

OXYDO-REDUCTION

Pour tous les exercices sauf indication contraire, le pH sera considéré comme constant et égal à 0. On prendra $2,3 RT/F = 0,06$.

DONNEES

Oxydant	Fe^{3+}	CH_3COOH	Br_2	IO_3^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	O_2	MnO_4^-
Réducteur	Fe^{2+}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ H	Br^-	I_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H_2O_2	Mn^{2+}
E^0 (V)	0,77	0,1	1,07	1,19	0,09	0,69	1,51

Oxydant	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	I_2	Br_2	HNO_3	Sn^{4+}	Ce^{4+}	Cr^{3+}
Réducteur	Cr^{3+}	I^-	Br^-	NO	Sn^{2+}	Ce^{3+}	Cr^{2+}
E^0 (V)	1,33	0,54	1,07	0,96	0,14	1,61	-0,41

Exercice 1 :

1) Equilibrer les réactions se produisant entre les couples :

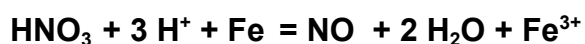
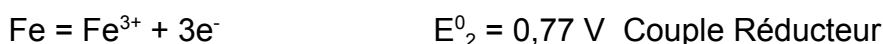
a) HNO_3/NO et Fe^{3+}/Fe

b) IO_3^-/I_2 et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

c) Br_2/Br^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

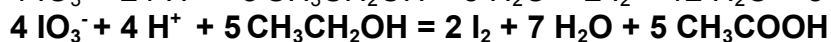
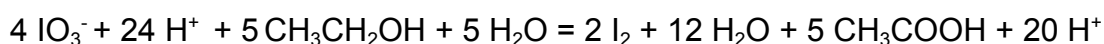
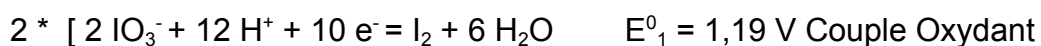
2) Dans chaque cas calculer la constante d'équilibre de la réaction spontanée dans les conditions standards.

a) HNO_3/NO et Fe^{3+}/Fe



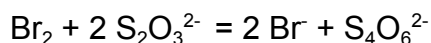
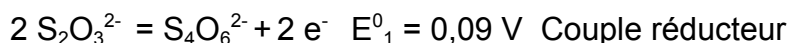
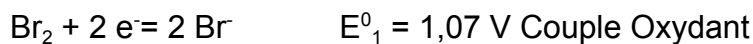
$$\text{Log } K_R = 3 * (0,96 - 0,77) / 0,06 = 9,5 - K_R = 10^{9,5} - \text{réaction quasi totale}$$

b) IO_3^-/I_2 et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



$$\text{log } K_R = 10 * 4 * (1,19 - 0,10) / 0,06 = 60 - K_R = 10^{60} - \text{Réaction quasi totale}$$

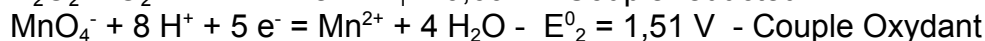
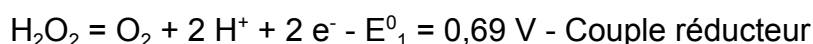
c) Br_2/Br^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



$$\text{Log } K_R = 2 * (1,07 - 0,09) / 0,06 = 32,7 - K_R = 10^{32,7} - \text{Réaction quasi totale}$$

Exercice 2 :

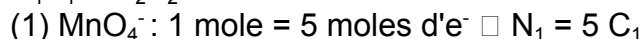
On titre 20 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de molarité inconnue par une solution $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de permanganate de potassium ($\text{K}^+ \text{MnO}_4^-$). Il faut verser 12,3 mL de KMnO_4 pour atteindre le point équivalent. Quelle est la molarité de H_2O_2 ?



Utilisation des normalités

Le nombre d'électron libéré par H_2O_2 est égal au nombre d'électron capté par MnO_4^-

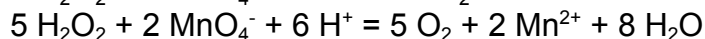
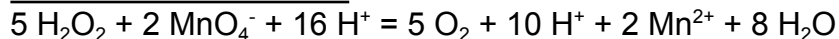
$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$



$$5 C_1 V_1 = 2 C_2 V_2$$

$$C_2 = 5 * 0,025 * 12,3 / (2 * 20) = 0,0384 \text{ mol.L}^{-1}$$

Utilisation des molarités

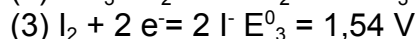
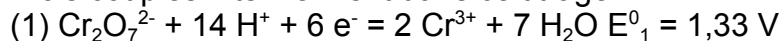


$$5 C_1 V_1 = 2 C_2 V_2$$

Exercice 3 :

Pour déterminer le taux d'alcoolémie d'un conducteur on procède ainsi : On prélève 5 mL de sang qu'on mélange à 25 mL d'une solution à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ de dichromate de potassium ($\text{K}^+ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Le mélange réactionnel est ensuite titré par une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'iodure de potassium ($\text{K}^+ \text{I}^-$). Il faut verser 6,6 mL de cette solution de KI pour atteindre le point équivalent. Quel est le taux d'alcoolémie du conducteur ?

Trois couples interviennent dans ce titrage.



On fait d'abord réagir l'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur le réducteur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

On fait ensuite réagir le mélange avec le réducteur I^-

Pour que ce titrage puisse fonctionner il faut mettre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès par rapport à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. L'excès d'oxydant peut alors être titré par le réducteur I^-

Utilisation des normalités :

Le nombre d'e⁻ libérés par les réducteurs (CH₃CH₂OH et I⁻) est égal au nombre d'électron capté par les oxydants (Cr₂O₇²⁻).

$$N_2 V_2 + N_3 V_3 = N_1 V_1$$

$$(1) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ 1 mole } \square 6 \text{ moles d'e}^- \square N_1 = 6 C_1$$

$$(2) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ 1 mole } \square 4 \text{ moles d'e}^- \square N_2 = 4 C_2$$

$$(3) \text{I}^- \text{ 1 mole } \square 1 \text{ mole d'e}^- \square N_3 = C_3$$

$$4 C_2 V_2 + C_3 V_3 = 6 C_1 V_1$$

$$C_2 = (6 C_1 V_1 - C_3 V_3) / 4 V_2 = (6 \cdot 0.005 \cdot 25 - 0.1 \cdot 6.6) / 20 = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$M \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 12 \cdot 2 + 6 + 16 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Soit } 0.045 \cdot 46 = 0.201 \text{ g.L}^{-1}$$

Soit un taux d'alcoolémie de 0,201 g d'alcool pur par litre de sang.

Exercice 4 :

Calculer le potentiel de Nernst et les concentrations des diverses espèces pour les mélanges suivants :

$$1) 20 \text{ mL de KI } 0.2 \text{ mol.L}^{-1} + 50 \text{ mL de I}_2 \text{ } 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2) 150 \text{ mL de FeCl}_3 \text{ } 0.12 \text{ mol.L}^{-1} + 200 \text{ mL de FeCl}_2 \text{ } 0.22 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$3) 200 \text{ mL de KMnO}_4 \text{ } 0.015 \text{ mol.L}^{-1} + 100 \text{ mL de FeCl}_2 \text{ } 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$4) 100 \text{ mL de S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ } 0.025 \text{ mol.L}^{-1} + 25 \text{ mL de I}_2 \text{ } 0.125 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$1) 20 \text{ mL de KI } 0.2 \text{ mol.L}^{-1} + 50 \text{ mL de I}_2 \text{ } 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{I}_2 + 2 \text{ e}^- = 2 \text{ I}^- \quad E^0 = 1.54 \text{ V}$$

$$E = E^0 + 0.06 \log \{ [\text{I}_2] / [\text{I}^-]^2 \}$$

$$[\text{I}_2] = 50 \cdot 0.25 / 70 = 0.179 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = 20 \cdot 0.2 / 70 = 0.0571 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = 0.59 \text{ V}$$

$$2) 150 \text{ mL de FeCl}_3 \text{ } 0.12 \text{ mol.L}^{-1} + 200 \text{ mL de FeCl}_2 \text{ } 0.22 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0.77 \text{ V}$$

$$E = E^0 + 0.06 \log \{ [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 150 \cdot 0.12 / 350 = 0.0514 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 200 \cdot 0.22 / 350 = 0.1257 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = 0.75 \text{ V}$$

$$3) 200 \text{ mL de KMnO}_4 \text{ } 0.015 \text{ mol.L}^{-1} + 100 \text{ mL de FeCl}_2 \text{ } 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \quad E^0_1 = 1.51 \text{ V} \quad \text{- Couple Oxydant}$$

$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad E^0_2 = 0.77 \text{ V} \quad \text{- Couple réducteur}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ Fe}^{3+}$$

$$\log K = 5 \cdot 1 \cdot (1.51 - 0.77) / 0.06 = 61.7 \quad K_R = 10^{61.7} \quad \text{- Réaction quasi totale}$$



	MnO ₄ ⁻	H ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
E.I	0,003 mole(excès)	(pH=0) Cte (Excès)	0,01(défaut)	0	0
E.F	0,003 - 0,01/5 = 0,001	(pH=0) Cte (Excès)	0	0,01/5=0,002	0,01

$$[\text{MnO}_4^-] = 0,001 / 0,3 = 0,00333 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 0,002/0,3 = 0,00667$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 / 0,3 = 0,0333 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = \{ [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5 \} / \{ [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{2+}]^5 \}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]^5 = 1/K * \{ [\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5 \} / \{ [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8 \}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]^5 = 10^{-61,7} * \{ 0,00667 * 0,0333^5 / 0,00333 \}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,75 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le potentiel peut se calculer par un couple ou l'autre et on doit bien sur obtenir le même résultat.

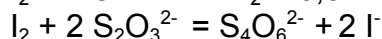
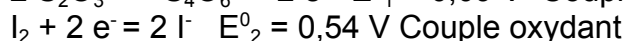
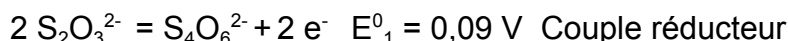
$$E = E_2^0 + 0,06 \log \{ [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \} = 0,77 + 0,06 \log \{ 0,0333 / 1,75 \cdot 10^{-14} \} = 1,507 \text{ V}$$

$$E = E_1^0 + 0,06/5 \log \{ [\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}] \} = 1,51 + 0,06/5 \log \{ 0,00333 / 0,00667 \} = 1,506 \text{ V}$$

4) 100 mL de S₂O₃²⁻ 0,025 mol.L⁻¹ + 25 mL de I₂ 0,125 mol.L⁻¹

$$n \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} = 100 * 0,025/1000 = 0,0025 \text{ mole}$$

$$n \text{ I}_2 = 25 * 0,125/1000 = 0,003125 \text{ mole}$$



$$\log K = 2 * (0,54 - 0,09) / 0,06 = 15 \quad K = 10^{15} \quad \text{Réaction quasi totale}$$



	S ₂ O ₃ ²⁻	I ₂	S ₄ O ₆ ²⁻	I ⁻
E.I	0,0025 mole(défaut)	0,003125(excès)	0	0
E.F	0	0,003125-0,0025/2=0,001875	0,0025/2=0,00125	0,0025

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 0,00125/0,125 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{I}_2] = 0,001875 / 0,125 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = 0,005/0,125 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] [\text{I}^-]^2 / \{ [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 [\text{I}_2] \}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 = 1/K * [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] [\text{I}^-]^2 / [\text{I}_2] = 10^{-15} * 0,01 * 0,02^2 / 0,015 = 2,67 \cdot 10^{-19}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5,164 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

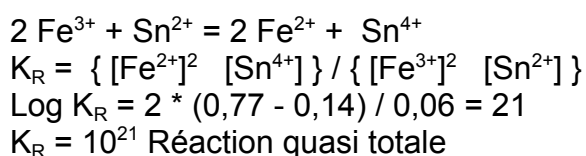
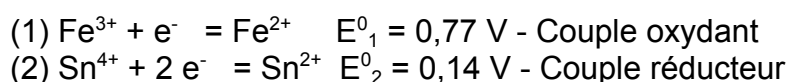
Le potentiel peut se calculer par un couple ou l'autre et on doit bien sur obtenir le même résultat.

$$E = E_1^0 + 0,03 \log \{ [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] / [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 \} = 0,09 + 0,03 \log \{ 0,01 / 2,67 \cdot 10^{-19} \} = 0,587 \text{ V}$$

$$E = E_2^0 + 0,03 \log \{ [\text{I}_2] / [\text{I}^-]^2 \} = 0,54 + 0,03 \log \{ 0,015 / 0,02^2 \} = 0,587 \text{ V}$$

Exercice 5 :

On titre 20 mL d'une solution de Fe^{3+} à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de Sn^{2+} à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer la courbe de variation du potentiel de Nernst du mélange réactionnel en fonction du volume versé de la solution de Sn^{2+} .



Détermination de V_{eq} :

Nombre d'électrons libéré par Sn^{2+} = Nombre d'électron capté par Fe^{3+}

(1) Fe^{3+} : 1 mole capte 1 mole d' e^-

(2) Sn^{2+} : 1 mole libère 2 mole d' e^-

$$2 C_2 V_2 = C_1 V_1$$

$$V_2 = C_1 V_1 / 2 C_2 = 0,15 * 20 / (2 * 0,25) = 6 \text{ mL}$$

* Pour $V = 0$: Le potentiel n'est pas calculable théoriquement puisque une seule espèce Fe^{3+} est présente.

* Pour $0 < V_2 < 6 \text{ mL}$: Fe^{3+} est en excès et Sn^{2+} est en défaut.



	Fe^{3+}	Sn^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{4+}
E.I	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
E.F	$C_1 V_1 - 2 C_2 V_2$	0	$2 C_2 V_2$	$C_2 V_2$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \}$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [C_1 V_1 - 2 C_2 V_2] / [2 C_2 V_2] \}$$

$$E = 0,77 + 0,06 \log \{ [3 - 0,5 V_2] / [0,5 V_2] \}$$

Pour $V_2 > 6 \text{ mL}$: Sn^{2+} est en excès et Fe^{3+} est en défaut.



	Fe^{3+} (défaut)	Sn^{2+} (excès)	Fe^{2+}	Sn^{4+}
E.I	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
E.F	0	$C_2 V_2 - C_1 V_1 / 2$	$C_1 V_1$	$C_1 V_1 / 2$

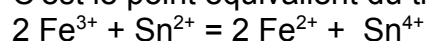
$$E = E_2^0 + 0,03 \log \{ [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] \}$$

$$E = E_2^0 + 0,03 \log \{ [C_1 V_1 / 2] / [C_2 V_2 - C_1 V_1 / 2] \}$$

$$E = 0,14 + 0,03 \log \{ [1,5] / [0,25 V_2 - 1,5] \}$$

Pour $V_2 = 6 \text{ mL}$

C'est le point équivalent du titrage.



	Fe^{3+} (défaut)	Sn^{2+} (excès)	Fe^{2+}	Sn^{4+}
E.I	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	0
E.F	2ε	ε	$C_1 V_1 - 2 \varepsilon$	$C_2 V_2 - \varepsilon$

$$(1) E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \}$$

$$(2) E = E_2^0 + 0,03 \log \{ [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] \}$$

$$(2') 2 E = 2 E_2^0 + 0,06 \log \{ [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] \}$$

$$(1) + (2') : 3 E = E_1^0 + 2 E_2^0 + 0,06 \log \{ [\text{Fe}^{3+}] [\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Fe}^{2+}] [\text{Sn}^{2+}]) \}$$

$$3 E = E_1^0 + 2 E_2^0 + 0,06 \log R$$

On a au point équivalent $C_1 V_1 = 2 C_2 V_2$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2 \varepsilon / V$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = (C_2 V_2 - \varepsilon) / V$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = (C_1 V_1 - 2 \varepsilon) / V = (2 C_2 V_2 - 2 \varepsilon) / V = 2 (C_2 V_2 - \varepsilon) / V$$

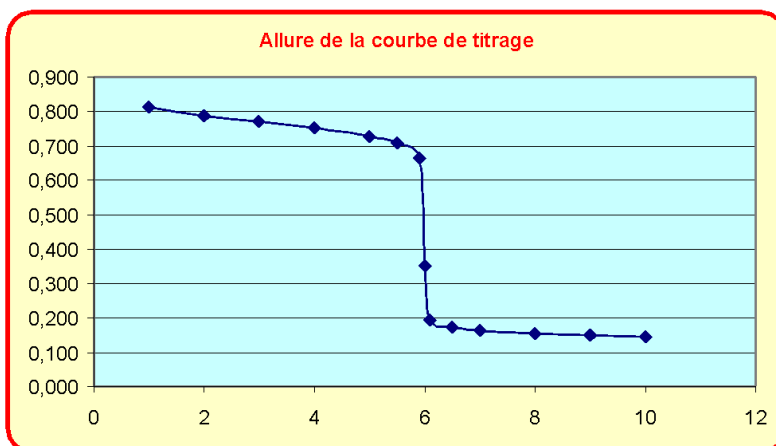
$$[\text{Sn}^{2+}] = \varepsilon / V$$

$$R = [\text{Fe}^{3+}] [\text{Sn}^{4+}] / ([\text{Fe}^{2+}] [\text{Sn}^{2+}]) = 1 \Rightarrow \log R = 0$$

$$3 E = E_1^0 + 2 E_2^0$$

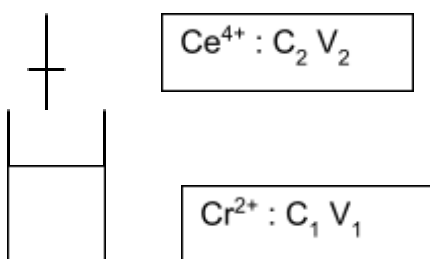
$$E = 1/3 (E_1^0 + 2 E_2^0) = 1/3 (0,77 + 2 \cdot 0,14) = 0,35 \text{ V}$$

V (mL)	E (V)
1	0,812
2	0,788
3	0,770
4	0,752
5	0,728
5,5	0,708
5,9	0,664
6	0,350
6,1	0,193
6,5	0,172
7	0,163
8	0,154
9	0,149
10	0,145



Exercice 6 :

On titre 10 mL d'une solution de Cr^{2+} à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de Ce^{4+} à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer la courbe de variation du potentiel de Nernst du mélange réactionnel en fonction du volume versé de la solution de Ce^{4+} .

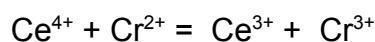


Couple 1 : $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ $E_1^0 = -0,41 \text{ V}$ - Couple Réducteur

Couple 2 : $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ $E_2^0 = 1,61 \text{ V}$ - Couple Oxydant

(1) $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ $E_2^0 = -0,41 \text{ V}$ - Couple réducteur

(2) $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ $E_1^0 = 1,61 \text{ V}$ - Couple oxydant



$$K_R = \frac{\{ [\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Cr}^{3+}] \}}{\{ [\text{Ce}^{4+}] [\text{Cr}^{2+}] \}}$$

$$\text{Log } K_R = (1,61 - -0,41) / 0,06 = 33,67$$

$$K_R = 10^{33,67} \text{ Réaction quasi totale}$$

Détermination de V_{eq} :

Nombre d'électrons libéré par Cr^{2+} = Nombre d'électron capté par Ce^{4+}

(2) Ce^{4+} : 1 mole capte 1 mole d' e^-

(1) Cr^{2+} : 1 mole libère 1 mole d' e^-

$$C_2 V_2 = C_1 V_1$$

$$V_2 = C_1 V_1 / C_2 = 0,15 \cdot 10 / 0,25 = 6 \text{ mL}$$

Pour $V = 0$: Le potentiel n'est pas calculable théoriquement puisque une seule espèce Cr^{2+} est présente.

Pour $0 < V_2 < 6 \text{ mL}$: Cr^{2+} est en excès et Ce^{4+} est en défaut.



	Ce^{4+}	Cr^{2+}	Ce^{3+}	Cr^{3+}
E.I	$C_2 V_2$ (défaut)	$C_1 V_1$ (excès)	0	0
E.F	0	$C_1 V_1 - C_2 V_2$	$C_2 V_2$	$C_2 V_2$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [\text{Cr}^{3+}] / [\text{Cr}^{2+}] \}$$

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [C_2 V_2] / [C_1 V_1 - C_2 V_2] \}$$

$$E = -0,41 + 0,06 \log \{ [0,25 V_2] / [1,5 - 0,25 V_2] \}$$

Pour $V_2 > 6 \text{ mL}$: Cr^{2+} est en défaut et Ce^{4+} est en excès.



	Ce^{4+} (excès)	Cr^{2+} (défaut)	Ce^{3+}	Cr^{3+}
E.I	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$	0	0
E.F	$C_2 V_2 - C_1 V_1$	0	$C_1 V_1$	$C_1 V_1$

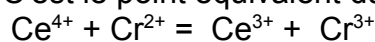
$$E = E_2^0 + 0,06 \log \{ [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}] \}$$

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \{ [C_2 V_2 - C_1 V_1] / [C_1 V_1] \}$$

$$E = 1,41 + 0,06 \log \{ [0,25 V_2 - 1,5] / [1,5] \}$$

Pour $V_2 = 6 \text{ mL}$

C'est le point équivalent du titrage.



	Ce^{4+}	Cr^{2+}	Ce^{3+}	Cr^{3+}
E.I	$C_2 V_2$	$C_1 V_1$	0	0
E.F	ϵ	ϵ	$C_2 V_2 - \epsilon$	$C_1 V_1 - \epsilon$

$$(1) E = E_1^0 + 0,06 \log \{ [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}] \}$$

$$(2) E = E_2^0 + 0,06 \log \{ [\text{Cr}^{3+}] / [\text{Cr}^{2+}] \}$$

$$(2) + (2) : 2 E = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log \{ [Ce^{4+}] [Cr^{3+}] / ([Ce^{3+}] [Cr^{2+}]) \}$$

$$(3) 2 E = E_1^0 + E_2^0 + 0,06 \log R$$

On a au point équivalent $C_1 V_1 = C_2 V_2$

$$[Ce^{4+}] = \varepsilon / V$$

$$[Cr^{3+}] = (C_2 V_2 - \varepsilon) / V = (C_1 V_1 - \varepsilon) / V$$

$$[Ce^{3+}] = (C_1 V_1 - \varepsilon) / V$$

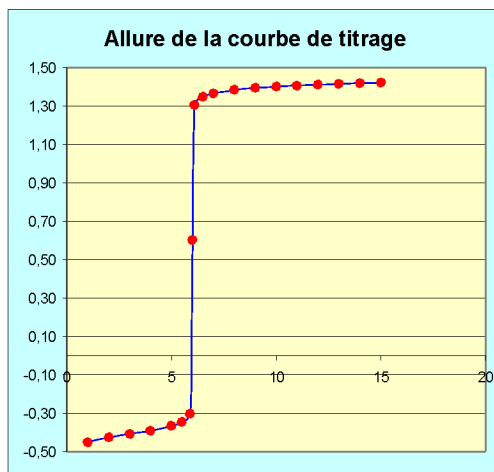
$$[Cr^{2+}] = \varepsilon / V$$

$$R = [Ce^{4+}] [Cr^{3+}] / ([Ce^{3+}] [Cr^{2+}]) = 1 \quad \square \quad \log R = 0$$

$$2 E = E_1^0 + E_2^0$$

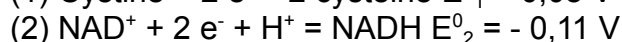
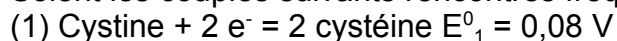
$$E = 1/2 (E_1^0 + E_2^0) = 1/2 (1,61 + -0,41) = 0,60 \text{ V}$$

V	E
1	-0,45
2	-0,43
3	-0,41
4	-0,39
5	-0,37
5,5	-0,35
5,9	-0,30
6	0,60
6,1	1,30
6,5	1,35
7	1,36
8	1,38
9	1,39
10	1,40
11	1,41
12	1,41
13	1,41
14	1,42
15	1,42



Exercice 7 :

Soient les couples suivants rencontrés fréquemment en biologie :



On met en présence toutes les espèces impliquées dans ces deux couples dans une solution de pH = 0. Les concentrations des diverses espèces sont initialement de :

$$[Cystine] = [NADH] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cystéine] = [NAD^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

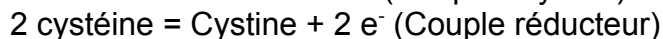
Calculer les diverses concentration à l'équilibre.

$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log \{ [Cystine] / [Cystéine]^2 \} = -0,049 \text{ V}$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,03 \log \{ [NAD^+] [H^+] / [NADH] \} = 0,019 \text{ V}$$

$$E_2 > E_1$$

L'oxydant le meilleur NAD⁺ oxyde le meilleur réducteur Cystéine



$$\log K_R = 2 * (-0,11 - 0,08) / 0,06 = -6,33 \quad K_R = 10^{-6,33}$$

La réaction très peu avancée et quasi négligeable.

	NAD ⁺	H ⁺	cystéine	NADH	Cystine
EI	1	1	1	5 10 ⁻⁵	5 10 ⁻⁵
EF	1 - ε	1	1 - 2 ε	5 10 ⁻⁵ + ε	5 10 ⁻⁵ + ε

$$K = 10^{-6,33} = [\text{Cystine}] [\text{NADH}] / \{ [\text{NAD}^+] [\text{H}^+] [\text{Cystéine}] \}$$

Pour simplifier la résolution, on peut négliger ε et 2 ε devant 1 puisque ε est très petit.

$$K = 10^{-6,33} = (5 \cdot 10^{-5} + \varepsilon)^2$$

$$6,81 \cdot 10^{-4} = (5 \cdot 10^{-5} + \varepsilon)$$

$$\varepsilon = 6,81 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} = 6,31 \cdot 10^{-4}$$

Cystine	6,80 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
cystéine	0,99874 mol.L ⁻¹
NAD ⁺	0,99937 mol.L ⁻¹
NADH	6,8010 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
H ⁺	1 mol.L ⁻¹

Exercice 8 :

Soient les couples :

CH₃-CO-COOH (acide pyruvique) CH₃-CHOH-COOH (acide lactique) - E⁰₍₇₎ = -0,19 V

CH₃CHO (éthanal) CH₃CH₂OH (éthanol) - E⁰₍₇₎ = -0,17 V

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation de tous les atomes de carbone présents dans ces deux composés.
- 2) Equilibrer la réaction spontannée se produisant entre ces deux couples dans les conditions standards biologiques.

- 1) Déterminer les nombres d'oxydation de tous les atomes de carbone présents dans ces deux composés.

CH₃-CO-COOH : CH₃ = -III - CO = + II - COOH = +III

CH₃-CHOH-COOH : CH₃ = -III - CHOH = 0 - COOH = +III

CH₃CHO : CH₃ = -III - CHO = + I

CH₃CH₂OH : CH₃ = -III - CH₂OH = - I

- 2) Equilibrer la réaction spontannée se produisant entre ces deux couples dans les conditions standards biologiques.

CH₃-CO-COOH + 2 H⁺ + 2 e⁻ = CH₃-CHOH-COOH E⁰₍₇₎ = - 0,19 V

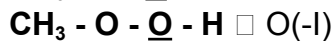
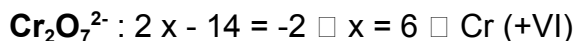
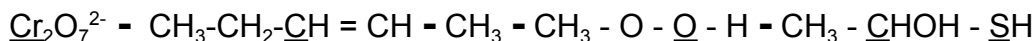
CH₃CHO + 2 H⁺ + 2 e⁻ = CH₃CH₂OH E⁰₍₇₎ = - 0,17 V

Le meilleur oxydant CH₃CHO oxyde le meilleur réducteur CH₃CHOHCOOH

CH₃CHO + CH₃-CHOH-COOH = CH₃CH₂OH + CH₃-CO-COOH

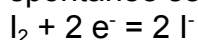
Exercice 9 :

Déterminer les nombres d'oxydation des atomes soulignés dans les composés suivants :

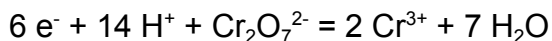
**Exercice 10 :**

Soient les couples I_2/I^- $E^0=0,54 \text{ V}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E^0=1,33 \text{ V}$

Montrer que si toutes les concentrations (sauf H^+) sont fixées à 1 mole.L^{-1} la réaction spontanée se produisant entre ces couples dépend du pH.



$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \{ [\text{I}_2] / [\text{I}^-] \} = E_1^0 = 0,54 \text{ V} - \text{Indépendant du pH}$$



$$E_2 = E_2^0 + 0,01 \log \{ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2 \} = E_2^0 + 0,01 \log [\text{H}^+]^{14} = E_2^0 - 0,14 \text{ pH}$$

Les deux droites se coupent pour :

$$0,54 = 1,33 - 0,14 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 5,64$$

pour $\text{pH} < 5,64$: $E_2 > E_1$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxyde I^-
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$

pour $\text{pH} > 5,64$: $E_1 > E_2$: I_2 oxyde Cr^{3+}
 $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{I}^- + 14 \text{H}^+$

pH	E ₁	E ₂
0	0,54	1,33
0,5	0,54	1,26
1	0,54	1,19
1,5	0,54	1,12
2	0,54	1,05
2,5	0,54	0,98
3	0,54	0,91
3,5	0,54	0,84
4	0,54	0,77
4,5	0,54	0,7
5	0,54	0,63
5,5	0,54	0,56
6	0,54	0,49
6,5	0,54	0,42
7	0,54	0,35
7,5	0,54	0,28
8	0,54	0,21
8,5	0,54	0,14
9	0,54	0,07
9,5	0,54	0
10	0,54	-0,07
10,5	0,54	-0,14
11	0,54	-0,21
11,5	0,54	-0,28
12	0,54	-0,35

