

# Chapitre TRF 05

## Equilibres d'oxydoréduction

### Enoncés

#### Entraînement 1

Le chlore, élément de numéro atomique 17, est présent dans de nombreux composés aux propriétés diverses : ion chlorure dans le sel de table, ion hypochlorite aux propriétés désinfectantes, dichlore pour la production d'acide chlorhydrique, chlorate ou perchlorate dans les explosifs, ...

1. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes du chlore.
2. Calculer le nombre d'oxydation du chlore dans les espèces suivantes :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .
3. Confirmer à l'aide d'un raisonnement sur une structure de Lewis le résultat pour  $\text{ClO}_4^-$ .

Données :  $\chi(\text{Cl}) = 3,16$  ;  $\chi(\text{O}) = 3,44$

#### Entraînement 2

Ecrire les demi-équations correspondant aux couples suivants :

1.  $\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Ti}^{+}_{(\text{aq})}$
2.  $\text{SO}_{3(\text{g})} / \text{SO}_{2(\text{g})}$
3.  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
4.  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$
5.  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Al}_{(\text{s})}$
6. Propanone / Propan-2-ol
7.  $\text{MeNO}_2 / \text{MeNH}_2$

Ecrire également les relations de Nernst associées aux cinq premiers couples.

#### Entraînement 3

Une table de potentiels standard sur Internet fait apparaître  $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = 0,40 \text{ V}$ . On souhaite comprendre l'origine de cette valeur, utilisée pour étudier certaines piles.

1. Ecrire la demi-équation pour le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  en milieu acide.
2. Ecrire la relation de Nernst correspondante.
3. Ecrire la demi-équation pour le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  en milieu basique.

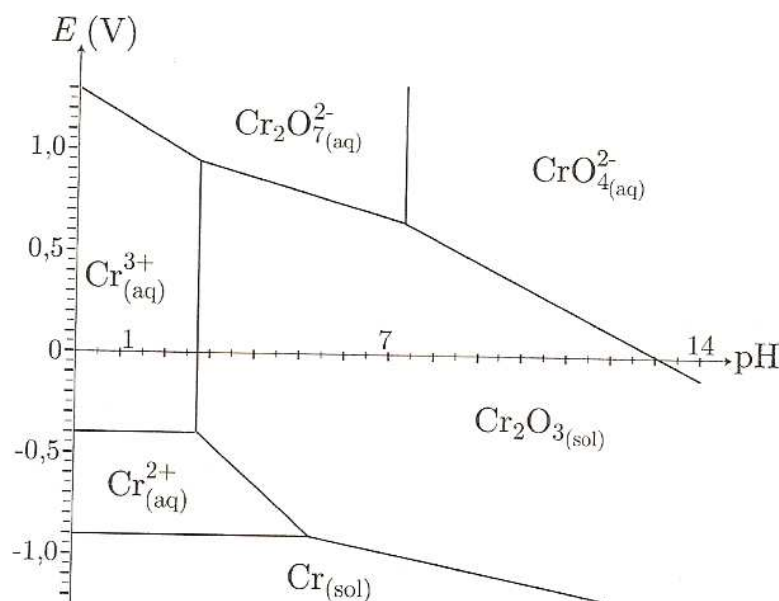
- Ecrire la relation de Nernst correspondante (on notera  $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{HO}^-(\text{aq}))$  le potentiel standard).
- Sachant que les deux relations de Nernst doivent fournir la même valeur numérique pour le potentiel d'électrode, conclure.

Donnée :  $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$  (à  $\text{pH} = 0$ ) ;  $\text{p}K_e = 14,0$

#### Entraînement 4

Les diagrammes suivants, appelés diagrammes  $E - \text{pH}$ , couplent les effets du potentiel  $E$  et du  $\text{pH}$  sur les domaines de prédominance et d'existence. Ils seront étudiés en détail ultérieurement, mais une lecture partielle peut déjà être effectuée, en se focalisant sur les frontières horizontales.

- Diagramme  $E - \text{pH}$  du chrome<sup>1</sup>



- Déterminer par lecture graphique  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}(\text{aq})/\text{Cr}^{2+}(\text{aq}))$ .
- Déterminer par lecture graphique  $E^\circ(\text{Cr}^{2+}(\text{aq})/\text{Cr}_{(\text{s})})$ , sachant que la concentration choisie pour la frontière est  $[\text{Cr}^{2+}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Diagramme  $E - \text{pH}$  du mercure<sup>2</sup>

On choisit les conditions aux frontières suivantes :

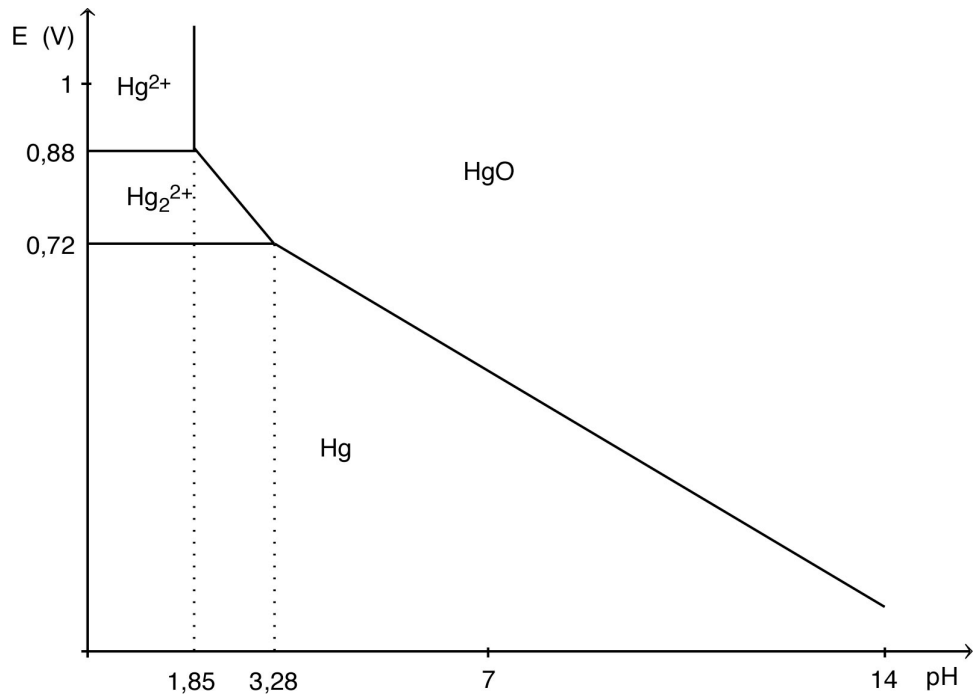
- on fixe une concentration totale en ions mercure dissous (I) et (II) égale à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- quand une frontière sépare deux espèces solubles, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
- quand une frontière sépare une espèce solide ou liquide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Calculer le nombre d'oxydation du mercure dans les espèces suivantes :  $\text{Hg}_{(\ell)}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ .
- Déterminer par lecture graphique  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}_{(\ell)})$ .

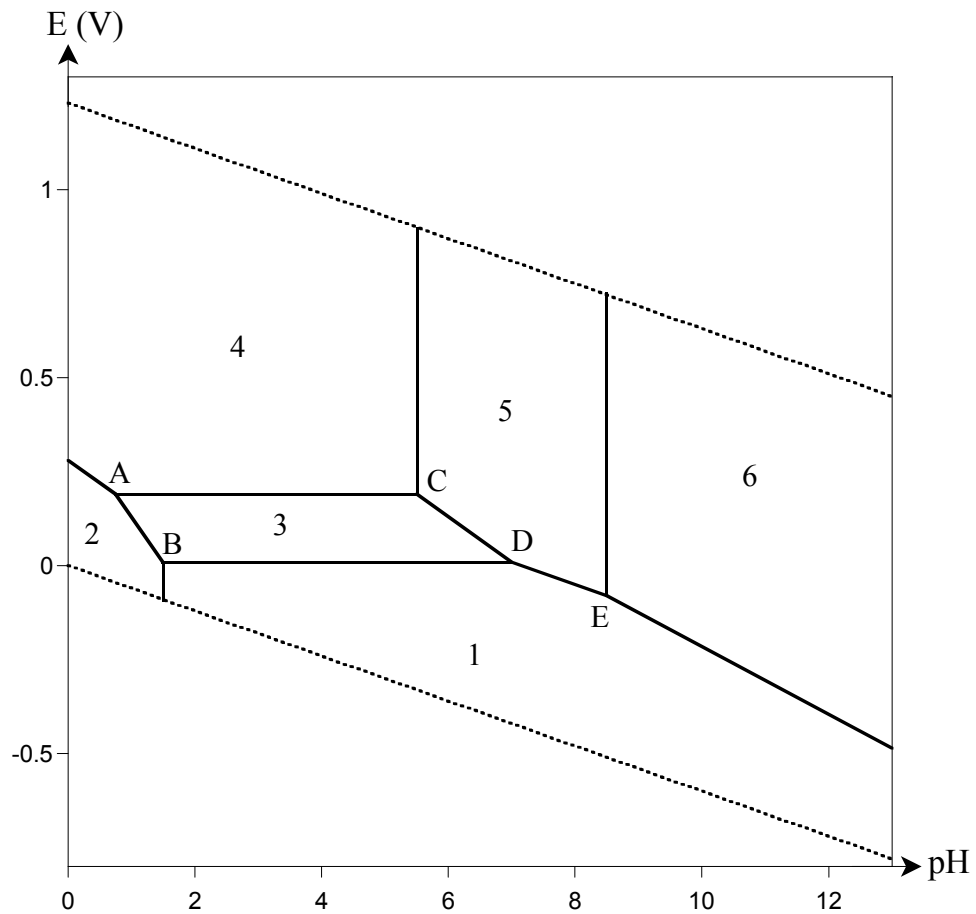
1. <https://www.thierryalbertin.com>

2. <http://jean-michel.laffaille.pagesperso-orange.fr>

(c) Déterminer par lecture graphique  $E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})})$ .



3. Diagramme  $E - \text{pH}$  de l'uranium<sup>3</sup>



On choisit les conditions aux frontières suivantes :

- quand une frontière sépare deux espèces solubles, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
- quand une frontière sépare une espèce solide ou liquide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les domaines correspondent aux espèces suivantes : 1.  $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ , 2.  $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}$ , 3.  $\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}$ , 4.  $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ .

- Calculer le nombre d'oxydation du mercure dans les espèces suivantes :  $\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})}$ ,  $\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ .
- Déterminer par lecture graphique  $E^\circ(\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}/\text{U}(\text{OH})_{4(\text{s})})$ .
- Confirmer par lecture graphique la valeur de  $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})})$ .
- Ecrire l'équation de dismutation de  $\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}$  en milieu acide.
- Calculer sa constante d'équilibre.

Données :  $E^\circ(\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}/\text{U}^{4+}_{(\text{aq})}) = 0,37 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^{+}_{(\text{aq})}) = 0,19 \text{ V}$

### Entraînement 5

Décrire les changements visibles lors du mélange d'une solution de permanganate de potassium avec une solution d'iodure de sodium.

Données :

Espèce	$\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	$\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$
Couleur	Violet	Incolore	Orange	Incolore	Incolore	Incolore

$E^\circ(\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^{-}_{(\text{aq})}) = 0,54 \text{ V}$

### Entraînement 6

La corrosion est la réaction d'oxydation des métaux par le milieu environnant, en particulier le dioxygène de l'air, le dioxygène dissous dans l'eau ou l'eau elle-même. Les différents métaux sont plus ou moins sensibles à l'oxydation. Ainsi le fer se corrompt aisément - c'est la formation de la rouille - alors que le platine ou l'or sont considérés comme inaltérables. L'objectif de cet exercice est de mettre ce comportement en regard des potentiels standard d'oxydoréduction.

- Construire les diagrammes de prédominance pour les couples des données, avec les conventions suivantes :
  - Pour la frontière entre une espèce soluble et une espèce solide, la concentration de l'espèce soluble est prise égale à  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
  - Pour la frontière entre un gaz et un liquide, la pression partielle du gaz est prise égale à 1,0 bar.
  - Lorsque le pH intervient, il est pris égal à 7 à la frontière.
- Conclure sur la nature des métaux qui peuvent être oxydés ou non par le dioxygène.
- Confirmer que ces réactions peuvent se dérouler à l'aide de la "règle du gamma".
- Ecrire leurs équations, calculer leurs constantes d'équilibres .
- Conclure sur l'ordre de réactivité des métaux vis-à-vis de la corrosion. Est-il pertinent d'utiliser du zinc pour protéger le fer de la corrosion, ou l'inverse ?

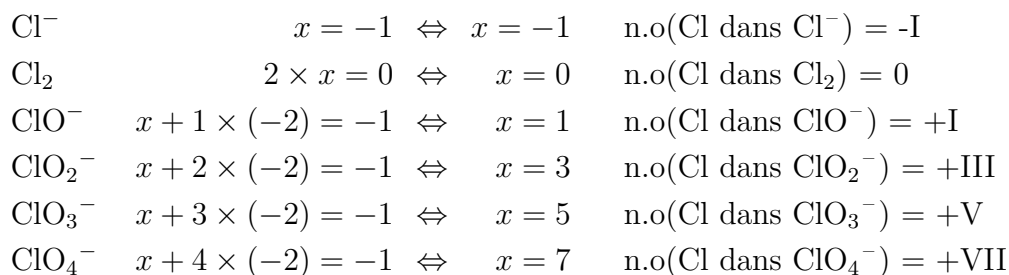
Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$  ;  
 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Pt}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Pt}_{(\text{s})}) = 1,19 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V}$ .

## Corrections

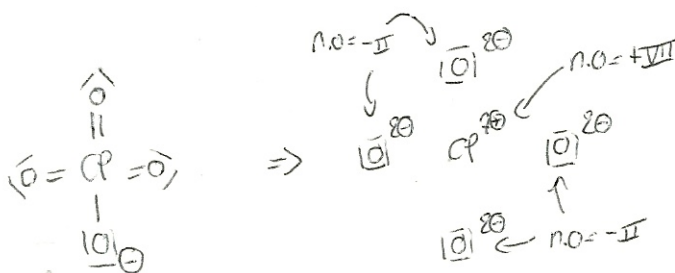
### Entraînement 1

- Configuration électronique à l'état fondamental du chlore :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$   
 Le chlore possède 7 électrons de valence ( $3s^2 3p^5$ ), son nombre d'oxydation maximal est donc +VII.  
 Il lui manque un électron pour parvenir à la configuration à sous-couches complètes  $3s^2 3p^6$ , donc son nombre d'oxydation minimal est -I.

- Nombre d'oxydation du chlore dans :



- Nombre d'oxydation du chlore dans  $\text{ClO}_4^-$  d'après la structure de Lewis :



### Entraînement 2

Demi-équations :

- $\text{Ti}^+_{(\text{aq})} = \text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 e^-$
- $\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{SO}_{3(\text{g})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$
- $2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$
- $3 \text{Fe}_{(\text{s})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} + 8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 8 e^-$
- $\text{Al}_{(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 3 e^-$
- $\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3 = \text{H}_3\text{CCOCH}_3 + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 e^-$
- $\text{MeNH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{MeNO}_2 + 6 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 e^-$

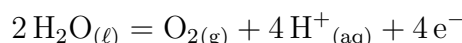
Relations de Nernst :

- $E = E^\circ(\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Ti}^+_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Ti}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ti}^+]_{\text{éq}}} \right)$
- $E = E^\circ(\text{SO}_{3(\text{g})}/\text{SO}_{2(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{SO}_3, \text{éq}} \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^2}{P_{\text{SO}_2, \text{éq}} \times 1 \times (C^\circ)^2} \right)$

3.  $E = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{éq}} \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^2}{1^2 \times (C^\circ)^3} \right)$
4.  $E = E^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{8} \log \left( \frac{1 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^8}{1^3 \times 1^4 \times (C^\circ)^8} \right)$
5.  $E = E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Al}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{3} \log \left( \frac{1 \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^3}{1 \times 1^3 \times (C^\circ)^3} \right)$

### Entraînement 3

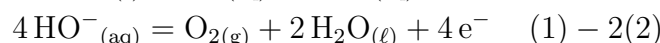
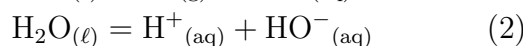
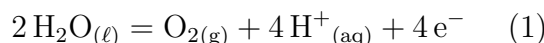
1. Demi-équation pour le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  en milieu acide :



2. Relation de Nernst correspondante :

$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^4}{P^\circ \times (C^\circ)^4 \times 1^2} \right)$$

3. Demi-équation pour le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  en milieu basique :



4. Relation de Nernst correspondante :

$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times 1^2 \times (C^\circ)^4}{P^\circ \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^4} \right)$$

5. Unicité du potentiel d'électrode :

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times 1^2 \times (C^\circ)^4}{P^\circ \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^4} \right) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^4}{P^\circ \times (C^\circ)^4 \times 1^2} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times [\text{H}^+]_{\text{éq}}^4}{P^\circ \times (C^\circ)^4 \times 1^2} \right) - \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{éq}} \times 1^2 \times (C^\circ)^4}{P^\circ \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^4} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]_{\text{éq}}^4}{(C^\circ)^4} \right) - \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{(C^\circ)^4}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^4} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]_{\text{éq}}^4 \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^4}{(C^\circ)^8} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{4} \times 4 \times \log \left( \frac{[\text{H}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} \right) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{1} \log (K_e) \\ \Leftrightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 0,06 \text{p}K_e \\ \Rightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= 1,23 - 0,06 \times 14,0 \\ \Rightarrow E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}) &= 0,39 \text{ V} \end{aligned}$$

On retrouve la valeur de la table (l'écart provient de l'arrondi sur 0,06).

**Entraînement 4**

1. (a) Couple  $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$ 
  - Demi-équation :  $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
  - Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cr}^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$
  - Caractéristique de la frontière :  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}} = [\text{Cr}^{2+}]_{\text{éq}}$   
 $\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})})$
  - Conclusion :  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}) = -0,4 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{2+}$ .
- (b) Couple  $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})}$ 
  - Demi-équation :  $\text{Cr}_{(\text{s})} = \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$
  - Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cr}^{2+}]_{\text{éq}}}{1 \times C^\circ} \right)$
  - Caractéristique de la frontière :  $[\text{Cr}^{2+}]_{\text{éq}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1,0}{1 \times 1,0} \right) = E^\circ(\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})})$
  - Conclusion :  $E^\circ(\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})}) = -0,9 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Cr}^{2+}$  et d'existence de Cr.
2. (a) Nombres d'oxydation du mercure :
 

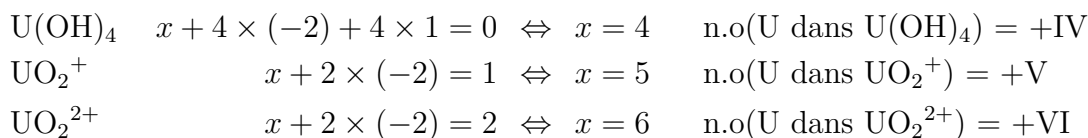
$\text{Hg}$	$x = 0$	$\text{n.o}(\text{Hg dans Hg}) = 0$
$\text{Hg}_2^{2+}$	$2 \times x = 2 \Leftrightarrow x = 1$	$\text{n.o}(\text{Hg dans Hg}_2^{2+}) = +\text{I}$
$\text{Hg}^{2+}$	$x = 2$	$\text{n.o}(\text{Hg dans Hg}^{2+}) = +\text{II}$

- (b) Couple  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_{(\ell)}$ 
  - Demi-équation :  $2 \text{ Hg}_{(\ell)} = \text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$
  - Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ \times 1^2} \right)$
  - Caractéristique de la frontière :  $[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_{(\ell)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,0 \times 1^2} \right)$   
 $= E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_{(\ell)}) - 0,03$
  - Conclusion :  $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_{(\ell)}) = 0,72 + 0,03 = 0,75 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$  et d'existence de  $\text{Hg}_{(\ell)}$ .
- (c) Couple  $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ 
  - Demi-équation :  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} = 2 \text{ Hg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$
  - Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}}^2}{C^\circ \times [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}}} \right)$
  - Caractéristique de la frontière :  
 $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}}$  et  $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} + [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 soit  $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{éq}} = 0,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{0,5 \times 10^{-12}}{1,0 \times 0,5 \times 10^{-1}} \right)$   
 $= E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) - 0,009$

- Conclusion :  $E^\circ(\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}) = 0,88 + 0,009 = 0,89 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$ .

En fait le diagramme fourni utilise une autre convention pour les frontières ce qui modifie légèrement les valeurs numériques par rapport aux grandeurs tabulées.

3. (a) Nombres d'oxydation de l'uranium :



- (b) Couple  $\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}/\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}$

- Demi-équation :  $\text{U(OH)}_4_{(\text{s})} = \text{UO}_2^+_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{e}^-$
- Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}/\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{UO}_2^+]_{\text{éq}} \times 1^2}{C^\circ \times 1} \right)$
- Caractéristique de la frontière :  $[\text{UO}_2^+]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

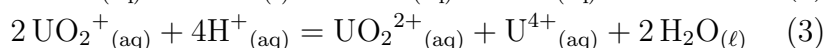
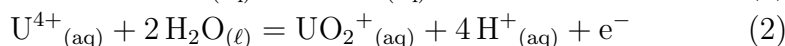
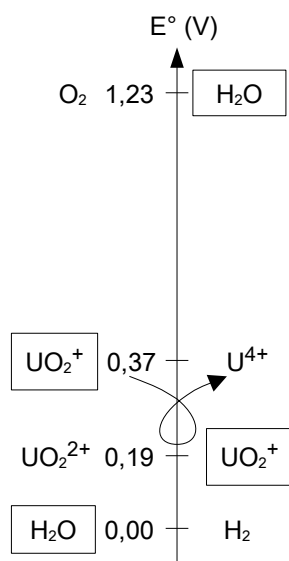
$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{frontière}} &= E^\circ(\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}/\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{1,0 \times 10^{-7} \times 1^2}{1,0 \times 1} \right) \\ &= E^\circ(\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}/\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}) - 0,42 \end{aligned}$$

- Conclusion :  $E^\circ(\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}/\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}) = 0,03 + 0,42 = 0,45 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}$  et d'existence de  $\text{U(OH)}_4_{(\text{s})}$ .

- (c) Couple  $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}$

- Demi-équation :  $\text{UO}_2^+_{(\text{aq})} = \text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
- Relation de Nernst :  $E = E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{UO}_2^+]_{\text{éq}}} \right)$
- Caractéristique de la frontière :  $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{UO}_2^+]_{\text{éq}}$   
 $\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^+_{(\text{aq})})$
- Conclusion :  $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}/\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}) = 0,2 \text{ V}$  par lecture sur la frontière entre les domaines de prédominance de  $\text{UO}_2^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}$ .  
 La valeur est cohérente avec celle indiquée dans les données.

- (d) Dismutation de  $\text{UO}_2^+_{(\text{aq})}$  en milieu acide :



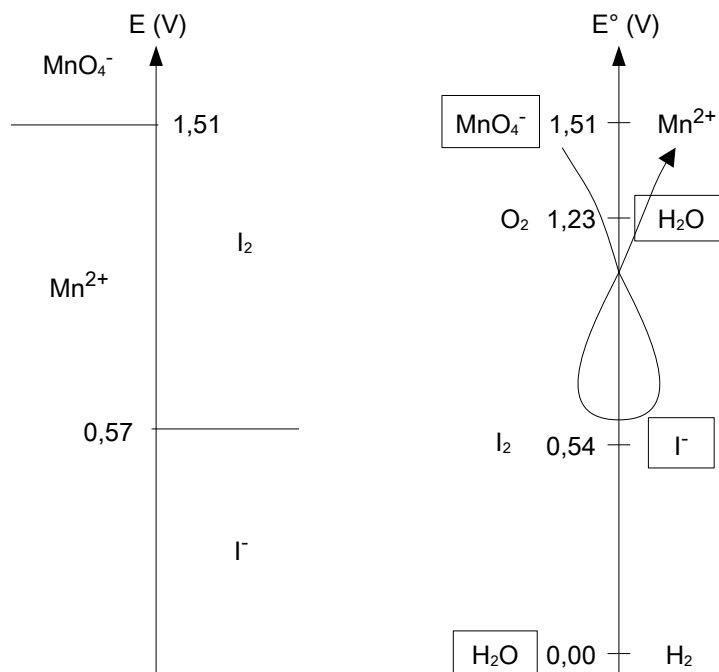
$$(3) = (1) - (2)$$

- (e) Constante d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{1 \times (E^\circ(\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}) - E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+))}{0,06}} = 10^{\frac{1 \times (0,37 - 0,19)}{0,06}} = 10^3$



## Entraînement 5

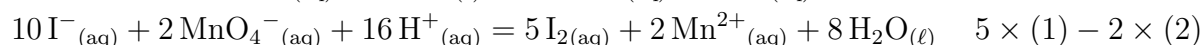
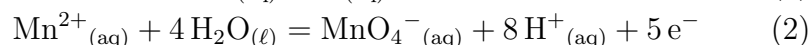
- Prédiction de réaction :



Les domaines de prédominance de  $\text{MnO}_4^-$  (aq) et  $\text{I}^-$  (aq) sont disjoints donc une réaction se déroule.

Les diagrammes de prédominance ont ici été tracés en considérant  $[\text{H}^+]_{\text{éq}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{I}_2]_{\text{éq}} = [\text{I}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Equation de réaction :



- Constante d'équilibre :  $K^\circ = 10^{\frac{10 \times (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-))}{0,06}} = 10^{\frac{10 \times (1,51 - 0,54)}{0,06}} = 10^{162}$

- Conclusion : La coloration violette initiale disparaît et la solution finale est orange.

La réaction en vidéo :



On ne peut que vivement recommander à l'expérimentateur de porter des gants et de ne pas remonter ses manches !

**Entraînement 6**

1. Relation de Nernst pour un couple  $M^{2+}_{(aq)}/M_{(s)}$  :

$$E = E^\circ(M^{2+}_{(aq)}/M_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[M^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)$$

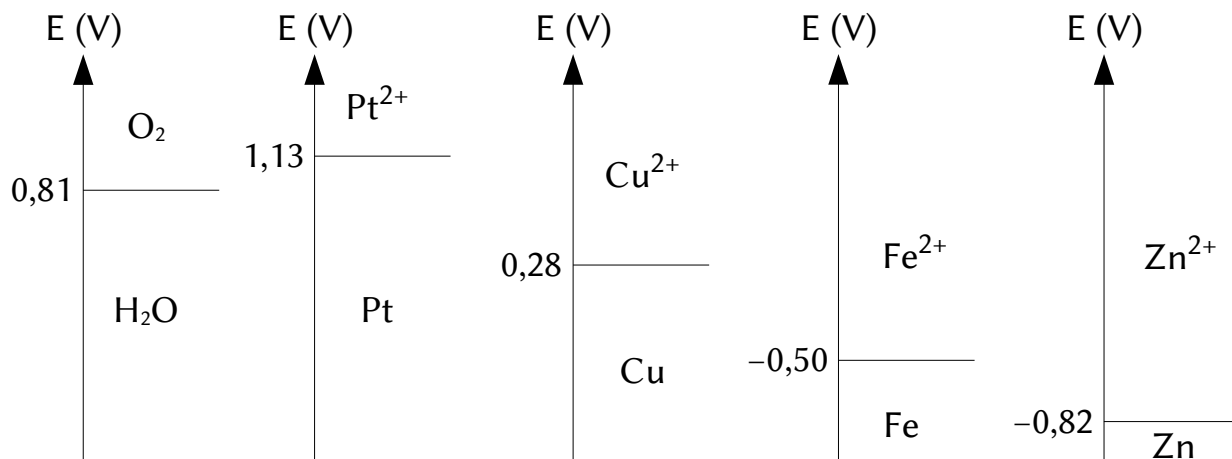
Potentiel de frontière :

$$E = E^\circ(M^{2+}_{(aq)}/M_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} \right) = E^\circ(M^{2+}_{(aq)}/M_{(s)}) - 0,06$$

Potentiel de frontière pour  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  :

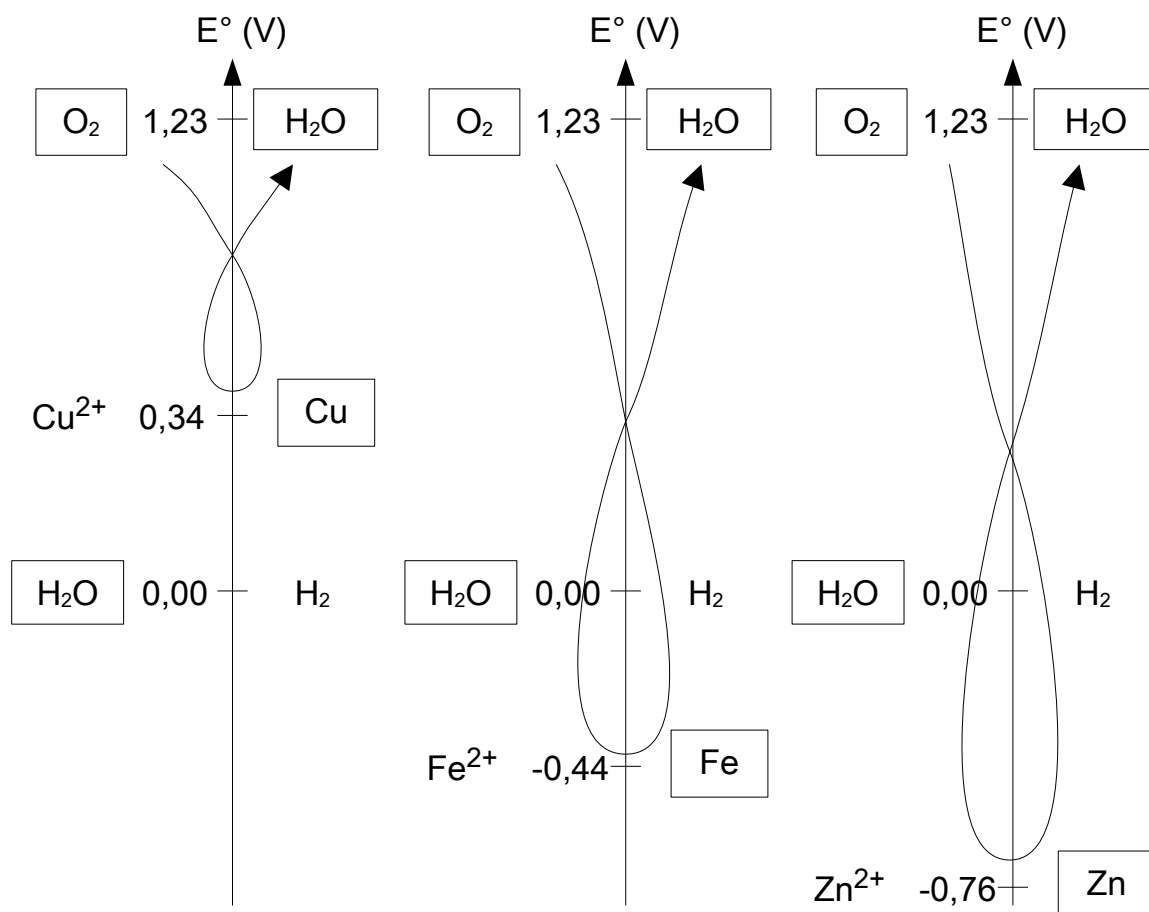
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{O_2, \text{éq}} \times [H^+]^4}{P^\circ \times (C^\circ)^4 \times 1^2} \right) \\ &= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{O_2, \text{éq}}}{P^\circ \times 1^2} \right) - 0,06\text{pH} \\ &= 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{1,0}{1,0 \times 1^2} \right) - 0,06\text{pH} \\ &= 0,81 \text{ V} \end{aligned}$$

Diagrammes de prédominance :



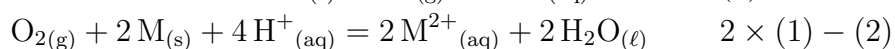
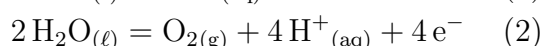
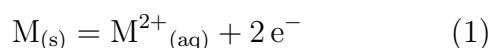
2. Les domaines d'existence du cuivre, du fer et du zinc sont disjoints du domaine du dioxygène, qui oxyde donc ces trois métaux. En revanche le platine n'est pas oxydé.

## 3. Application de la "règle du gamma" :

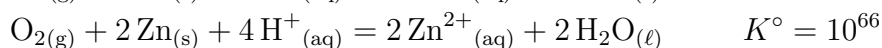
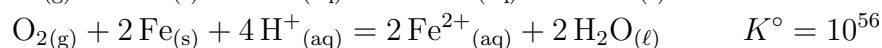
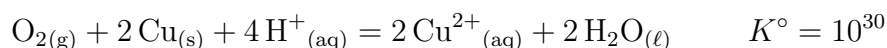


Dans les trois cas on obtient bien un gamma direct, la réaction est favorisée.

## 4. Equations de réactions :



et  $K^{\circ} = 10^{2 \frac{E^{\circ}(O_2/H_2O) - E^{\circ}(M^{2+}/M)}{0,06}}$ , soit :



5. Sur la base de ces informations, le zinc sera le plus oxydé des trois métaux, puis le fer, et enfin le cuivre. En présence de zinc et de fer, la corrosion se déroulera sur le zinc car la constante d'équilibre est 10 fois plus grande que pour le fer. Le fer restera donc intact.  
*C'est le principe de la protection par anode sacrificielle utilisée pour les coques de bateaux.*