

Oxydoréduction

Notation propre au TD : lorsque les états physico-chimiques des espèces ne sont pas spécifiés, elles sont en phase aqueuse.

1 Applications

1.1 Demi-équations rédox et potentiel de Nernst

Écrire les demi-équations des couples rédox suivants et exprimer les formules de Nernst correspondantes :



1.2 Éthylotest

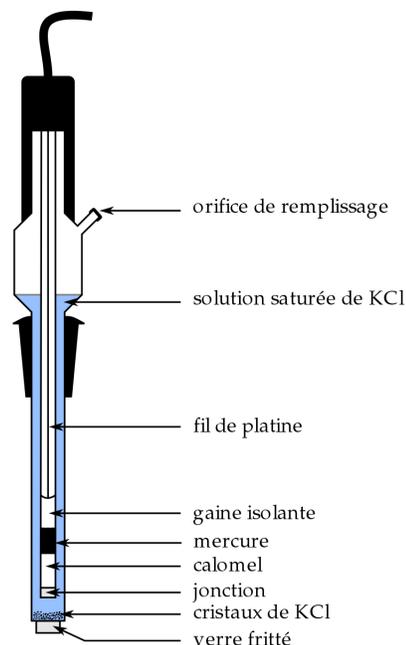
La réaction entre le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(s)}$ de couleur orange et l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) incolore produit en milieu aqueux de l'acide éthanoïque incolore et des ions chromiques Cr^{3+} de couleur verte : le changement de couleur indique la présence d'alcool, ce qui est le principe de l'éthylotest. Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction.

1. Écrire les deux couples oxydant-réducteur intervenant dans la réaction sachant que l'ion potassium, formé par dissolution du dichromate de potassium dans l'eau, est un ion spectateur dans cette réaction.
2. Donner le nombre d'oxydation des espèces chimiques de chaque couple.
3. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction en suivant la méthode adéquate.
4. En déduire l'écriture de la réaction d'oxydoréduction entre les ions dichromates et l'éthanol.

1.3 Électrode au calomel saturé

L'électrode au calomel saturé notée ECS est une demi-pile constituée d'une électrode de platine au contact de mercure liquide et d'une pâte de calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ de produit de solubilité $pK_s = 17,9$. Une solution de chlorure de potassium saturée (ou de forte concentration) permet de fixer la concentration des ions chlorures au voisinage du calomel. Le potentiel standard, noté E° du couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$ vaut 0,797 V par rapport à l'électrode standard de référence à l'hydrogène. La solubilité massique du chlorure de potassium dans l'eau pure à 25°C vaut 360 g/L. La masse molaire du chlorure de potassium vaut 74,55 g/mol.

1. Calculer la solubilité molaire notée S_m du chlorure de potassium puis son produit de solubilité.
2. Comparer la provenance des ions Cl^- produits par dissolution du calomel et produits par dissolution du chlorure de potassium. En déduire une hypothèse sur la concentration de ces ions.
3. Exprimer le potentiel du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}, \text{Cl}^-$ à 25°C en fonction de pK_s , E° et S_m . Commenter l'expression. Identifier l'expression du potentiel standard du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}, \text{Cl}^-$.
4. Faire l'application numérique. $\log(4,8) = 0,68$



1.4 Électrode d'argent

Dans un bécher contenant une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 0,01$ mol/L, on plonge une électrode d'argent et une électrode de référence au sulfate mercurieux notée SM. Après ajout d'une goutte de nitrate d'argent, qui ne modifie pas le volume de la solution initiale, le chlorure d'argent précipite et la force électromotrice mesurée ($e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{SM}}$) vaut -0,33 V. Déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$. Données : $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,8$ V ; $E_{\text{SM}} = 0,65$ V.

2 Exercices

2.1 Dismutation et médiamutation

On donne les potentiels standards des couples rédox du cuivre $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,17 \text{ V}$; $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}}^{\circ} = 0,52 \text{ V}$.

1. Pour les deux couples précédents, écrire la demi-équation électronique et écrire la formule de Nernst pour ces différents couples.
2. En déduire les diagrammes de prédominance ou d'existence des deux couples pour une concentration de tracé (somme des concentrations des espèces comportant un élément cuivre) de $0,01 \text{ mol/L}$.
3. Justifier le fait que l'ion cuivreux n'est pas stable en solution. Écrire l'équation bilan de sa dismutation et sa constante d'équilibre.
4. Calculer $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\circ}$.

Le fer présente deux ions stables en milieu acide, l'ion ferreux Fe^{2+} et l'ion ferrique Fe^{3+} . Les tables nous donnent les valeurs des potentiels standard : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,440 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,037 \text{ V}$.

5. Calculer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
6. Tracer le diagramme de prédominance ou d'existence du fer et de ses ions en milieu acide pour une concentration de tracé de $0,01 \text{ mol/L}$.
7. Donner la constante d'équilibre de la réaction de médiamutation du chlorure ferrique sur une plaque de fer.

2.2 Pile argent étain

Soit la pile schématisé par : (1) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$ (2) avec $[\text{Ag}^+]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$. Les deux compartiment ont le même volume $V = 50 \text{ mL}$. On donne $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}}^{\circ} = 0,80 \text{ V}$ et $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0,15 \text{ V}$.

1. Déterminer le potentiel d'électrode initial de chacune des électrodes ; en déduire la polarité réelle de la pile, sa f.e.m. initiale et l'équation bilan de sa réaction de fonctionnement.
2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.
3. En déduire la charge ayant traversé le circuit en coulomb puis en A.h.
4. En supposant un courant débité par la pile constant de 10 mA , en déduire le temps de fonctionnement de la pile.