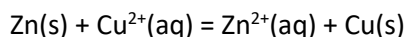


TD 12

Oxydo-réduction

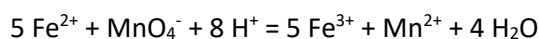
Exercice 1 : principes de base sur l'oxydoréduction

La réaction d'oxydo-réduction spontanée entre le zinc métallique et les ions cuivre (II) s'écrit :



1. Citer les deux oxydants. Quel est l'oxydant le plus fort ?
2. Citer les deux réducteurs. Quel est le réducteur le plus fort ?
3. Quelle est l'espèce qui subit une oxydation ?
4. Quelle est l'espèce qui subit une réduction ?
5. Quels sont les couples rédox ?
6. Quels sont les nombres d'oxydation et le nombre d'électrons échangés lors de la réaction ? Conclusion ?

La réaction d'oxydo-réduction spontanée entre les ions fer (II) et les ions permanganate s'écrit :



Répondre aux mêmes questions que précédemment.

Exercice 2 : Calcul de potentiels d'électrodes

Calculer le potentiel de chacune des électrodes suivantes, à 25 °C :

1. Lame d'aluminium dans une solution de chlorure d'aluminium à $2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Lame de platine dans une solution à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de fer (II) et $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de fer (III).
3. Electrode de platine plongeant dans une solution à pH = 1,0, contenant $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions dichromate et $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions chrome (III).
4. Electrode à hydrogène où ont été dissous $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique et où la pression du dihydrogène vaut 2,5 bars.
5. Lame de platine recouverte de noir de platine sur laquelle arrive du dichlore gazeux à la pression de 2,5 bars, et plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique de pH = 1,80.

Données :

Couples	Al^{3+}/Al	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$
$E^\circ \text{ en V à } 25^\circ\text{C}$	-1,66	0,77	1,33	1,40

Exercice 3 : étude de piles

La pile Daniell

Conçue en 1836 par le physicien britannique John Daniell, elle met en jeu les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu .

Initialement, les deux solutions étaient séparées par une paroi en terre poreuse. Cette paroi fut remplacée par une feuille de parchemin permettant à la pile de débiter un courant plus intense. Il est possible aujourd'hui de remplacer cette jonction par un pont salin au nitrate de potassium.

Les solutions aqueuses de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre utilisées ont la même concentration molaire en ions zinc et en ions cuivre : $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Quelle est l'électrode positive ?
2. Faire un schéma de la pile et légendé de manière à faire apparaître les informations suivantes :
 - Sens de circulation des électrons et des ions
 - Réactions aux électrodes (préciser la nature de ces réactions, oxydation ou réduction ?)

- Anode et cathode

3. Ecrire la réaction de fonctionnement de la pile.
4. Que vaut la f.e.m. de la pile en début de fonctionnement ?
5. Comment évoluent les concentrations des ions métalliques dans chacun de ces béchers ?
6. Que devient la f.e.m. lorsque l'on atteint l'équilibre chimique ?

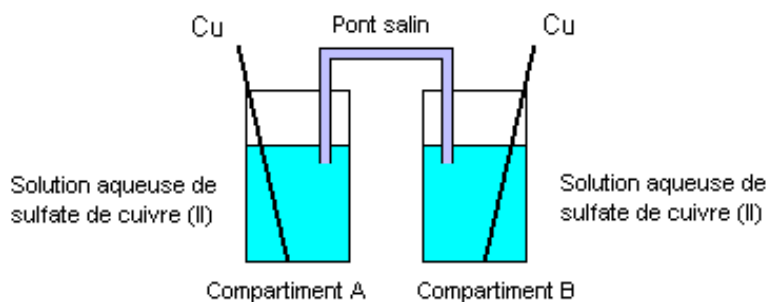
Données :

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

Pile de concentration

On réalise la pile schématisée ci-dessous en reliant par un pont salin deux compartiments contenant chacun une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) dans laquelle se trouve plongée une lame de cuivre.



Les concentrations molaires en ions cuivre (II) dans les compartiments sont les suivantes :

$$[\text{Cu}^{2+}]_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

1. On branche un voltmètre aux bornes de cette pile. Quelle différence de potentiel mesure-t-on ?
2. Faire un schéma de la pile et légèrer de manière à faire apparaître les informations suivantes :
 - Sens de circulation des électrons et des ions
 - Réactions aux électrodes (préciser la nature de ces réactions, oxydation ou réduction ?)
 - Anode et cathode
3. Ecrire la réaction de fonctionnement de la pile.

Exercice 4 : corrosion du fer et influence du pH

La corrosion du fer (oxydation) a un coût économique extrêmement élevé : chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues par corrosion dans le monde, ce qui correspond à un coût très important. Le diagramme potentiel pH permet de prévoir les conditions dans lesquelles un métal est protégé ou non contre la corrosion.

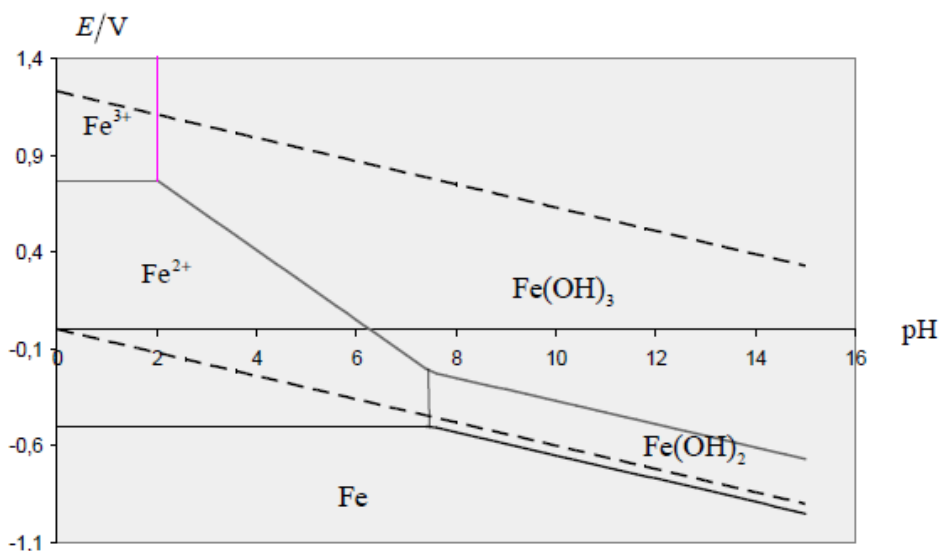
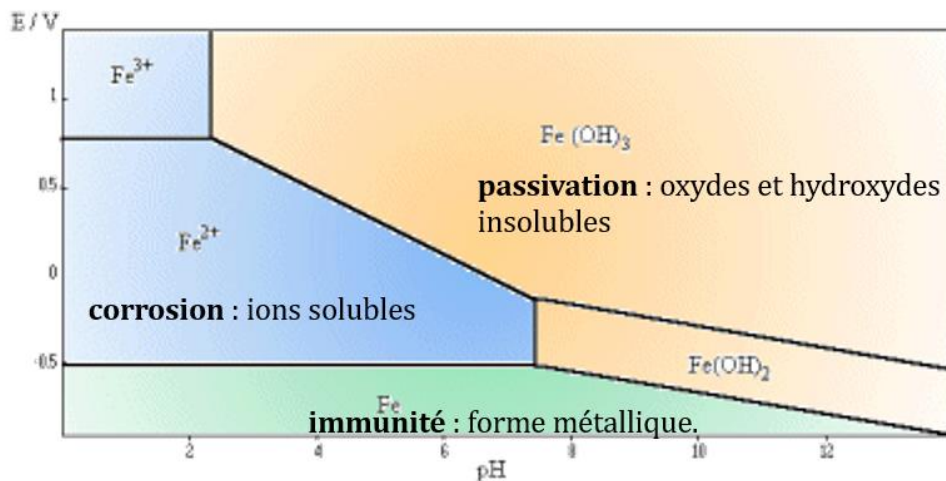


Diagramme potentiel-pH simplifié du fer

1. Donner le nombre d'oxydation du fer dans les différentes zones de ce diagramme.
2. Écrire les demi-équations en solution aqueuse relatives aux couples redox suivants $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe et $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$ en milieu basique.
3. Établir l'expression du potentiel de Nernst associé aux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe et $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$. Le résultat obtenu est-il cohérent avec le diagramme ? $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$

On peut définir 3 zones dans un diagramme potentiel-pH :

- **Domaine de corrosion** : domaine des espèces ioniques
- **Domaine de passivation** : domaine des oxydes et hydroxydes insolubles
- **Domaine d'immunité** : domaine du métal

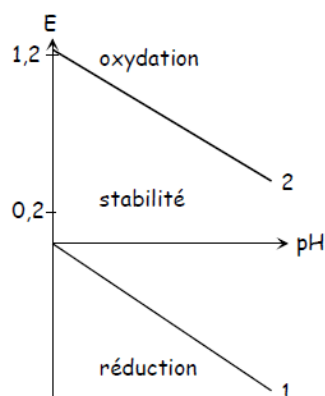


- La corrosion du métal se fera en milieu acide et oxydant
- Les oxydes et hydroxydes se déposent en surface du métal en milieu oxydant et moins acide : il s'agit de la passivation, c'est-à-dire le phénomène par lequel la vitesse de corrosion est ralentie par la présence d'un film passif (résistant à la corrosion) naturel ou artificiel en surface du métal. Dans la plupart des cas, ce film passif apparaît spontanément par oxydation : l'oxyde formé sur la surface constitue un obstacle aux agents oxydants et ralentit les processus ultérieurs.

Cette passivation naturelle est très efficace pour certains métaux comme le titane ou l'aluminium qui sont pourtant très réducteurs mais résistent pourtant bien à la corrosion. Toutefois dans le cas du fer la couche formée (la rouille) est trop poreuse et peu adhérente : elle ne permet pas de protéger efficacement le fer si bien que d'autres solutions doivent être envisagées pour augmenter la durée de vie des matériaux ferreux.

- En milieu très réducteur, le fer est immunisé, il ne risque pas d'être rongé par le phénomène de corrosion.

Voici le diagramme E-pH correspondant aux couples redox de l'eau :



4. Justifier ce diagramme en rappelant l'expression des potentiels de Nernst correspondant, et compléter en indiquant les espèces stables dans les différentes zones.
5. Dans quel domaine de pH le fer métal est-il stable ?

Exercice 5 : diagrammes E-pH, eau de Javel



L'eau de Javel

Jusqu'au 18^{ème} siècle, on pratiquait généralement le blanchiment des tissus en les exposant à la lumière du soleil ... ce qui nécessitait beaucoup d'espace et de temps.

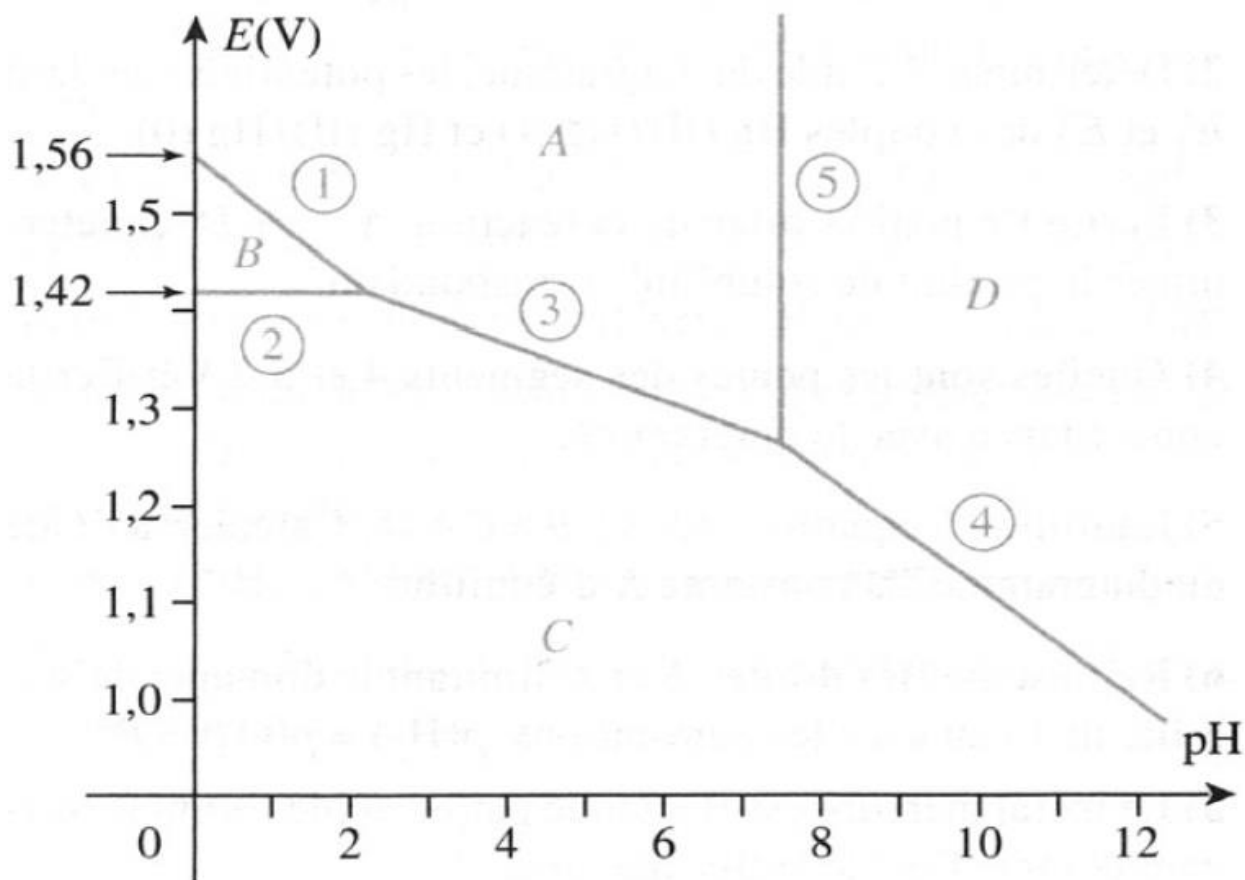
En 1775, Claude-Louis Berthollet chercha à reproduire artificiellement ce que faisait la nature. Dans le village de Javel (aujourd'hui quartier de Paris) il utilisa l'eau de chlore pour ses propriétés blanchissantes. Les directeurs de la Manufacture décidèrent de dissoudre le chlore dans une solution de potasse afin de stabiliser le caractère oxydant du chlore. Ils avaient créé la "liqueur de Javel", qui devint ensuite l'Eau de Javel.

La manufacture disparut entre 1885 et 1889, remplacée par les aciéries de France et les entrepôts et magasins généraux de Paris, lesquels cédèrent la place aux usines Citroën en 1915.

Un des premiers débouchés industriels de l'eau de Javel fut les usines textiles de Valenciennes.



Voici le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore :



Voici quelques faits concernant les propriétés de l'eau de Javel et l'eau de chlore :

- A 25 °C, le dichlore est peu soluble dans l'eau : sa solubilité est d'environ 0,1 mol.L⁻¹ .
- Lors de la dissolution du dichlore, la dispersion des molécules de dichlore n'est pas le seul phénomène observé. Les espèces détectées en solution sont des molécules de dichlore solvatées, de l'acide hypochloreux de formule ClOH, des ions H⁺(aq) et des ions chlorure Cl⁻.
- La solution aqueuse ainsi obtenue, appelée communément « **eau de chlore** », possède un caractère fortement oxydant, mais n'est pas thermodynamiquement stable (elle est cependant *métastable*, car sa décomposition par l'eau est lente).
- Si l'on se place en milieu basique (pH > 8) l'acide hypochloreux est majoritairement sous forme d'ion hypochlorite ClO⁻. On obtient alors de l'**eau de Javel** (le pH de l'eau de Javel est de l'ordre de 12).
- L'eau de Javel ne doit surtout pas être mélangée aux acides : cela provoquerait un violent dégagement gazeux, le gaz en question étant toxique.
- L'eau de Javel doit être conservée en emballage opaque et au frais, car les ions hypochlorite sont dégradés par les UV solaires et la chaleur.

1. A partir des informations précédentes, indiquer les espèces chimiques correspondant à chaque zone du diagramme potentiel-pH du chlore.
2. Indiquer le nombre d'oxydation du chlore pour chacune des espèces.
3. Interpréter les différentes observations précédentes à partir du diagramme.
4. Ecrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir l'eau de Javel à partir du dichlore gazeux.
5. Proposer une explication des propriétés blanchissantes de l'eau de chlore et l'eau de Javel.
6. Expliquer en quoi l'eau de Javel est plus stable que l'eau de chlore.

Exercice 6 : dismutation de l'eau oxygénée

Utilisée dans la désinfection des lentilles de contact, l'eau oxygénée doit être éliminée avant de repositionner les lentilles sur les yeux. On utilise pour cela, une mousse de platine qui catalyse la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

1. Calculer le potentiel standard du couple H₂O₂/H₂O.
2. En déduire que l'eau oxygénée se décompose spontanément et écrire l'équation correspondante. Ce phénomène est appelé dismutation.

Données : E°(O₂(g)/H₂O₂) = 0,69 V et E°(O₂(g)/H₂O) = 1,23 V.