

TD C4

Thermochimie des réactions d'oxydoréduction

A. Électrode de cuivre _____ ●○○

Une électrode de cuivre plonge dans une solution de sel de cuivre qui contient des ions Cu^{2+} à la concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Exprimer le potentiel de l'électrode et calculer sa valeur à 298 K, sachant que $\Delta_f G^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 66,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. Électrode au calomel saturé (ECS) _____ ●○○

L'électrode au calomel saturé est construite avec le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(\ell)}$ ($E^\circ = 0,28 \text{ V}$) en présence d'ions Cl^- (solution de KCl saturée, dont $\text{p}K_s = -1,2$).

1. Écrire la demi-équation et exprimer le potentiel de l'électrode.
2. Calculer le potentiel en présence de KCl saturé. Pourquoi cette électrode est-elle une électrode de référence?

C. Calcul de potentiel à partir d'autres potentiels _____ ●○○

On donne les potentiels standard à 298 K :

Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Fe^{2+}/Fe	$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$
E° en V	0,77	-0,44	1,19	1,43

1. Déterminer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe .
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{ClO}_4^-/\text{HClO}$

D. Calcul de constantes d'équilibre à partir de E° _____ ●○○

On donne les potentiels standard des couples :

Couple	Ag^+/Ag	Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	NO_3^-/NO	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
E° en V	0,80	-0,44	0,77	0,96	1,51

Calculer les constantes d'équilibre des réactions suivantes, et conclure.

1. le métal argent avec l'acide nitrique
2. l'ion permanganate avec le métal fer.

E. Dosage des ions Fe^{2+} par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ CCP TSI 2013 • • •

On donne ci-contre (figure 1) le diagramme $E - \text{pH}$ du fer (traits pleins) auquel on a superposé une partie de celui du chrome (traits pointillés) limité aux espèces $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{CrO}_3(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ et $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ (diagrammes établis en considérant que la concentration totale en espèces dissoutes est égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et pour une température de 298 K) :

On donne les potentiels standard :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}.$$

1. Pour le diagramme $E - \text{pH}$ du chrome, indiquer, en justifiant, les espèces auxquelles correspondent les domaines A, B, C et D.
2. A partir du diagramme $E - \text{pH}$ du fer, retrouver la valeur du potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe .
3. Retrouver, de même, la valeur du produit de solubilité de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.
4. Grâce aux diagrammes $E - \text{pH}$, justifier que la réaction de dosage soit thermodynamiquement possible.

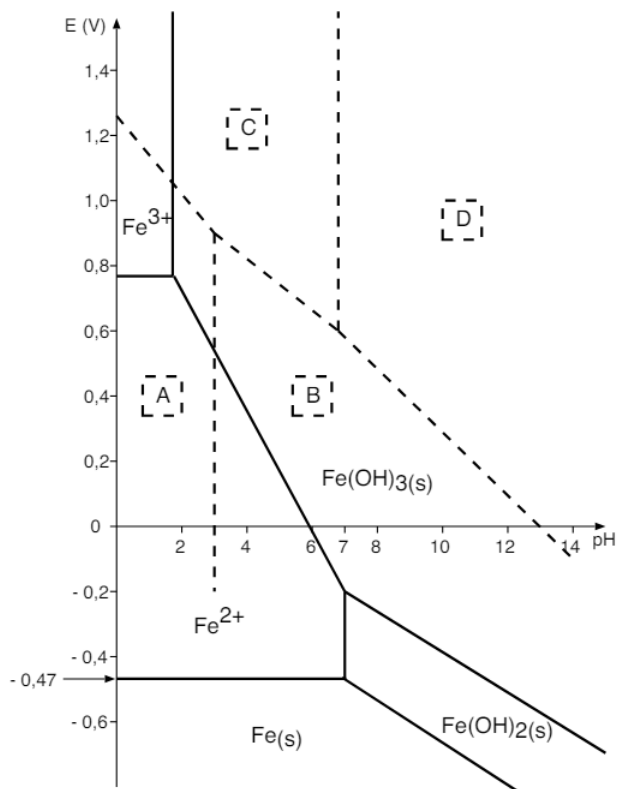


FIGURE 1 – Diagrammes $E - \text{pH}$ du Fer et du Chrome

F. Mélange de produits ménagers CCP TSI 2012 • • •

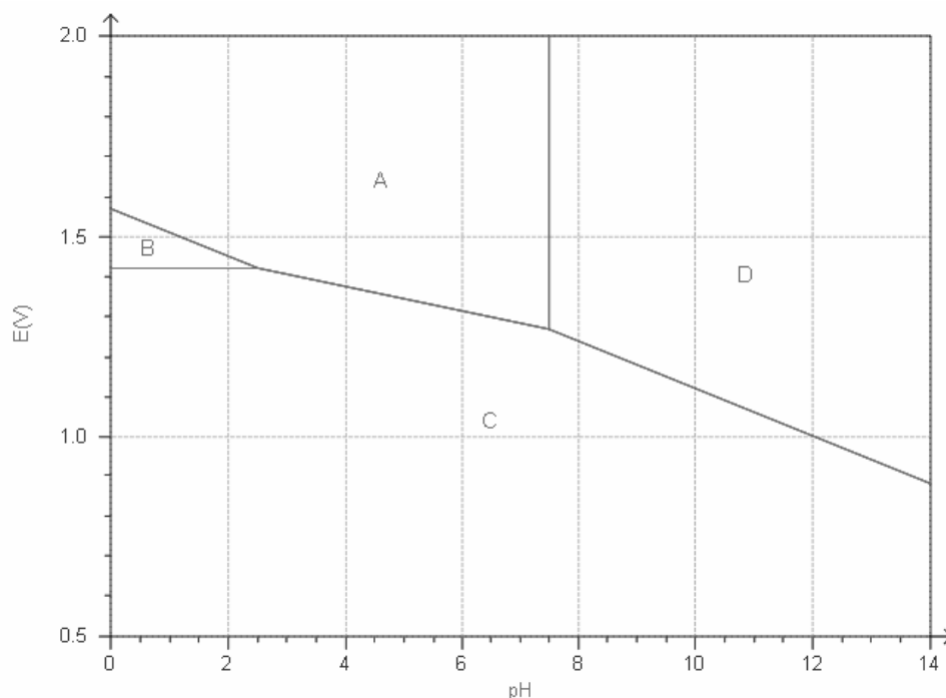
1. Étude du mélange

On dit souvent qu'il ne faut pas mélanger les produits ménagers, c'est en particulier le cas de l'eau de javel avec tout produit à base d'acide. Essayons de comprendre pourquoi. Le gaz dichlore est un gaz toxique irritant, pouvant entraîner des problèmes pulmonaires graves en cas d'inhalation. Une solution aqueuse de dichlore $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ peut libérer du dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ gazeux.

L'eau de javel est une solution aqueuse comportant du chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) et de l'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) en quantité équimolaire.

On donne, sur la figure 2, le diagramme $E - \text{pH}$ simplifié de l'élément chlore pour les espèces chimiques $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et pour une concentration de travail $C_T = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément chlore.

1. Indiquer les espèces chimiques auxquelles correspondent les domaines notés A, C et D. Le domaine B correspond à l'espèce $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$.
2. A l'aide du diagramme $E - \text{pH}$, retrouver la valeur du pK_a du couple acido-basique $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et tracer le diagramme de prédominance de ce couple. Quelle est l'espèce prédominante en milieu acide ?
3. En utilisant le diagramme $E - \text{pH}$, prévoir l'évolution d'un mélange contenant les espèces A et C lors du passage en milieu très acide ($\text{pH} < 2,5$).
4. En s'aidant des deux demi-équations électroniques relatives aux couples A/B et B/C, écrire l'équation de la réaction entre les espèces A et C en milieu très acide.

FIGURE 2 – Diagramme $E - pH$ du Chlore

5. Comment appelle-t-on la réaction mise en jeu entre les espèces A et C ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
6. Lorsque $Cl_{2(aq)}$ se forme au sein de la solution, un équilibre s'établit alors avec $Cl_{2(g)}$ qui se dégage de la solution. Conclure quant à la consigne de sécurité figurant sur les flacons d'eau de javel de ne pas mélanger un acide et de l'eau de javel.

2. Mise à profit de l'étude précédente pour le dosage d'une eau de Dakin

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de javel à 1,5 degré chlorométrique et d'une petite quantité de permanganate de potassium ; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux.

On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité. On rappelle la définition de la teneur en chlore actif : masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution.

Protocole expérimental en 3 étapes

— Dilution de la solution mère au 1/5.

La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1 .

— Réduction des ions $ClO_{(aq)}^-$.

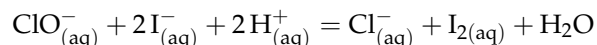
Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre, $V_1 = 20,0$ mL de solution S_1 , $V_2 = 10$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les ions iodure $I_{(aq)}^-$ sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $I_{2(aq)}$ est observée.

— Dosage du diiode formé. Le diiode $I_{2(aq)}$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C_3 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque la solution

devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_3 = 5,5$ mL.

On cherche à comprendre ce protocole et à déterminer la composition de l'eau de Dakin fournie.

7. A l'aide des données, écrire l'équation de réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
8. Déterminer alors la quantité de matière de $I_{2(aq)}$ formé à la fin de la 2ème étape.
9. Le diiode $I_{2(aq)}$ formé à la 2ème étape est issu de la réaction suivante, considérée comme totale :



A l'aide des diagrammes $E - pH$ de l'élément iode et de l'élément chlore superposés (figure 3, justifier l'existence de cette réaction.

10. En déduire la quantité de matière d'ions ClO^- présents dans la solution S_1 , puis la concentration C'_{com} de la solution commerciale en ions ClO^- .

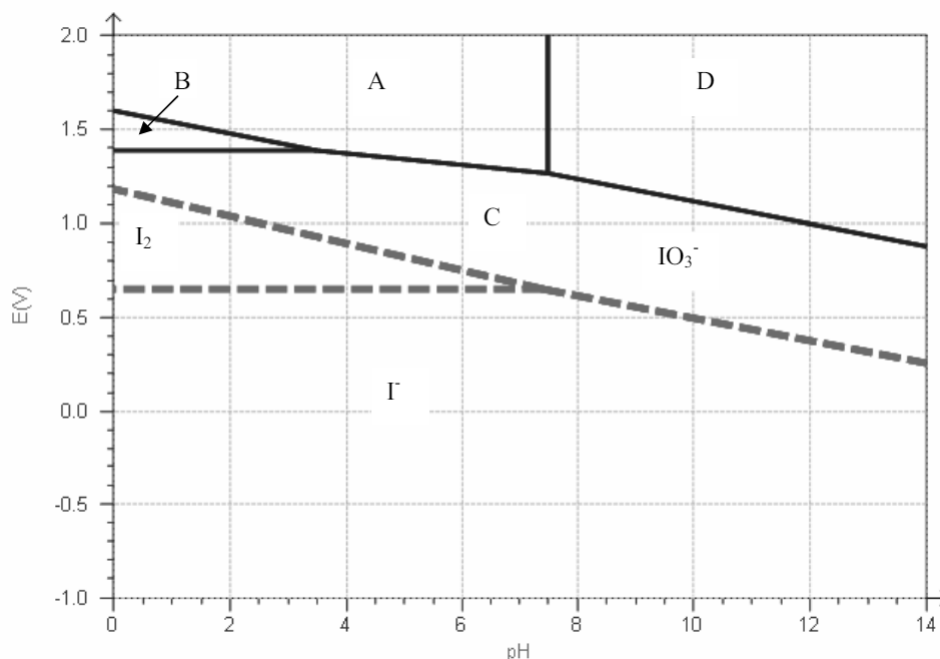
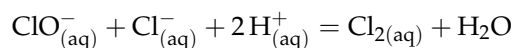


FIGURE 3 – Diagrammes $E - pH$ superposés du Chlore et de l'Iode

La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale :



11. Quelle quantité de matière en $Cl_{2(aq)}$ obtient-on par réaction de 100 mL de la solution commerciale avec une solution acide (en excès) ?
12. En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin.
13. Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabricant.