

Corrigé EMD.

20/01/15

Chimie Analytique
M1 BM.

Exercice 1

(4/4)

- Les réactions acido-basiques sont (a), (c), (d), (f).
- Les couples acido-basiques mis en jeu : voir

La réaction (a) : $(CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-)$, $(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2)$

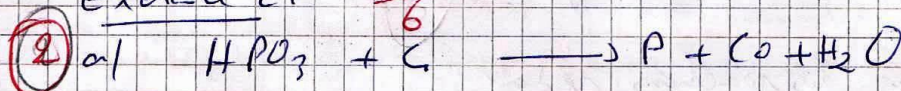
- Réaction (c) : $(C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-)$, (H_2O / OH^-)

- Réaction (d) : (HCO_3^- / CO_3^{2-}) , (H_2O / OH^-)

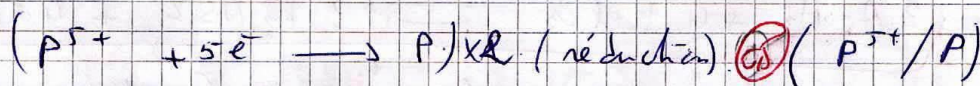
- Réaction (f) : (HCl / Cl^-) , (NH_4^+ / NH_3)

Exercice 2

6/6



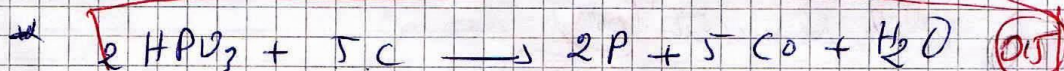
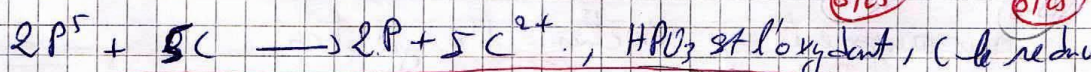
$$\begin{cases} n.o.(P) = 1 + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = 6 - 1 = 5 \\ n.o.(P) = 0 \end{cases} \Rightarrow n.o. \downarrow \Rightarrow \text{réaction de réduction}$$



$$\begin{cases} n.o.(C) = 0 \\ n.o.(CO) \Rightarrow x + (-2) = 0 \Rightarrow x = +2 \end{cases} \Rightarrow n.o. \uparrow, \text{oxydation}$$



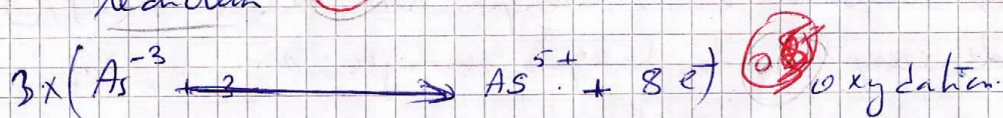
On additionne les deux réactions redox :





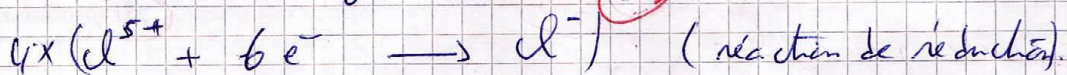
$$\begin{cases} \text{n.o. As (AsH}_3\text{)} = x + 3(+1) = 0 \Rightarrow As = \text{III} \\ \text{n.o. Cl (H}_3\text{AsO}_4\text{)} = 3(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +8 - 3 = +V \end{cases}$$

n.o. augmente \Rightarrow réaction d'oxydation donc AsH_3 est le réducteur

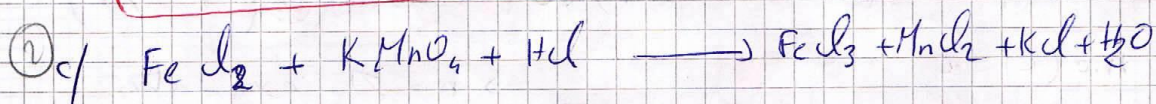
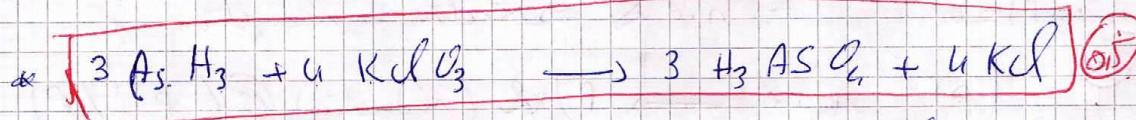
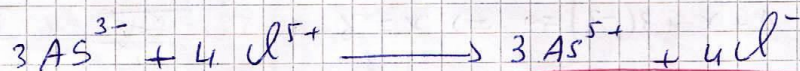


$$\begin{cases} \text{n.o. Cl (KClO}_3\text{)} = x + 3(-2) = -1 \Rightarrow x = -1 + 6 = +V \\ \text{n.o. Cl}^- = -I \Rightarrow \text{n.o.} \searrow \text{réduction} \end{cases}$$

$KClO_3$ est l'oxydant.



- On additionne les réactions rédox :



$$\text{n.o. Fe (FeCl}_2\text{)} = +II. \quad (Fe^{2+}, 2Cl^-)$$

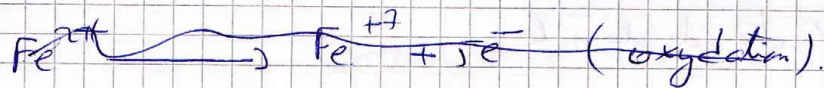
$$\text{n.o. Fe (FeCl}_3\text{)} = \text{III}$$

n.o. augmente \Rightarrow réaction d'oxydation.

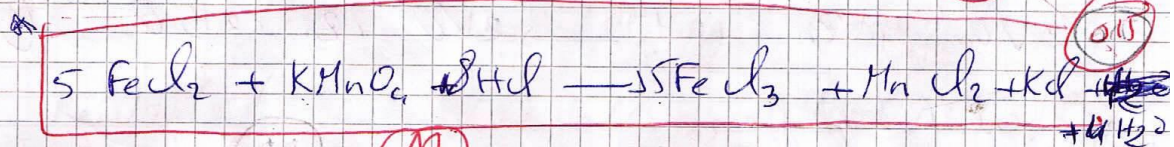
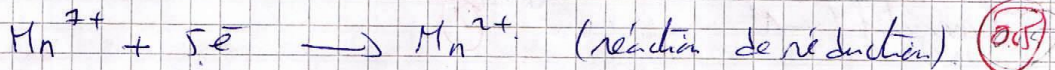
$FeCl_2$ est le réducteur.

$KMnO_4$ est l'oxydant

(2)



$$\begin{cases} \text{n.o Mn}(\text{MnO}_4^-) = x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = -1 + 8 = +\text{VII} \\ \text{n.o Mn}(\text{Mn}^{2+}) = +\text{II} \Rightarrow \text{n.o} \downarrow \text{réduction} \end{cases}$$



Exercice 3

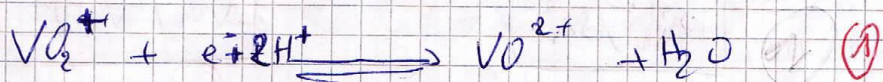
$$\text{a) n.o V}(\text{VO}_2^+) = x + 2(-2) = +1 \quad (0,5)$$

$$x = 1 + 4 = +\text{V}$$

$$\text{n.o V}(\text{VO}^{2+}) = x + (-2) = +2 \Rightarrow x = 2 + 2 = +\text{IV} \quad (0,5)$$

b) - calcul des potentiels des électrodes:

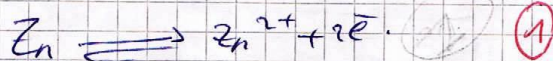
1^{re} demi-pile: $\text{VO}_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ n.o \rightarrow réaction de réduction q. a. en l'air



$$E_{(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+})} = E_{(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+})}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]}$$

$$E_{(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+})} = 1 + \frac{0,06}{1} \log \frac{(0,1)(0,5)^2}{[0,01]} = 1,023\text{V} \quad (1)$$

2^{de} demi-pile



$$n=2, E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 + \frac{0,06}{2} \log (0,1) = -0,79\text{V} \quad (1)$$

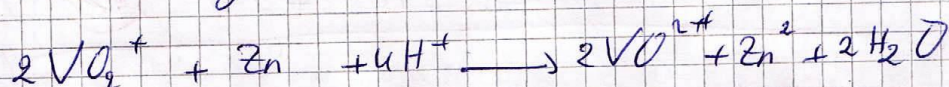
(3)

2/ la réaction de la pile.

- la réaction siège de la réduction et la cathode est un pôle positif (+) c'est celle du couple (VO_2^+ / VO^{2+}) (1)

- la réaction siège de l'oxydation et l'anode de pôle négatif (-) (1)

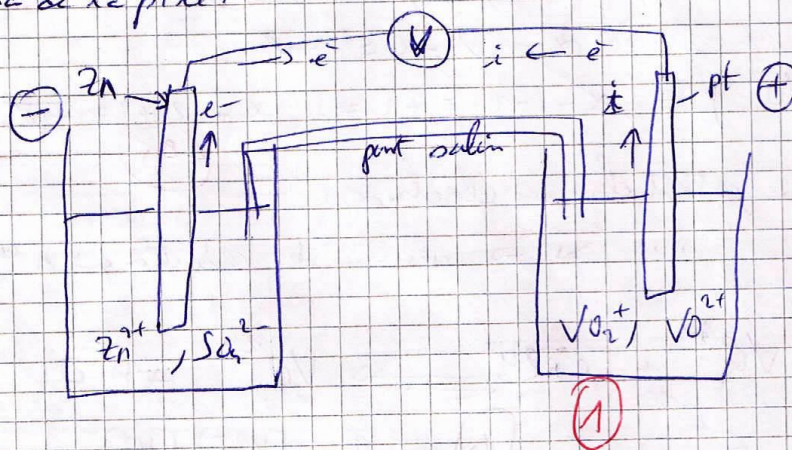
- la réaction globale est la somme des deux demi-réactions



3/ - calcul de la f.e.m.

$$E = E_c - E_a = 1,02 - (-0,79) = 1,813 V$$
 (1)

schéma de la pile:



0

4