

# TUTORAT UE1 2011-2012 – Chimie

## CORRECTION Séance n°2 – Semaine du 03/10 /2011

### pH et Redox – Dr F. Michel

Séance préparée par Adrien Cassar, Pierre Boronat, Alizée Catry, Jérôme Viard, (ATP), Isabelle Bonnet-Desplan, Jean Nicoleau, Charlotte Traverson (ATM<sup>2</sup>) Priscilla Froment, Sofiène Hadidane (TSN) ; Dr Josiane Nurit

#### QCM n°1 : c

a) FAUX

Le sang prend une valeur de pH optimale de 7,4 dans le corps humain à 37°C.

b) FAUX

L'acidose est caractéristique d'un pH sanguin plus acide que la normale, et donc d'un pH sanguin inférieur à 7,4.

c) VRAI

d) FAUX

Le pKa du couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> vaut 14. C'est le pKa du couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O qui vaut 0.

e) FAUX

Selon Lewis, un acide peut capter des électrons dans sa lacune électronique.

Selon Brönsted, un acide peut libérer un (ou plusieurs) proton(s).

f) FAUX

#### QCM n°2 : a, c, e

a) VRAI

b) FAUX

A 25°C, le pK<sub>e</sub> vaut 14. Le K<sub>e</sub> vaut quant à lui 10<sup>-14</sup>.

c) VRAI

d) FAUX

On a la relation  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{A^-}{AH} \right)$ . Où A<sup>-</sup> est la forme basique (ionisée), et AH la forme acide (non ionisée).

e) VRAI

Au pH = 7,5 pH basique : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < [HO<sup>-</sup>]  
 $[H_3O^+] = 10^{-7,5} = 3,1 \cdot 10^{-8}$   
 $[HO^-] = 10^{-14} / 10^{-7,5} = 10^{-6,5} = 3,16 \cdot 10^{-7}$

f) FAUX

#### QCM n°3 : b, d, e

a) FAUX,

b) VRAI

$n = m/M = 86,56/60 = 1,442 \text{ mol}$

$[ ] = n / V_{\text{total}} = 1,442 / 1,026 = 1,406 \text{ mol.L}^{-1}$

c) FAUX, de façon inversement logarithmique ! plus il y a d'ions H<sup>+</sup> et plus le pH est bas

d) VRAI la fraction diffusible à travers une membrane est la forme non ionisée

e) VRAI

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c = 7 + \frac{1}{2} \times 4,76 + \frac{1}{2} \log 1,406 = 9,448$  soit environ 9,45

f) FAUX

**QCM n°4 : b, d**

a) FAUX, la formule exacte est :  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c$

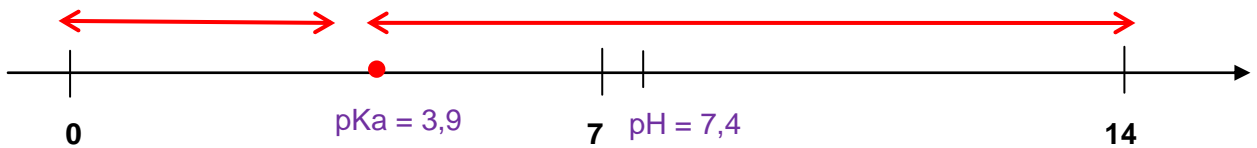
b) **VRAI**  $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$   
Nombre de moles =  $1/90 = 0,0111 \text{ mol}$  ds 2 L soit  $0,00555 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} \times 3,90 - \frac{1}{2} \log 0,00555 = 3,0776$  soit 3,08

c) FAUX

d) **VRAI**

R-COOH = fraction diffusible

R-COO<sup>-</sup> = fraction non diffusible



$\text{pH} - \text{pK}_a > 0 \Rightarrow \log i/n_i > 0 \Rightarrow i > n_i$  donc c'est la fraction non diffusible qui est majoritaire

e) **VRAI**

$\text{pH} = 2 :$   $\text{pH} - \text{pK}_a < 0 \Rightarrow \log i/n_i < 0 \Rightarrow i < n_i$  donc la fraction non diffusible diminue

f) FAUX

**QCM n°5 : b, c**

a) FAUX

b) **VRAI** on applique la formule  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{base}]/[\text{acide}]$

On a besoin de calculer les nombres de moles puisque les volumes s'annulent dans la division

$$0,2 \times 1,2 = 0,24 = n_{\text{acide}}$$

$$0,4 \times 1,5 = 0,6 = n_{\text{base conjuguée}}$$

$$\text{pK}_a = -\log 1,73 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log (0,6/0,24) = 5,15$$

c) **VRAI**

L'acide fort réagit avec la base :

il y a donc une disparition de 0,01 [cad :  $(10 \times 1)/1000$ ] mol de base et une apparition de 0,01 mol d'acide on applique la même formule :  $4,76 + \log (0,60 - 0,01)/(0,24 + 0,01) = 5,13$

d) FAUX

il faut appliquer le même principe mais en partant du résultat précédent :

$$\text{pH} = 4,76 + \log (0,60 + 0,04) / (0,24 - 0,04) = 5,26$$

e) FAUX la dilution ne change rien, le nombre de mol ne change pas donc le rapport base sur acide reste entre 0.1 et 10

e) FAUX

**QCM n°6 : d**

a) FAUX Réduction = gain électron

b) FAUX Il y a échange d'électrons cédés par le réducteur à l'oxydant

- c) FAUX Un oxydant capte des électrons
- d) **VRAI**
- e) FAUX Un réducteur subi une oxydation c'est-à-dire une perte d'électron, donc une augmentation du DO
- f) FAUX

### QCM n°7 : a, b

- a) **VRAI** Cas de  $Fe^{2+}$  :  $Fe/Fe^{2+}$   $Fe^{2+}/Fe^{3+}$
- b) **VRAI**
- c) FAUX L'oxydant du couple le + oxydant réagit avec le réducteur du couple le - oxydant
- d) Une réaction oxydoréduction peut donner des produits différents en fonction du pH du milieu réactionnel
- e) FAUX On équilibre l'oxygène avec des molécules d' $H_2O$
- f) FAUX

### QCM n°8 : a, c

Il y a réaction d'oxydoréduction lorsque le DO varie :

- a)  $DO(C) = -II \rightarrow DO = -III$  Le DO varie,
- b)  $DO(Cl) = +VII \rightarrow DO = +VII$  Le DO est inchangé pas de réaction d'oxydo réduction
- c)  $DO(Cl) = 0 \rightarrow DO = +I$  et  $-I$  Le DO varie
- d)  $DO(C) = +IV \rightarrow DO(C) = +IV$  Le DO ne varie pas, il n'y a pas de réaction d'oxydo réduction
- e)  $DO(C) = -II \rightarrow DO = -II$  Pas de variation du DO, pas de réaction d'oxydo réduction.

### QCM n°9 : c, e

- a) Faux : La pile Daniell se compose bien de 2 demi-piles (contenant chacune un couple ox/red), mais elle est appelée cellule galvanique car il s'agit d'une réaction spontanée ( $\Delta G < 0$ ). Une cellule d'électrolyse utilise une source extérieure pour imposer un sens à la réaction.
- b) Faux. La demi-pile constituant le pôle (+) est celle du couple ayant le plus haut potentiel. Entre les 2 couples, c'est  $Cu^{2+}/Cu$ . Or on sait que, lors d'une réaction spontanée d'oxydoréduction, c'est l'oxydant du couple qui a le plus haut potentiel qui réagit avec le réducteur du couple qui a le plus bas potentiel. Ainsi, lors de la réaction spontanée,  $Cu^{2+}$  sera réduit en Cu. Au pôle (-), on aura une oxydation.
- c) **Vrai.** (Cf. diagramme).
- d) Faux. Les électrons passent par le fil électrique reliant les plaques de Zinc et de Cuivre. Le pont salin assure l'électroneutralité des solutions. En effet, la demi-pile contenant le couple  $Zn^{2+}/Zn$  est le siège d'une oxydation ( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ), il y a donc un excès de charges + dans la solution, et cela va être compensé par le relargage de  $Cl^-$  venant du pont salin.
- e) **Vrai.** Puisque le pôle (-) est le siège d'une oxydation, les électrons sont créés à cet endroit et circuleront jusqu'à l'électrode de Cuivre, pôle (+). Le sens conventionnel du courant va dans l'autre sens, du pôle (+) vers le pôle (-).

### QCM n°10 : a, b, e

- a) **Vrai.** Si la pile fonctionne, cela veut dire qu'il y a transfert d'électrons et donc que la réaction a lieu. On n'est donc pas à l'équilibre. Quand le système sera à l'équilibre ( $M = K$ ), il n'y aura plus transfert d'électrons, et la pile sera bonne à jeter (ou à être rechargée via une électrolyse en faisant évoluer le système dans le sens contraire de son évolution spontanée).

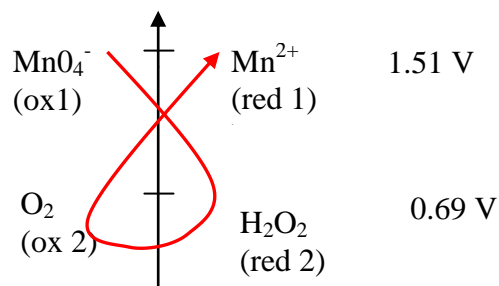
- b) **Vrai.** Lorsque  $M = K$ ,  $E^0 = (0,06/n)\log M \Rightarrow \Delta G = 0$  : on est à l'équilibre, donc la pile s'arrête de fonctionner (Cf. item a)). Il est à noter que la pile s'arrête de fonctionner lorsqu'il y a un défaut de réactifs, mais on n'est pas forcément à l'équilibre.
- c) **Faux.** L'électrode (+) correspond à la plaque de Cuivre. Au niveau de cette demi-pile, il y a réduction :  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ . On a donc formation de Cu qui va se déposer au niveau de la plaque de Cuivre. Cette dernière gagne donc de la masse. L'électrode (-), quant à elle, va perdre en masse.
- d) **Faux.** Il y a un relargage de  $\text{Cl}^-$  dans la solution contenant  $\text{Zn}^{2+}$ . (Cf. QCM4, item d)).
- e) **Vrai.**

### QCM n°11 : d, e

a) On dit dans l'énoncé que l'on dose  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{MnO}_4^-$ .  $\text{MnO}_4^-$  fait partie d'un couple ox/red où il est oxydant c'est donc lui l'oxydant de la réaction et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est le réducteur (c'est donc le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  qu'il faut utiliser).

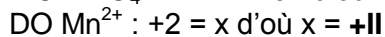
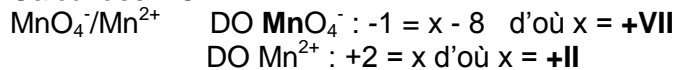
b) Dans une réaction d'oxydo réduction l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort selon la réaction  $\text{ox1} + \text{red1} \rightarrow \text{ox2} + \text{red2}$

Plus simplement on peut représenter les couples classés selon leur potentiel

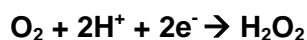
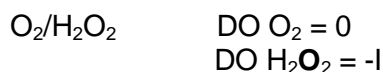


c) Ecriture des  $\frac{1}{2}$  -équations

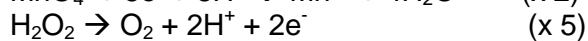
Calcul des DO :



← Gain de 5e-



d) Pour écrire la réaction globale on combine les deux demi équations :



### QCM n°12 : c, e

a) FAUX

C'est l'inverse. En effet, le couple ayant la plus forte valeur de  $E^0$  (le potentiel d'électrode) correspond à l'oxydant le plus fort ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  ici), et donc, au pôle positif de la pile. A l'inverse, le couple ayant le  $E^0$  le plus bas ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ici) correspond au réducteur le plus fort, et donc, au pôle négatif de la pile. Autrement dit, la plaque métallique siège de la réduction correspond au pôle positif de la pile tandis que la plaque métallique siège de l'oxydation en constitue le pôle négatif.

b) FAUX

C'est l'inverse :  $\text{Co}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Co}$

c) **VRAI**

Il existe entre les pôles + et - de la pile une différence de potentiel standard (ddp)  $\Delta E^\circ =$  force électromotrice standard de la pile.

Soit dans le cas présent :  $\Delta E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_- = E^\circ_{\text{Co}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}} = -0,277 - (-0,76) = 0,483\text{V}$

$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,06/n \log[\text{Co}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  les [ ] étant égales :  $\Delta E = \Delta E^\circ$

d) **FAUX**

Attention aux unités !

Pour calculer le  $\Delta G^\circ$  dans la pile on utilise la formule suivante  $\rightarrow \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

avec  $n =$  le nombre d'électrons mis en jeu

$F = 1$  Faraday = 96500 C

$\Delta E^\circ =$  f.e.m. de la pile (en Volts)

Soit  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \times 96500 \times 0,483 = -93219$  J soit -93,219 kJ

e) **VRAI**

(cf démo p10 du cours)

$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,06/n \log \text{ox/red}$  ou :  $\Delta E^\circ - 0,06/n \log \text{red/ox}$

f) **FAUX**