

CTM – Chapitre H Complément

Réactions d'oxydoréduction

I - Définitions et rappels

I.4 - Couple redox

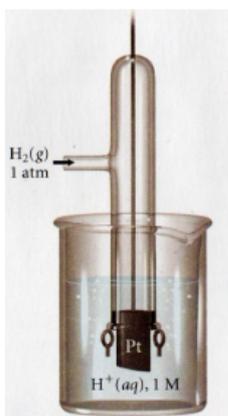
Exemples usuels de couples redox à connaître pour le concours

Couple Ox/Red	Nom	Demi-équation
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	ion permanganate/manganèse	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	ion tétrathionate/thiosulfate	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	ion dichromate/chrome III	
ClO^-/Cl^-	ion hypochlorite/chlorure	
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	eau/dihydrogène	
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	dioxygène/eau	

II - Piles électrochimiques, potentiel redox

II.3 - Électrodes de référence

Électrode normale à hydrogène



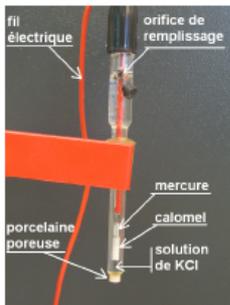
Description : L'électrode normale à hydrogène est la réalisation pratique de l'électrode standard à hydrogène. Elle est constituée d'une solution acide où $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ dans laquelle bulle du dihydrogène sous pression partielle $p = 1 \text{ bar}$. Le potentiel de la solution est déterminé grâce à un fil de platine Pt.

Notation symbolique : $\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})|\text{Pt}$

Demi-équation redox : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2(\text{g})$

Potentiel redox : approximativement égal à celui de l'ESH.

Électrode au calomel saturé



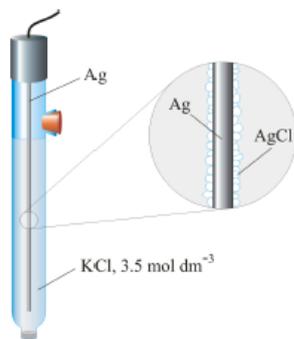
Description : L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique liquide (Hg) en contact avec du calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine Pt plongeant dans le mercure. Le gros inconvénient de cette électrode est la toxicité du mercure.

Notation symbolique : $\text{K}^+, \text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$.

Demi-équation redox : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

Potentiel redox : 0,241 V à 25 °C.

Électrode saturée au chlorure d'argent



Description : L'électrode saturée en chlorure d'argent est composée d'un fil d'argent métallique (Ag) plongeant dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). Un précipité de chlorure d'argent (AgCl) se forme alors à la surface du fil d'argent. Le potentiel est mesuré directement à partir du fil d'argent. Cette électrode, peu chère et non toxique, est de loin la plus commune aujourd'hui : on la retrouve par exemple dans la plupart des pH-mètres.

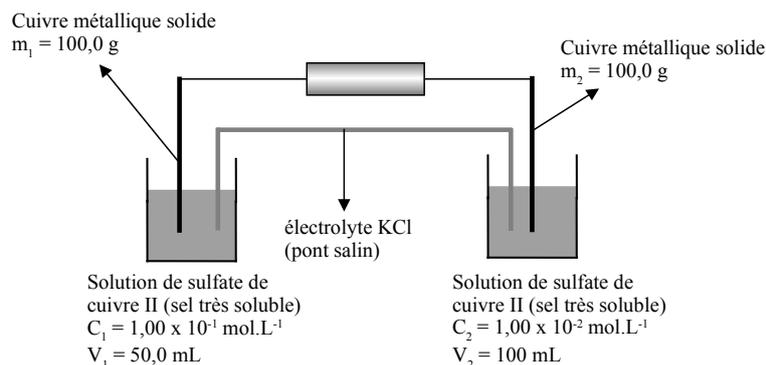
Notation symbolique : $\text{K}^+, \text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$.

Demi-équation redox : $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Potentiel redox : 0,199 V à 25 °C.

II.5 - Exercice de cours – Pile de concentration

On dispose d'une pile constituée initialement comme ci-dessous :



Donnée : $M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g mol}^{-1}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34 \text{ V}$.

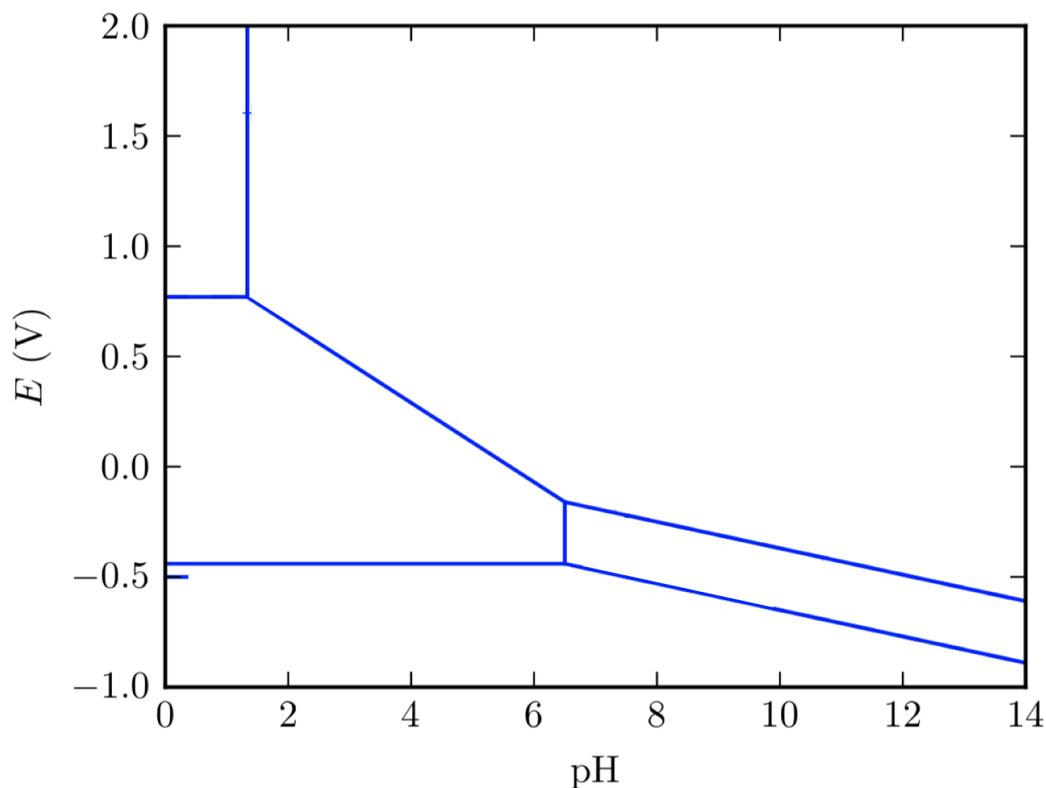
- Déterminer le sens de circulation du courant électrique et en déduire celui des électrons.
- En déduire les demi-équations électroniques aux demi-électrodes.
- Quelle est l'anode ? La cathode ?
- Écrire l'équation-bilan de la réaction qui avance.
- Déterminer la valeur de K° .
- Déterminer les concentrations et les masses à l'équilibre.
- Quelle est la quantité totale d'électricité débitée par la pile ?

IV - Diagrammes E-pH

IV.4 - Lecture d'un diagramme E-pH

Diagramme du fer pour une concentration de travail $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

L'élément Fe intervient dans les espèces chimiques suivantes : Fe(s), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.



IV.5 - Dismutation – Médiamutation

Diagramme E-pH du chlore

On considère le chlore sous les formes suivantes :



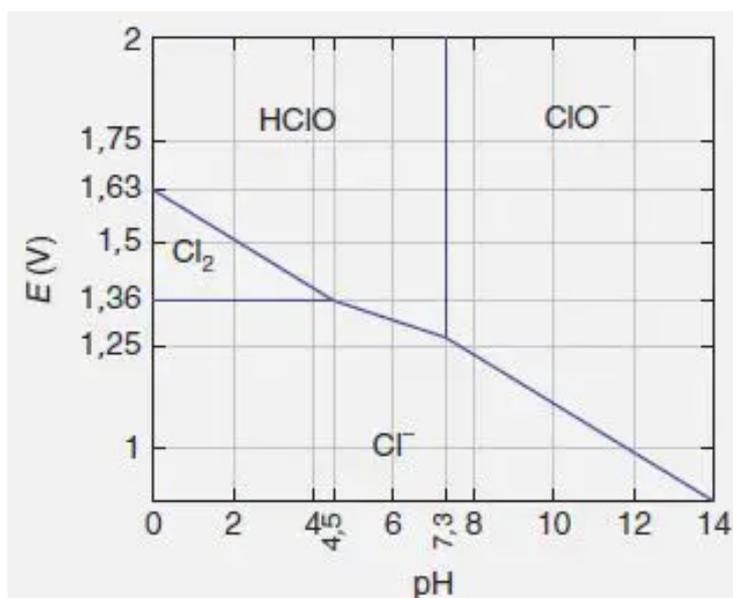
On prendra $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ et $p_0 = 1 \text{ bar}$.

On donne, à $T = 25^\circ\text{C}$:

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})) = 1,63 \text{ V} ;$$

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,36 \text{ V} ;$$

$$pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3.$$



Influence des conventions sur l'allure des diagrammes E-pH

Le diagramme E-pH du fer est tracé ci-dessous pour deux concentrations de trace différentes, 1 mol L^{-1} en traits pleins et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en traits pointillés. On constate un déplacement des frontières, mais l'allure globale du diagramme est préservée.

