

DS N°8

OXYDOREDUCTION

Problème

A pH = - Log[H₃O⁺] = 0, à la température de 298K et à pression atmosphérique, les valeurs des potentiels de référence (potentiels standard) sont :

Couple	Fe ³ /Fe ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr	Cr ³⁺ /Cr
E°(V)	E° ₁ = 0,77	E° ₂ = 0,31	E° ₃ = -0,71

On considère les solutions aqueuses :

- Solution A contenant des ions Fe³⁺ et Fe²⁺ de concentrations égales et qui ont pour valeur 1,0 10⁻² mol.l⁻¹.

- Solution B contenant des ions Cr₂O₇²⁻ et Cr³⁺ de concentrations égales et qui ont pour valeur 1,0 10⁻²mol.l⁻¹, le pH de cette solution étant égal à zéro.

On prendra $\frac{RT}{F} \cdot \ln X = 0,06 \log X$

1. Calculer le potentiel E°₄ du couple Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺.

Dans la suite du problème on prendra E°₄ = 1.33V.

♦ Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺.

- Demi-équation : Cr₂O₇²⁻ + 6e⁻ + 14 H⁺ \rightleftharpoons 2Cr³⁺ + 7 H₂O

- Potentiel E = E°₄ + $\frac{0,06}{6} \log \frac{[H_3O^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$ (a)

♦ Cr₂O₇²⁻ / Cr.

- Demi-équation : Cr₂O₇²⁻ + 12e⁻ + 14 H⁺ \rightleftharpoons 2Cr + 7 H₂O

- Potentiel E = E°₂ + $\frac{0,06}{12} \log [H_3O^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]$ (b)

♦ Cr³⁺ / Cr.

- Demi-équation : Cr³⁺ + 3e⁻ \rightleftharpoons Cr

- Potentiel E = E°₃ + $2 \frac{0,06}{3} \log [Cr^{3+}]^2$ (c)

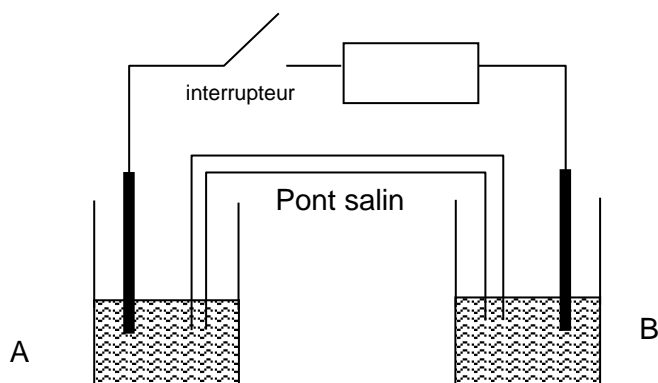
On se place dans la même solution, le potentiel est unique, les trois potentiels sont égaux :

(a) = 2(b) – (c)

$$E = 2E°_2 - E°_3 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[H_3O^+]^{14} [Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

Par identification **E°₄ = 2E°₂ – E°₃ = 1,33 V**

2. On constitue à la l'aide des deux solutions une pile schématisée ci-après. Les électrodes sont en platine. On néglige toutes surtensions aux électrodes.



2.1. Quelle est la valeur de la tension $U = E_B - E_A$ aux bornes de la pile lorsque l'interrupteur K est ouvert ?

♦ Bac A

- Demi-équation : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

- Potentiel $E_A = E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$

♦ Bac B

Il s'agit de la relation (a) de la question précédente

$$E_B = E^\circ_4 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,35 \text{ V}$$

D'où **$U = 0,58 \text{ V}$**

2.2. On ferme l'interrupteur. Indiquer les réactions qui se passent à chacune des électrodes. Nommer ces dernières. Ecrire l'équation bilan des transformations chimiques.

L'oxydant le plus fort $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ va réagir avec le réducteur le plus fort Fe^{2+} :

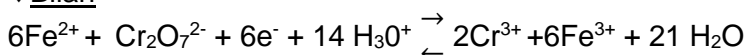
♦ Bac A

$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ oxydation c'est l'**ANODE**

♦ Bac B

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ réduction c'est la **CATHODE**

♦ Bilan



2.3. Calculer la constante K de cette réaction d'oxydoréduction.

A l'équilibre la pile ne débite plus $E_A = E_B$

$$E^\circ_4 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6} = \text{LogK} = \frac{E^\circ_4 - E^\circ_1}{0,01}$$

$K = 10^{56}$

2.4. Déterminer la concentration des différentes espèces dans les solutions lorsque la pile est « usée ». On fera certaines hypothèses que l'on pourra préciser.

La constante d'équilibre est grande devant 1, la réaction est quasiment totale.

C'est Fe^{2+} qui fait défaut.

Ainsi l'avancement final est $x = \frac{1}{6}10^{-2} \text{ mol/L}$

D'où :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{6}10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} + \frac{1}{6}10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} + 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] K} \right)^{1/6} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Exercice

Montrer que la mesure de la fem de cette pile permet de mesurer le pK_s de $\text{AgI}_{(s)}$:

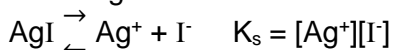


Demi équation rédox dans les deux compartiments : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

Potentiel d'électrode $E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \text{ Log}[\text{Ag}^+]$

Bac de droite : $[\text{Ag}^+] = \text{C}'$

Bac de gauche :



Par effet d'ion commun : $[\text{I}^-] = \text{C} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = K_s/\text{C}$

La borne (+) est la borne de droite où la concentration en Ag^+ est la plus faible, la borne (-) est la borne de gauche.

La fem e :

$$e = E_+ - E_- = 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{Ag}^+]_+}{[\text{Ag}^+]_-}$$

$$e = 0,06 \text{ Log} \frac{\text{CC}'}{K_s} = 0,06 \text{ LogCC}' + 0,06 \text{ pK}_s$$

$$\text{D'où } \boxed{\text{pK}_s = \frac{e}{0,06} - \text{LogCC}'}$$