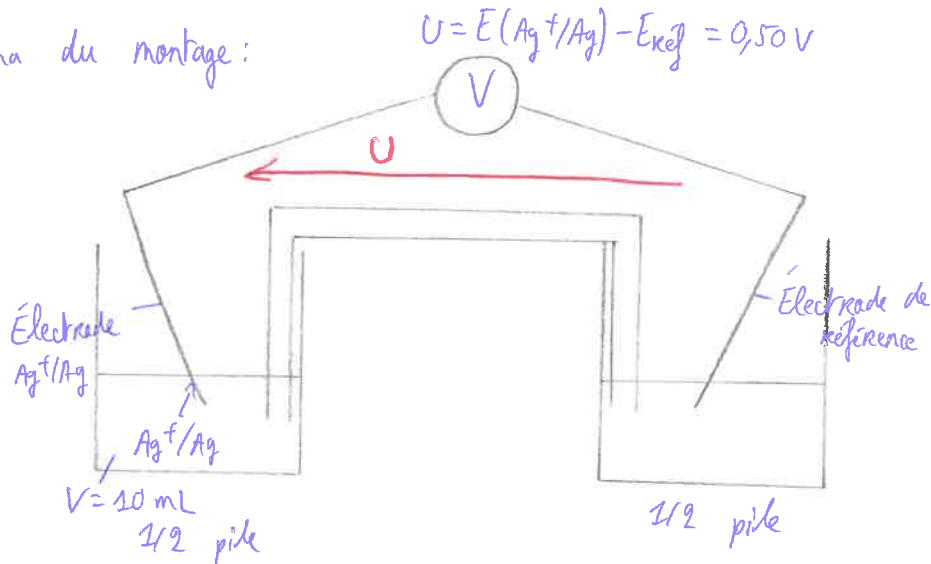


$$E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 - 0,03 \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}$$



$$\begin{aligned} E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 - 0,01 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} \\ &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} + 0,14 \log [\text{H}^+] = -\text{pH} \end{aligned}$$

Schéma du montage:



On a : $U = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ref}} \Rightarrow E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = U + E_{\text{ref}}$

A.N. $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,50 + 0,24 = 0,74 \text{ V}$ B

nombre d'électrons échangés

Dans la première demi-pile la demi-réaction est : $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$ donc $n_e = 1$

↓

Or, d'après la loi de Nernst: ✓

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0,06}{n_e} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{a_{\text{Ag}}}$$

$\Rightarrow \log [\text{Ag}^+] = \frac{(E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}))}{0,06}$

$\Rightarrow \log [\text{Ag}^+] = \frac{(0,74 - 0,80)}{0,06} = -1$

Or $a_{\text{Ag}} = 1$ car c'est un solide
et $n_e = 1$

$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-1} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TB

AD 7 Groupe 14



$$a) E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe(s)}}} \right)$$

↑
formule de
Nernst

$$= E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^0} \right)$$

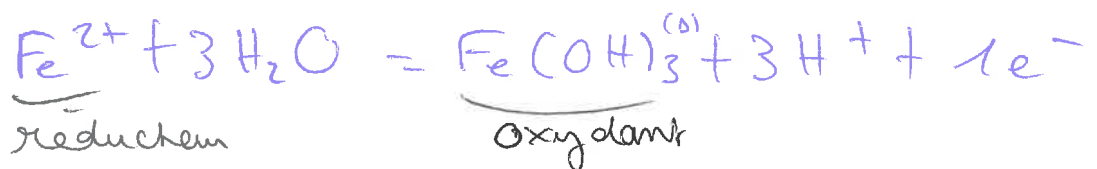
$$\Rightarrow E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - 0,03 \log(0,05)$$

lue sur diagramme.

$$= -0,45 - 0,03 \log(0,05)$$

$$= -0,41 \text{ V} \quad \checkmark$$

b)



$$E(\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log$$

$$\left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad \text{car Fe(OH)}_3 \text{ solide et H}_2\text{O solvant} \quad \checkmark$$

$$= E^0(\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log([\text{H}^+]$$

$$- \log([\text{Fe}^{2+}])) \quad \text{constante.}$$

$$= E^0(\text{---}) - 0,06 \log([\text{Fe}^{2+}])$$

$$- 0,18 \text{ pH} \quad \text{B}$$

La pente de la première entre Fe^{2+} et Fe(OH)_3 est
de $-0,18 \text{ V} \quad \text{B}$

c) On sait que $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$.
 la réaction de solubilisation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ s'écrit.

$$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0,05 [\text{OH}^-]^2.$$

On remarque que la première verticale sur le diagramme E-pH entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est à $\text{pH} = 7,5$.

$$\text{pH} = 7,5 \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7,5} \text{ mol/L}.$$

On pour de l'eau, $K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$
 $\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-7,5}} = 10^{-6,5} \text{ mol/L}.$

Ainsi $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 0,05 (10^{-6,5})^2 = 5 \times 10^{-15}$

Solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure : $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{(aq)}} + 2\text{OH}^-_{\text{(aq)}}$

• $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = D \times (2D)^2 = 4D^3.$

$$\Rightarrow D = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{5 \times 10^{-15}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}.$$

• Pour $\text{pH} = 10$.

$$\text{pH} = 10 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10}$$

$$\Rightarrow K_e = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

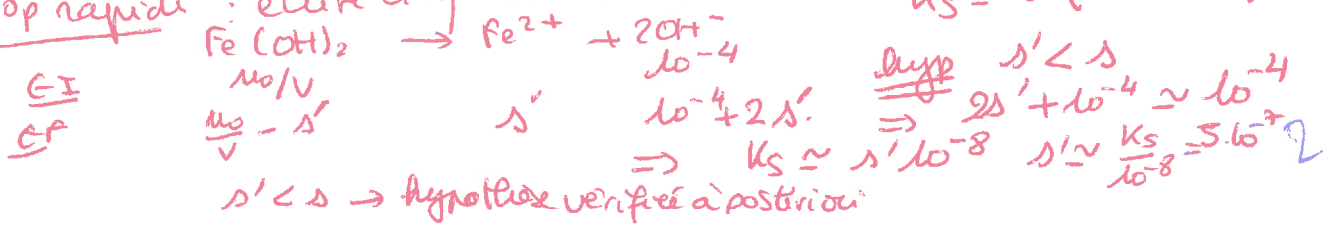
$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

On $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5 \times 10^{-15}}{10^{-8}} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = D.$$

oui, mais justification manquante.

très rapide : écrire l'équation de la réaction.



$K_s = s'(2s' + 10^{-4})^2$
 hyp $s' < s$
 $\Rightarrow 2s' + 10^{-4} \approx 10^{-4}$
 $\Rightarrow K_s \approx s' 10^{-8}$ $s' \approx \frac{K_s}{10^{-8}} = 5 \cdot 10^{-7}$

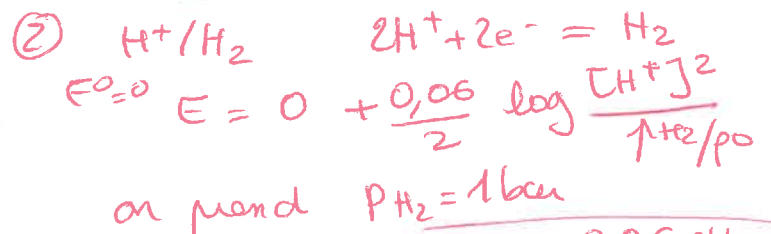
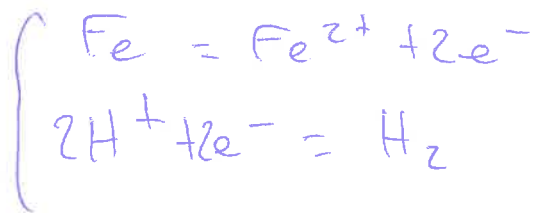
AD 7 suite Gr 11

d)  Diag. potentiel pH de l'eau INDISPENSABLE
couple de l'eau ① O_2/H_2O $E^0 = 1,23V$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Loi de Nernst
 $E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{O_2} [H^+]^4}{p_{O_2} a_{H_2O}}$

e) Dans une solution acide, on a la présence d'ions H^+ ou H_3O^+ .

on prend $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$
 $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad O_2/H_2O$

Demi équations:



$E = -0,06 \text{ pH}$
 H^+/H_2



$E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$ (qa).

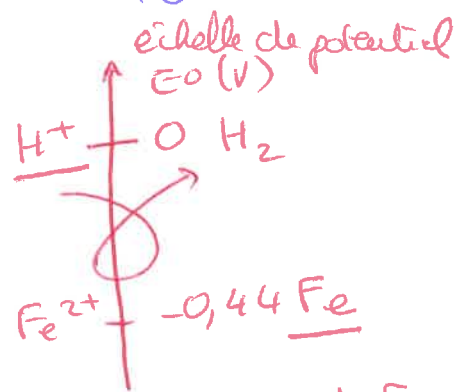
$E^0(H^+/H_2) = 0$ (Internet) $\rightarrow$ cf feuille de rappel sur les solutions aqueuses!

A l'équilibre, $\Delta_r G = 0$, $E_1 = E_2$ $\leftarrow B$

$\Rightarrow E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,06}{2} \log K^0$ $\leftarrow$ trop rapide détailler! $\rightarrow$

$\Rightarrow E^0(H^+/H_2) - E^0(Fe^{2+}/Fe) = \frac{0,06}{2} \log K^0$

$\Rightarrow K^0 = \frac{E^0(H^+/H_2) - E^0(Fe^{2+}/Fe) \cdot 2}{0,06} = 10^{\frac{0,4 \times 2}{0,06}} = 10^{13} \gg 10^3$



Réaction quasi-
totale

réaction H^+ et Fe la règle de γ s'applique $\rightarrow$ la réaction est totale
à $pH=2$ les domaines de H^+ et Fe sont disjointes dans le diagramme
pot - pH donc les espèces réagissent entre elles tellement

Detail:



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}}$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$



$$K^0 = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

à l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}}} \times \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) = E_2^0 - E_1^0$$

$$\log K^0 = \frac{2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,06}$$

$$= \frac{2}{0,06} \times (0 - (-0,44))$$

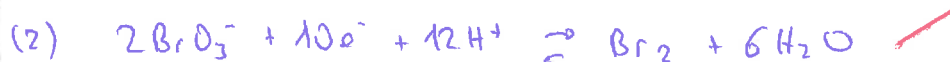
$$= \frac{2 \times 0,44}{0,06} = 14,7$$

$$K^0 = 4,6 \times 10^{14}$$

AD8:

$$\Leftrightarrow 3 \times -II + \text{n.o}(\text{Br}) = -1$$

$$\text{Donc } \text{n.o}(\text{Br}) = 5$$



Par le cours : $\Delta G_{1/2 \text{ pile}} = -n F E^\circ$
 n : constante de Faraday : 96500 C
 nombre d'électrons échangés

$$\text{Donc } \Delta G_1^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = -2 F E^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$$

$$\Delta G_2^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = -10 F E^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2)$$

$$\Delta G_3^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-) = -6 F E^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$$

$$\text{On remarque que } (1) = \frac{1}{2}(2) + \frac{1}{2}(1)$$

$$\text{Ainsi, } \Delta G^\circ(3) = \frac{1}{2} \Delta G^\circ(2) + \frac{1}{2} \Delta G^\circ(1)$$

$$\text{Donc } -6 F E_3^\circ = -\frac{1}{2} 10 F E_2^\circ - \frac{1}{2} 2 F E_1^\circ$$

$$\text{Donc } E_3^\circ = \frac{5E_2^\circ + E_1^\circ}{6}$$