

## CTM – TD 6

# Réactions d'oxydoréduction

## I - Nombres d'oxydation du chrome



Le chrome Cr a pour numéro atomique  $Z = 24$ , il est moins électronégatif que l'oxygène.

1. Donner le NO du chrome au sein des espèces Cr(s),  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .
2. Sans représenter de schéma de Lewis, déterminer le NO du chrome dans les espèces  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . On précise qu'il n'y a pas de liaison O-O dans ces entités chimiques.
3. Justifier que  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  forment un couple redox. Identifier l'oxydant et le réducteur. Écrire ensuite la demi-équation associée, en milieu acide et en milieu basique.
4. Justifier que  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ne forment pas un couple redox. Montrer qu'il s'agit d'un couple acide-base par écriture d'une demi-équation.

## II - Prévion de la réaction favorisée thermodynamiquement



On s'intéresse aux couples redox dont les potentiels standard sont les suivants :

$$\begin{aligned} E_1^\circ &= E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})) = -0,440 \text{ V} \\ E_2^\circ &= E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{s})) = -0,400 \text{ V} \\ E_3^\circ &= E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,360 \text{ V} \end{aligned}$$

1. Écrire la relation de Nernst pour chacun des 3 couples.
2. Tracer les diagrammes de prédominance/existence de chacune des espèces chimiques. On adopte les conventions suivantes :
  - Pour le fer et le cadmium, on travaille avec une concentration de travail  $C_{\text{travail}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .
  - Pour le chlore, on fixe la pression partielle de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  à 1,00 bar et la concentration de travail à  $C_{\text{travail}} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

À une solution de chlorure de cadmium (II) (sel très soluble) à  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , on ajoute du fer en poudre en excès.

3. Écrire l'équation-bilan de la réaction favorisée thermodynamiquement.
4. Démontrer l'expression de la constante de réaction en fonction des potentiels standards. Application numérique.
5. Déterminer la composition du mélange final.
6. Déterminer la valeur du potentiel du mélange à l'équilibre.

## III - Détermination d'un état d'équilibre



On considère une solution contenant les ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  tels qu'initialement :  $[\text{Ag}^+] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Dans cette solution plonge une électrode d'argent.

1. Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.
2. Calculer le potentiel de la solution à l'équilibre.

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ .

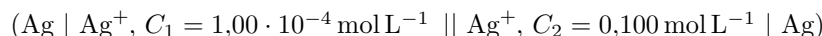
## IV - Pile de concentrations argent-argent



Une électrode d'argent plonge dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  (sel très soluble) à  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .

1. Calculer le potentiel  $E$  de cette solution.
2. La solution est diluée 1000 fois, que devient le potentiel ?

On réalise la pile :



La masse initiale de chacune des électrodes métalliques en argent est  $m = 100 \text{ g}$ . Le volume de chacun des compartiments est  $V = 100 \text{ mL}$ .

3. Déterminer la polarité initiale des électrodes.
4. Calculer la f.e.m.
5. On fait débiter la pile à travers un circuit extérieur. La réaction est-elle totale ? Quasi-totale ? Quelles sont les concentrations finales ? Calculer les variations de masse des électrodes ainsi que la quantité totale d'électricité débitée par la pile.
6. Quel est le potentiel final de chaque électrode ?

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$  ;  $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g mol}^{-1}$  ; on prendra  $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,059$ .

## V - Détermination d'un potentiel standard



On donne  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}_3^-) = E_2^\circ = 0,79 \text{ V}$

Déterminer l'expression du potentiel standard  $E_3^\circ$  du couple :  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  en fonction de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ .

*Indices* : écrire les demi-équations électroniques de trois couples et trouver la combinaison linéaire des deux premières permettant de retrouver la troisième ; réaliser la même combinaison linéaire sur les potentiels de Nernst et en déduire l'expression de  $E_3^\circ$  en supposant que le potentiel de tous les couples est identique.

## VI - Oxydoréduction et complexation



On constitue la pile de concentration suivante :



avec  $c_1 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_0 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et  $c_2 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  et  $\text{KCN}$  étant des sels très solubles.

La mesure de la f.e.m. de cette pile donne  $E = 1,08 \text{ V}$ . La pile est à vide, c'est-à-dire qu'elle ne débite aucun courant.

Déterminer la constante d'équilibre  $K_d$  de la dissociation de l'ion complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  qui se produit dans le compartiment de gauche et dont l'équation-bilan est :



*Indices* : traduire littéralement toutes les données de l'énoncé et écrire également les deux équations de conservation dans le compartiment de gauche de la pile : conservation de l'argent et conservation de l'entité CN.

## VII - Stabilisation de l'ion $\text{Cu}^+$ en milieu ammoniacal



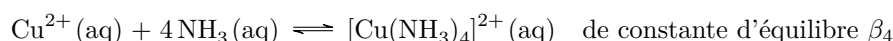
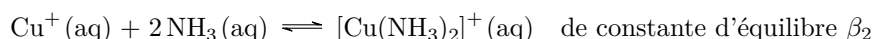
Dans tout l'exercice, on considère que la concentration de travail en espèces solubles contenant du Cuivre est  $C_{\text{travail}} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

On s'intéresse aux équilibres relatifs aux divers NO de l'élément Cuivre.

On donne :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_1^\circ = 0,170 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}) = E_2^\circ = 0,520 \text{ V}$

1. Que peut-on dire de la stabilité de l'ion cuivre (I) (degré d'oxydation I) ?

En présence d'ammoniaque, les ions Cu (I) et Cu (II) peuvent donner des espèces chimiques appelées complexes selon les équations-bilans des équilibres suivantes :



On donne  $\log \beta_2 = 10,9$  ;  $\log \beta_4 = 12,7$ .

On cherche à déterminer les valeurs des potentiels standard  $E_3^\circ$ , relatif au couple  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  et  $E_4^\circ$ , relatif au couple  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu(s)}$ .

2. Écrire les formules de Nernst des quatre couples oxydoréducteurs  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu(s)}$ .
3. En supposant que les cinq espèces chimiques coexistent à l'équilibre, déterminer les expressions de  $E_3^\circ$  et  $E_4^\circ$ . Applications numériques.
4. Que peut-on dire de la stabilité de l'ion Cuivre (I) dans un milieu ammoniacal ?
5. Calculer la constante de la réaction de Cu(s) sur  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ .