ExSA5.12

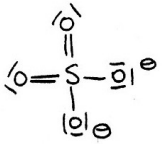
$\overset{-I}{\longrightarrow}\ \overset{0}{}$

réaction redox : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

Couple : I_2 / I^- $\quad I_2 + 2e^- \leftrightharpoons 2I^-$ $\quad$ n.o. $(I_2) = 0$; n.o. $(I^-) = -I$

Couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ $\quad S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightharpoons 2SO_4^{2-}$

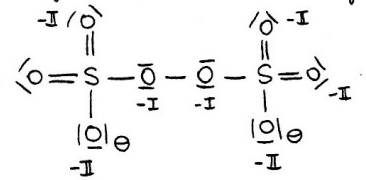
Nbre d'oxydat° du soufre ds SO_4^{2-} :



4 n.o.(O) + n.o.(S) = −II

↳ n.o.(S) = VI ds SO_4^{2-}

Nbre d'oxydat° du soufre ds $S_2O_8^{2-}$: ⚠ il s'agit d'un peroxyde !



2 n.o.(S) + 6.(−II) + 2.(−I) = −II

↳ n.o.(S) = VI dans $S_2O_8^{2-}$

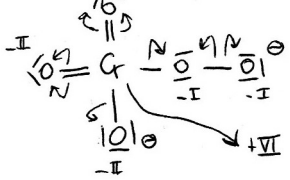
Cl : ⚠ dans le couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ ce n'est pas le soufre qui subit une oxydat°/réduction mais les oxygènes de la fonction peroxyde !

ExSA5.14

H_2O_2 est l'oxydant du couple H_2O_2/H_2O :

(1) $H_2O_2 + 2e^- \leftrightharpoons 2OH^-$ ← $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightharpoons 2H_2O$; $+2OH^-$; $+2OH^-$ pour se placer en milieu basique

dans CrO_5^{2-} le chrome est au degré d'oxydat° VI qui est le n.o. maximal de Cr → $6e^-$ sur sa couche de valence



C'est donc le réducteur du couple $CrO_5^{2-} / Cr(OH)_4^-$ (20 à I ; tous les O à −II)

$CrO_5^{2-} + 3e^- + 6H^+ \leftrightharpoons Cr(OH)_4^- + H_2O$

en milieu basique : $+6OH^-$; $+6OH^-$

(2) $CrO_5^{2-} + 3e^- + 5H_2O \leftrightharpoons Cr(OH)_4^- + 6OH^-$

5(1) + 2(2) ⇒ $2Cr(OH)_4^- + 5H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_5^{2-} + 10H_2O$

ExSA5.13

Couple MnO_4^-/MnO_4^{2-} (VII / VI) : $MnO_4^- + e^- \leftrightharpoons MnO_4^{2-}$ (1) ; violet ; vert

Le réducteur qui a permis la réduction de l'ion MnO_4^- est (l'eau) (du couple H_2O/O_2) :

$H_2O \leftrightharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ (−H_2O)

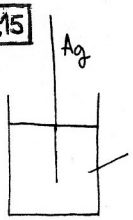
soit, en solut° basique : $H_2O + 2OH^- \leftrightharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2OH^- + 2e^-$; $2H^+ + 2OH^- = 2H_2O$

↳ $2OH^- \leftrightharpoons \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$ (2)

2(1) + (2) donne le bilan de ce qui se passe lorsqu'on met du MnO_4^- ds une solut° basique :

$$MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + MnO_4^{2-} + H_2O$$

ExSA5.15



$Ag^+ + e^- \leftrightharpoons Ag$; $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0{,}80\ V$

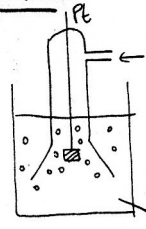
$E = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{0{,}06}{1}\log\frac{[Ag^+]}{a(Ag)}$

$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$ $\quad c = 0{,}1\ mol.L^{-1}$

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0{,}06\log c = 0{,}74\ V$$

On dilue 1000 fois c → $c' = \frac{c}{10^3} = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$ → $E' = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0{,}06\log c' = 0{,}56\ V$

ExSA5.16



couple H^+/H_2 $\quad 2H^+ + 2e^- \leftrightharpoons H_2$

$$E = \cancel{E^\circ(H^+/H_2)}^{\text{par définition}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\frac{[H^+]^2}{P(H_2)}$$

$t = 50°C$ ↳ $T = t + 273 = 323\ K$; $pH = 4$

$$E = 0 + \frac{8{,}31 \cdot 323}{2 \cdot 96500}\ln\frac{10^{-4}}{10} = -0{,}29\ V$$