

Thermodynamique de l'oxydoréduction

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

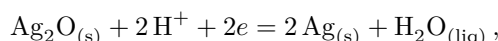


- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Prédiction de réactions.

- 1 La frontière en question est une frontière redox. L'équation de frontière s'obtient par la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log C_{\text{Ag}^+} = 0,74 \text{ V}.$$

- 2 Il s'agit à nouveau d'une frontière redox. La demi-équation associée s'écrit



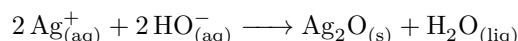
d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) + 0,03 \log[\text{H}^+]^2 \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) - 0,06\text{pH}.$$

La frontière entre Ag_2O et Ag a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$.

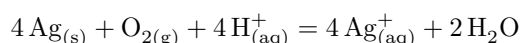
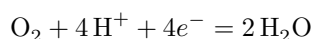
Remarquons que l'équation de la frontière ne dépend pas de la concentration de tracé.

- 3 Supposons le potentiel redox constant au cours de l'opération. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de Ag^+ . Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de Ag_2O dans le fond du bécher. L'équation de réaction associée s'écrit

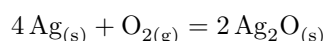
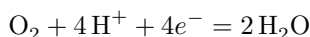
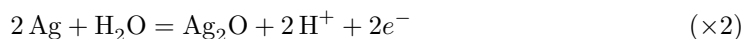


L'équation bilan est écrite avec HO^- d'une part car c'est très probablement l'espèce utilisée pour augmenter le pH, d'autre part car la frontière se trouve à $\text{pH} = 7,3$, c'est-à-dire en milieu légèrement basique.

- 4 L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, **l'argent est donc stable dans l'eau pure**. En revanche, la droite relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ d'équation $1,23 - 0,06\text{pH}$ (en volt) est toujours au dessus du domaine de stabilité de Ag : **l'argent n'est donc pas stable dans l'air**, où il s'oxyde par réaction avec O_2 . En milieu acide, la réaction forme des ions Ag^+ selon la réaction





En milieu basique, la réaction forme de l'oxyde d'argent Ag_2O selon la réaction



Rappel de méthode : Pour écrire une équation bilan d'oxydoréduction en milieu basique, le plus simple consiste à procéder exactement comme en milieu acide, c'est-à-dire d'équilibrer les demi-équations avec H^+ , puis ensuite si nécessaire de « neutraliser » les H^+ qui resteraient dans l'équation bilan en ajoutant un même nombre de HO^- de part et d'autre de l'équation afin de simplifier les H^+ selon la réaction $H^+ + HO^- \longrightarrow H_2O$... mais cette dernière étape n'est pas nécessaire ici.

Exercice 2 : Diagramme E-pH du plomb

CCP PC 2014 |  2 |  2

- ▷ Attribution des domaines ;
- ▷ Équation de frontière ;
- ▷ Prédiction de réactions.

1 Commençons par classer les différentes espèces en fonction du nombre d'oxydation du plomb.

▷ NO = 0 : $Pb_{(s)}$;

▷ NO = +II : $PbO_{(s)}$, Pb^{2+} , $HPbO_2^-(aq)$;

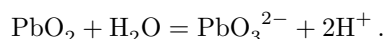
▷ NO = +IV : $PbO_2_{(s)}$, PbO_3^{2-} ;

▷ le cas de $Pb_3O_4_{(s)}$ est particulier, puisque l'application naïve des règles de calcul donne un nombre d'oxydation égal à $8/3$, ce qui n'est pas possible : comme il y a trois atomes de plomb dans la molécule, on en déduit que deux d'entre eux sont au NO +III et le troisième au NO +II.

Classons maintenant les espèces de chaque NO par basicité croissante. Pour le NO +II, on peut écrire les équilibres acido-basiques



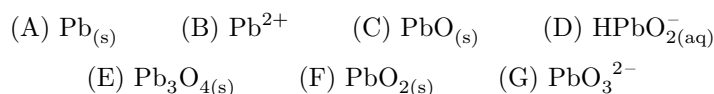
Pb^{2+} est donc à même de « libérer » deux protons, et il est donc plus acide que PbO , lui-même plus acide que $HPbO_2^-(aq)$. En ce qui concerne le NO +IV, on a cette fois



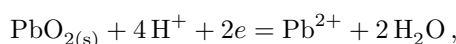
On en déduit le diagramme de situation suivant, où $Pb_3O_4_{(s)}$ n'est pas représenté :

NO = +IV	PbO_2 PbO_3^{2-}
NO = +II	Pb^{2+} PbO $HPbO_2^-(aq)$
NO = 0	Pb

Comment placer $Pb_3O_4_{(s)}$? Comme certains atomes sont au NO +II, on s'attend à ce que son domaine de stabilité ait une partie commune avec la bande du NO +II, et comme le dernier atome est au NO +III il est plutôt sur le haut de cette bande. En outre, comme les NO extrêmes 0 et IV sont nécessairement stables à tout pH, le domaine de stabilité de $Pb_3O_4_{(s)}$ se trouve dans un domaine de pH pour lequel quatre domaines sont empilés (NO 0, II, III et IV). On en déduit finalement l'identification suivante :



2 Il s'agit d'une frontière redox. La demi-équation du couple s'écrit



ce qui donne comme loi de Nernst

$$E = E_{PbO_2/Pb^{2+}}^\circ + 0,03 \log \frac{[H^+]^4}{c} \quad \text{soit} \quad E_{fr/V} = E_{PbO_2/Pb^{2+}}^\circ + 0,12 - 0,12 \text{ pH} .$$

La pente de la frontière est donc de $-0,12$ V.

3 Le domaine d'existence de PbO est le domaine (C). À la frontière avec le domaine de prédominance de Pb^{2+} , on a

$$[Pb^{2+}]_{fr} [HO^-]_{fr}^2 = K_{s1} \quad \text{et} \quad [Pb^{2+}]_{fr} = c$$

car le « premier grain » de solide est formé mais pratiquement aucun ion n'a été consommé. Cela donne

$$c \frac{K_e^2}{[H^+]_{fr}^2} = K_{s1} \quad \text{soit} \quad [H^+]_{fr}^2 = c \frac{K_e^2}{K_{s1}} . \quad \text{donc} \quad 2 \log[H^+] = \log c + 2 \log K_e - \log K_{s1}$$

et finalement

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (-\log c + 2 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1}) = 8,75.$$

De même, à la frontière de prédominance avec le domaine de HPbO_2^- (aq),

$$[\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} [\text{H}^+]_{\text{fr}} = K_{s2} \quad \text{et} \quad [\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} = c$$

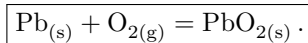
d'où

$$[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \frac{K_{s2}}{c} \quad \text{donc} \quad \log[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \log K_{s2} - \log c \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH}_{\text{fr}} = \text{p}K_{s2} + \log c = 11.}$$

4 Le domaine de stabilité du dioxygène est le domaine au dessus de la deuxième droite pointillée. À pH 7, l'espèce stable du plomb ayant un domaine commun avec O_2 est PbO_2 . Les demi-équations redox à considérer sont donc

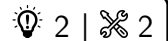


ce qui donne finalement en sommant



Le dioxygène étant de toute façon en large excès, il faut absolument considérer l'espèce du plomb stable en sa présence, et pas une espèce intermédiaire.

Exercice 3 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation



- ▷ Diagrammes de stabilité ;
- ▷ Loi de Nernst.

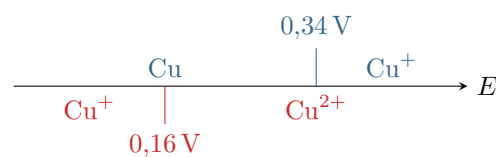
1 Couple Cu^+/Cu : $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$ donc

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Cu}^+] \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_1^\circ - 0,18 = 0,34 \text{ V}.$$

Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ donc

$$E = E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_2^\circ + 0,06 \log 1 = 0,16 \text{ V}.$$

On en déduit les diagrammes de prédominance :



On observe que Cu^+ possède deux domaines disjoints : il est donc instable.

2 L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit $\text{CuI} = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$. Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion I^- , et s'écrivent



3 Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{1}$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens!), la concentration $[\text{I}^-]$ peut être reliée au produit de solubilité,

$$[\text{Cu}^+][\text{I}^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{I}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel en solution. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \text{p}K_s = -0,14 \text{ V}.$$

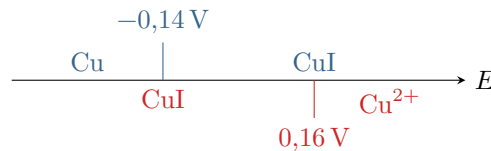
De même,

$$E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,059 \log ([\text{Cu}^{2+}] [\text{I}^-]) = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}] K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 \text{p}K_s = 0,82 \text{ V}.$$

4 Traçons les diagrammes de prédominance pour les couples impliquant le précipité, en considérant un potentiel frontière égal au potentiel standard pour le couple n'impliquant que les solides.



Les deux domaines de stabilité du cuivre au NO + I, ceux du précipité, sont maintenant superposés. Le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

Exercice 4 : Oxydoréduction de l'azote

écrit PT 2020 | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓞ



- ▷ Acido-basicité ;
- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Préviation de réactions.

Extrait du rapport du jury : « La deuxième partie consistait à établir le diagramme potentiel-pH de l'azote en solution aqueuse. La notion d'acide fort et son implication pour les valeurs de $\text{p}K_a$ est peu connue des candidats. Les écritures des équations d'oxydo-réduction sont globalement maîtrisées. Beaucoup de candidats ont bien identifié la réaction de dismutation. Si la réaction d'oxydation du cuivre par les ions nitrates est assez bien traitée, peu de candidats ont réussi à calculer la quantité de matière des produits de la réaction et à identifier le gaz dégagé. »

Cet exercice comptait pour 20 % du barème.

11 La réaction de dissolution de l'acide nitrique s'écrit



Sa constante d'équilibre est par définition la constante d'acidité,

$$\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_3]} = K_a.$$

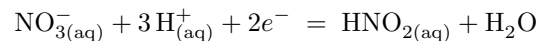
Cette relation peut se réécrire

$$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

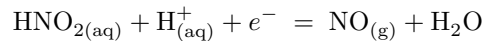
Le diagramme est tracé pour des pH positifs, et comme $\text{p}K_a = -1,37$, on a toujours $[\text{NO}_3^-] > [\text{HNO}_3]$. Le domaine de prédominance de HNO_3 n'apparaît donc pas sur le diagramme.

Une réponse nettement moins détaillée mais qui me semblerait acceptable serait de dire que, puisque $pK_a < 0$, alors l'acide nitrique est un acide fort qui est totalement dissocié dans l'eau. Il n'existe donc aucune molécule de HNO_3 dans la solution.

12 Couple $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$:



Couple HNO_2/NO :



13 Avec les valeurs données de potentiels standard et la règle du gamma, voir figure 1, on constate que HNO_2 n'est pas stable. Il y a une **réaction de dismutation** :

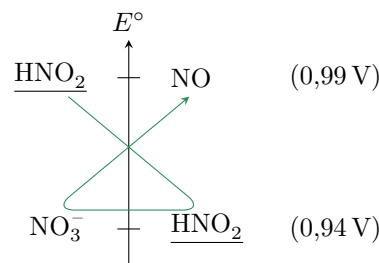
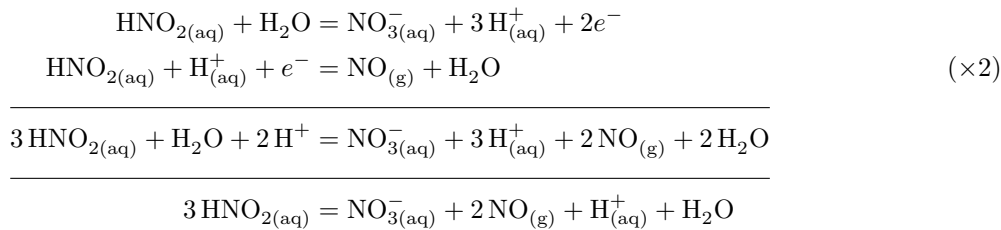
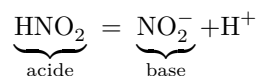


Figure 1 – Stabilité de HNO_2 .

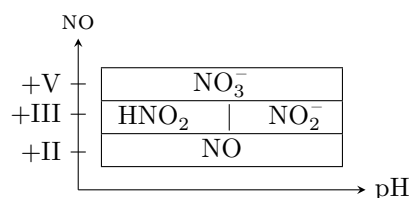
14 • **Classement redox** : déterminons le NO de l'azote,

- ▷ NO_3^- : $\text{NO} + 3 \times (-2) = -1$ soit $\text{NO} = +\text{V}$;
- ▷ HNO_2 : $\text{NO} + 1 + 2 \times (-2) = 0$ soit $\text{NO} = +\text{III}$;
- ▷ NO_2^- : $\text{NO} + 2 \times (-2) = -1$ soit $\text{NO} = +\text{III}$;
- ▷ NO : $\text{NO} - 2 = 0$ soit $\text{NO} = +\text{II}$.

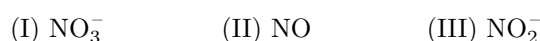
• **Classement acido-basique** : au NO +III, on constate que HNO_2 est plus acide que NO_2^- :



• **Tableau récapitulatif** :



15 En comparant l'empilement des domaines dans le pré-diagramme et sur le diagramme muet, on en déduit :



16 La frontière sépare les domaines de stabilité de NO_3^- et NO_2^- , c'est donc ce couple qu'il faut prendre en compte.

▷ Demi-équation : $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$;

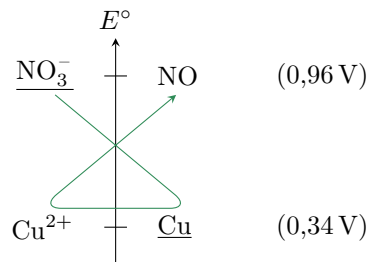
▷ Loi de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-]}$$

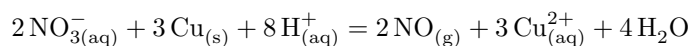
▷ Équation de frontière : on prend bien sûr $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$ sur la frontière, soit

$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) + 0,06 \log[\text{H}^+] \quad \text{soit} \quad \boxed{E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) - 0,06 \text{ pH} .}$$

17 Comme expliqué question 11, la solution d'acide nitrique concentré est très acide car il est totalement dissocié. D'après le diagramme potentiel-pH, le couple redox à considérer à bas pH est NO_3^-/NO . On constate que la réaction du nitrate avec le cuivre est quantitative :



L'équation de la réaction est



La quantité de matière initiale de cuivre vaut

$$n_{\text{Cu}}^I = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{12,7}{63,5} \quad \text{soit} \quad \boxed{n_{\text{Cu}}^I = 0,2 \text{ mol} ,}$$

et celle d'ions nitrate est égale à celle de H^+ et vaut

$$\boxed{n_{\text{NO}_3^-}^I = n_{\text{H}^+}^I = cV = 0,6 \text{ mol} .}$$

Si le cuivre était limitant, on aurait

$$n_{\text{Cu}}^I - 3\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{Cu}}^I}{3} = 0,067 \text{ mol}$$

alors que s'il s'agissait de H^+ , on aurait

$$n_{\text{H}^+}^I - 8\xi_{\text{max}} = 0 \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{H}^+}^I}{8} = 0,075 \text{ mol} .$$

On en déduit que **le cuivre est limitant**.

18 Les quantités de matière en fin de réaction valent donc

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu}}^F &= 0 \\ n_{\text{NO}_3^-}^F &= 0,600 - 2 \times 0,067 \simeq 0,47 \text{ mol} \\ n_{\text{H}^+}^F &= 0,600 - 8 \times 0,067 \simeq 0,067 \text{ mol} \\ n_{\text{NO}}^F &= 2 \times 0,067 = 0,13 \text{ mol} \\ n_{\text{Cu}^{2+}}^F &= 3 \times 0,067 = 0,20 \text{ mol} \end{aligned}$$

19 Le gaz formé est l'oxyde d'azote **NO**. En utilisant le volume molaire, on a

$$\boxed{V = n_{\text{NO}}^F V_m = 2,9 \text{ L} .}$$



20 À partir de la demi-équation, on constate que chaque mol de cuivre consommée met en jeu l'échange de 2 mol d'électrons. On en déduit que la quantité de matière d'électrons échangés au cours de la transformation vaut

$$n_{\text{éch}} = 2n_{\text{Cu}}^I = 0,4 \text{ mol}$$

ce qui correspond à une charge

$$Q = n_{\text{éch}} F \simeq 4 \cdot 10^4 \text{ C.}$$

Exercice 5 : L'eau de Javel

CCP MP 2016 |  3 |  2



- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Préviation de réactions ;
- ▷ Oxydoréduction en milieu basique.

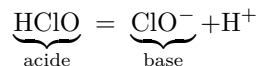
Extrait du rapport officiel : Le jury déplore un problème récurrent d'écriture des demi-équations électroniques et de l'équation d'une réaction d'oxydoréduction.

- 1 - L'attribution des domaines est globalement bien réussie par une grande majorité de candidats.
- 2 - L'exploitation du diagramme potentiel-pH fourni n'a pas été réalisée afin de préciser le mode de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore Cl_2 et de sa dismutation en milieu basique.
- 3 - Question très mal traitée alors qu'elle n'engageait que des concepts élémentaires de la chimie (masse volumique, quantité de matière et concentration molaire volumique).
- 4 - Question très peu traitée en raison d'une mauvaise exploitation du diagramme potentiel-pH (présence de domaines disjoints non exploités). De plus, lorsque des équations de réaction sont proposées, ces dernières contiennent encore des électrons, ce qui n'est pas acceptable pour un concours de ce niveau.
- 5 - Rarement traitée car les équations précédentes n'ont pas été établies. Quelques candidats calculent des constantes d'équilibre à partir de demi-équations électroniques ...

1 Classement redox :

$$\text{NO}(\text{HClO}) = +\text{I} \quad \text{NO}(\text{ClO}^-) = +\text{I} \quad \text{NO}(\text{Cl}_2) = 0 \quad \text{NO}(\text{Cl}^-) = -\text{I}.$$

Classement acido-basique pour le NO +I :



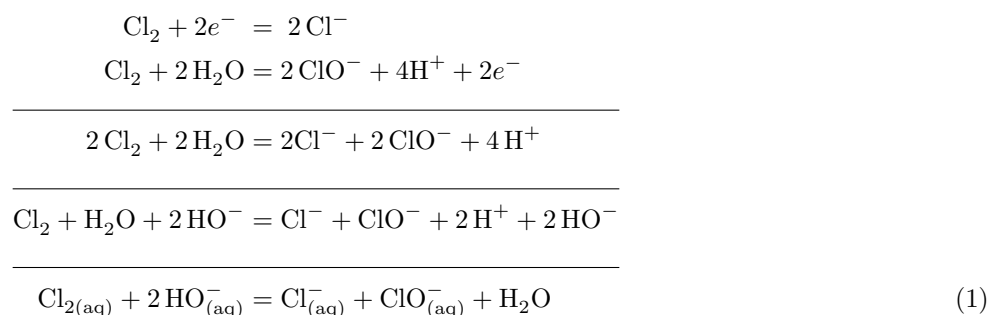
Pré-diagramme :

NO = +I	HClO ClO ⁻
NO = 0	Cl ₂
NO = -I	Cl ⁻

Conclusion :



2 On constate sur le diagramme que le dichlore se dismute pour $\text{pH} > 4,5$. En faisant barboter du dichlore (qui est un gaz) dans une solution de soude, donc en milieu fortement basique (le document indique que le pH est de l'ordre de 12), cette dismutation est possible. Pour écrire l'équation bilan correctement, il faut tenir compte du fait que le milieu est fortement basique. Les couples à considérer sont donc Cl_2/Cl^- et ClO^-/Cl_2 . On en déduit l'équation bilan,



Rappel : Pour écrire des équations bilan d'oxydoréduction en milieu basique, le plus simple est de tout faire comme d'habitude en utilisant des H^+ , puis une fois l'équation bilan établie de les « neutraliser » en ajoutant un même nombre de HO^- de part et d'autre de l'équation bilan de sorte qu'ils simplifient les H^+ selon la réaction $H^+ + HO^- \longrightarrow H_2O$.

La précision « pour une mole de Cl_2 » (courante mais pas très explicite) signifie que le dichlore doit être écrit avec un nombre stoechiométrique égal à 1 ... mais ne renseigne pas du tout sur les quantités de matière!!!

3 Compte tenu de l'équation bilan (1), la quantité de matière de dichlore libérable par la solution est égale à la quantité de matière qu'elle contient en ClO^- et en Cl^- . La quantité de matière associée au pourcentage de chlore actif p vaut

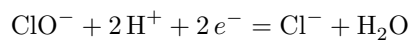
$$n = \frac{p \times 100 \text{ g}}{2 M_{Cl}}$$

Or les 100 g de solution occupent un volume $V = \frac{100 \text{ g}}{\rho}$, d'où

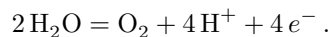
$$[Cl^-] = [ClO^-] = \frac{n}{V} = \frac{p\rho}{2M_{Cl}}$$

Numériquement, $[ClO^-]_1 = 0,38 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[ClO^-]_2 = 1,55 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

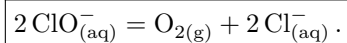
4 On constate sur le diagramme figure ?? que les ions ClO^- sont incompatibles avec l'eau. L'équation bilan de la réaction, qui forme du dioxygène, s'écrit en milieu basique avec le couple ClO^-/Cl^- , qui a pour demi-équation



L'autre couple à considérer est O_2/H_2O , dont la demi-équation s'écrit

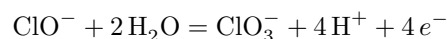


On en déduit l'équation bilan (2),

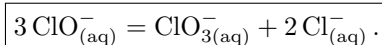


Même si le milieu est toujours basique, pas besoin d'ajouter des HO^- car il n'y a pas de H^+ dans l'équation finale.

Par ailleurs, le diagramme figure ?? montre que les ions ClO^- sont instables car incompatibles avec eux-mêmes. La réaction (3) est donc la dismutation de ClO^- . Outre le couple ClO^-/Cl^- , considérons le couple ClO_3^-/ClO^- , de demi-équation



On en déduit l'équation de la réaction (3),



5 Ces deux réactions mettent en jeu l'échange de quatre électrons. On en déduit alors leurs constantes d'équilibre,

$$K_2^\circ = 10^{\frac{4[E^\circ(ClO^-/Cl^-) - E^\circ(O_2/H_2O)]}{0,06}} = 10^{33}$$

et

$$K_3^\circ = 10^{\frac{4[E^\circ(ClO^-/Cl^-) - E^\circ(ClO_3^-/ClO^-)]}{0,06}} = 10^{27}$$