

RÉACTIONS RÉDOX ET DIAGRAMMES E-PH

Tester les bases

Exercice REDOX1.1 : réactions rédox

Écrire les équations des réactions rédox suivantes et calculer leur constante thermodynamique d'équilibre.

- Oxydation de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$ par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$.
- Médiamutation des ions triiodure $\text{I}^-_{3(\text{aq})}$ à partir des ions iodate $\text{IO}^-_{3(\text{aq})}$ et iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.
- Oxydation des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$.
- Dismutation des ions chlorate $\text{ClO}^-_{3(\text{aq})}$.

Données (à 298 K) :

couple	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$	$\text{IO}^-_{3(\text{aq})}/\text{I}^-_{3(\text{aq})}$	$\text{I}^-_{3(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$
E° / V	1,33	0,04	1,17	0,54

couple	$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{ClO}^-_{3(\text{aq})}/\text{HClO}_{(\text{aq})}$	$\text{ClO}^-_{4(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{3(\text{aq})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
E° / V	1,44	1,43	1,19	0,77

Exercice REDOX1.2 : calcul de nombre d'oxydation

Déterminer le nombre d'oxydation du plomb dans chacune des espèces chimiques suivantes.

- $\text{Pb}_{(\text{s})}$
- $\text{PbO}_{(\text{s})}$
- $\text{PbO}_{2(\text{s})}$
- $\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{s})}$
- $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$
- $\text{HPbO}^-_{2(\text{aq})}$
- $\text{PbO}^{2-}_{3(\text{aq})}$

Exercice REDOX1.3 : relation de NERNST

Pour chacun des couples rédox suivants, écrire l'expression du potentiel de NERNST à 25 °C.

- $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
- $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{MnO}^-_{4(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}_2(\text{g})$

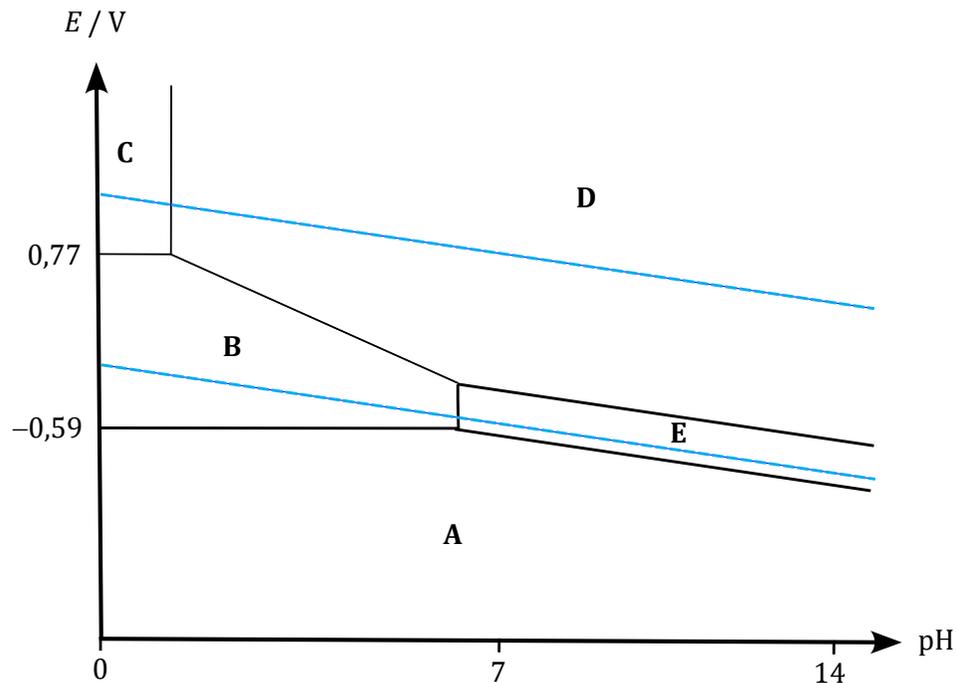
S'entraîner

Exercice REDOX1.4 : Le fer en solution aqueuse (Grand classique) ★☆☆

Le diagramme potentiel-pH du fer est représenté en fin d'énoncé. Il a été tracé pour une concentration totale en élément fer dissous $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces considérées sont $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$. Les potentiels apparents des couples d'oxydoréduction de l'eau sont représentés en bleu.

- En justifiant, indiquer quelle espèce du fer est stable ou prédominante dans chacun des domaines A, B, C, D et E.
- Indiquer le type de réaction observée sur frontière horizontale. Même question pour une frontière verticale.
- Retrouver les valeurs des potentiels standards d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. Justifier.
- Les ions en solution de l'élément fer ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$) peuvent être considérés comme des impuretés. Pour les éliminer, la procédure suivante est appliquée : du dioxygène est injecté puis le pH de la solution est amené à 5. Expliquer en quoi ce protocole permet d'éliminer les impuretés et donner les équations des différentes étapes de la réaction.
- Expliquer ce que représentent les droites en bleu. Établir l'équation de ces deux droites.
- Déterminer si le fer métallique est stable dans les eaux océaniques (assimilées à une solution aqueuse de pH = 7,0) en absence de dioxygène. Si non, écrire l'équation de la réaction qui transforme le fer métallique en espèce stable dans ces conditions.

Données à 298 K : $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}} = 0,77 \text{ V}$



Exercice REDOX1.5 : Étude du diagramme potentiel-pH du plomb ★★★☆

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme potentiel-pH du plomb représenté ci-après sont les suivantes :



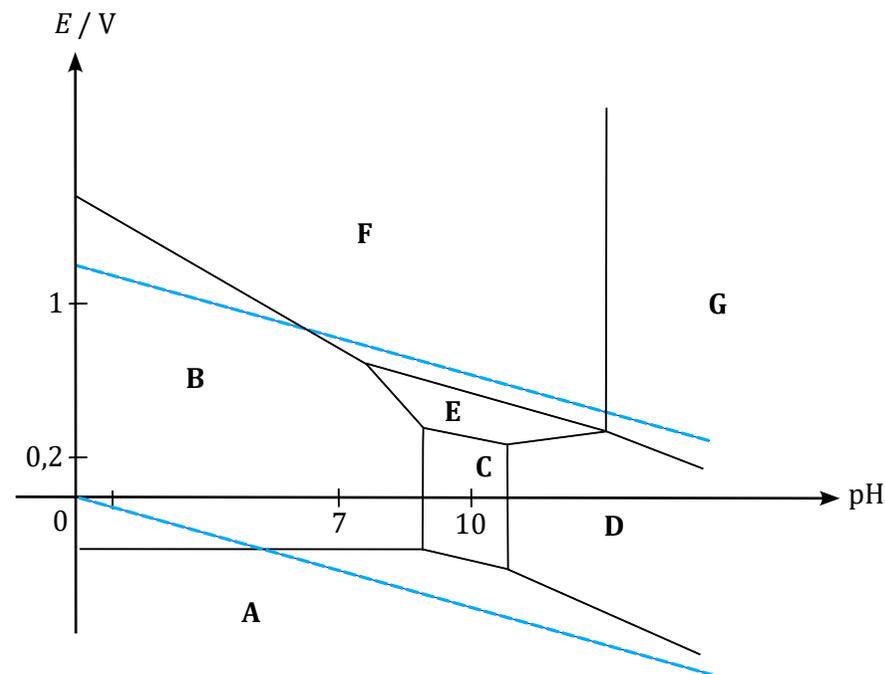
La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C_{\text{tracé}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés bleu sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

1. Attribuer à chacun des domaines du diagramme potentiel-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
2. Définir ce que sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation. Puis nommer ceux du plomb.
3. Déterminer la valeur de la pente de la frontière entre les domaines de $\text{PbO}_{2(s)}$ et $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.
4. Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}_{(s)}$.

5. L'ingestion de plomb provoque le saturnisme. À l'aide du diagramme du plomb et sachant que les Romains avaient un système de canalisations en plomb, expliquer pourquoi nombre d'entre eux souffraient du saturnisme.

Données :

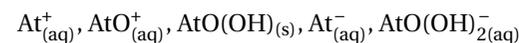
- $\text{PbO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^- \quad K_{s,1} = 10^{14,5}$
- $\text{PbO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HPbO}_{2(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \quad K_{s,2} = 10^{15,0}$

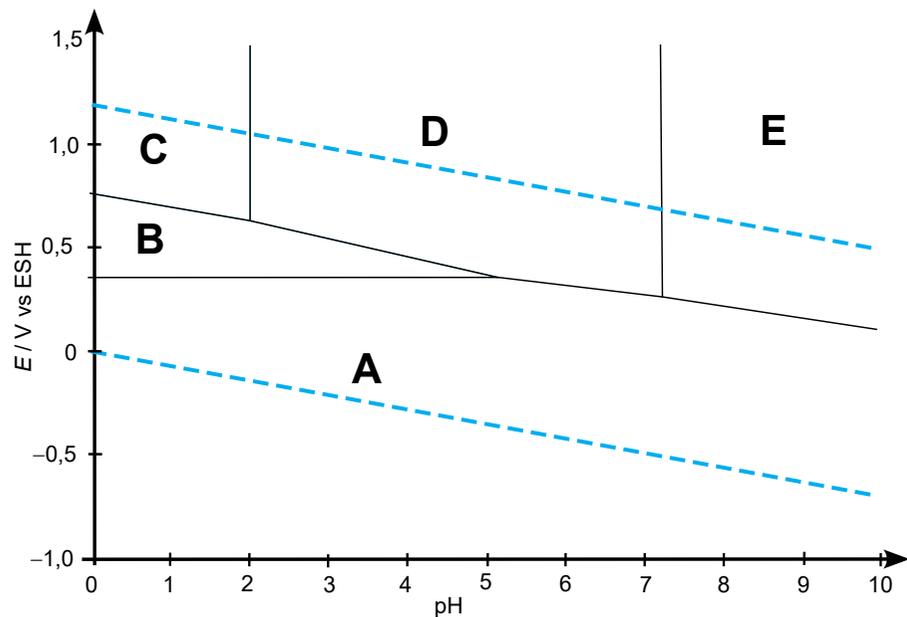


Approfondir

Exercice REDOX1.6 : diagramme potentiel-pH de l'astate (écrits Agrégation interne 2022) ★★★☆

Le diagramme potentiel-pH de l'astate (traits pleins) est représenté ci-après pour les espèces chimiques suivantes :





1. Attribuer les différentes espèces de l'astate aux lettres A, B, C, D et E. Commenter les stabilités de ces espèces en solution aqueuse.
2. Une électrode de platine trempe dans une solution d'ions $\text{At}_{(\text{aq})}^+$ à un $\text{pH} = 1$, soumise à un potentiel initial égal à 0,5 V. Une base est ajoutée à la solution. Sur une représentation approximative à main levée du diagramme, représenter le point représentatif du système au début puis son évolution jusqu'à un pH aux environs de 10. Expliquer cette évolution.
3. Écrire l'équation de la réaction se produisant dans l'eau à partir de $\text{At}_{(\text{aq})}^+$ comme seul réactif et pour un pH compris entre 5 et 7. Nommer ce type de réaction.

Données (à 298 K) :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$$

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ = 1,23 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 0,00 \text{ V}$$

$\text{At}_{(\text{aq})}^+$ a deux $\text{p}K_a$ successifs : 2,0 et 7,2.