Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 4

Rappels sur les réactions d'oxydo-réduction – TD

Exercice 1 : Médiamutation du mercure

Le mercure Hg est couramment rencontré sous la forme d'un métal liquide, mais il existe également en solution aqueuse sous la forme d'ion mercureux $Hg_{2(aq)}^{2+}$ et d'ion mercurique $Hg_{(aq)}^{2+}$.

On donne les potentiels standards : $E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}79\,V$ et $E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = 0{,}91\,V$, et on considère l'approximation $\frac{RT}{F}\ln(10) \approx 0{,}060\,V$ à 25°C.

1. Précisez le nombre d'oxydation de chaque forme du mercure.

2. Justifier que l'ion mercureux peut être formé par une réaction de médiamutation.

3. Écrire l'équation de cette réaction de médiamutation.

Exercice 2 : Pile avec électrodes de première espèce

On étudie une pile constituée des deux demi-piles suivantes reliées par un pont salin :

- une lame de zinc $Zn_{(s)}$ immergée dans un volume $V_0 = 1\,L$ d'une solution de nitrate de zinc $\left(Zn_{(aq)}^{2+} + 2\,NO_{3(aq)}^-\right)$ à la concentration $C_0 = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$;
- une lame d'argent $Ag_{(s)}$ immergée dans un volume $V_0 = 1\,L$ d'une solution de nitrate d'argent $\left(Ag_{(aq)}^+ + NO_{3(aq)}^-\right)$ à la concentration $C_0 = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$.

On donne :

- les potentiels standards : $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80\,V$ et $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\,V$;
- la constante de Faraday : $F = 96\,500\,C\cdot mol^{-1}$.

1. Donner les demi-équations aux électrodes, puis l'équation-bilan de la pile.

2. Schématiser la pile, puis préciser la polarité des électrodes ainsi que celle qui est la cathode et celle qui est l'anode.

3. Calculer la tension à vide de la pile à l'instant initial.

4. Calculer les concentrations en ions $Zn_{(aq)}^{2+}$ et $Ag_{(aq)}^+$ à l'état final lorsque la pile ne débite plus.

5. Quelle est la charge électrique totale qui a été débitée par la pile ?

Exercice 3 : Pile à combustible

On cherche à concevoir une pile permettant d'oxyder le méthanol $CH_3OH_{(aq)}$ en ion carboxylate $CO_{3(aq)}^{2-}$ à l'aide de peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$. On utilise pour cela deux électrodes de platine.

On donne :

- les masses molaires : $M_H = 1{,}0\,g\cdot mol^{-1}$, $M_C = 12{,}0\,g\cdot mol^{-1}$ et $M_O = 16{,}0\,g\cdot mol^{-1}$;
- les constantes fondamentales : $e = 1{,}6.10^{-19}\,C$, $N_A = 6{,}02.10^{23}\,mol^{-1}$ et $\frac{RT}{F}\ln(10) \approx 0{,}060\,V$;
- les potentiels standards : $E^\circ_{CO_3^{2-}/CH_3OH} = 0{,}18\,V$, $E^\circ_{H_2O_2/H_2O} = 1{,}78\,V$ et $E^\circ_{O_2/H_2O_2} = 0{,}68\,V$.

1. Écrire les deux demi-équations redox mises en jeu dans cette pile, puis exprimer les potentiels de Nernst correspondants.

2. Identifier laquelle des deux électrodes est l'anode, et laquelle est la cathode.

3. Écrire la réaction-bilan de la pile en milieu acide, et déterminer sa constante d'équilibre.

4. Écrire la réaction-bilan de la pile en milieu basique, et déterminer sa constante d'équilibre.

5. Est-il préférable de réaliser la pile en milieu acide ou basique pour favoriser l'oxydation du méthanol ?
6. Calculer la masse de méthanol oxydée pendant une heure sous un courant de 1 A avec cette pile, en considérant que le peroxyde d'hydrogène est en excès.

Exercice 4 : Protection par étamage

Un étamage est une opération de traitement de surface qui consiste à déposer une couche d'étain sur une pièce métallique afin de la protéger de la corrosion. Elle est le plus souvent réalisée par électrolyse : un générateur électrique impose un courant permettant de réaliser la réaction d'oxydo-réduction voulue.

On souhaite recouvrir d'étain une pièce de cuivre qui joue le rôle de la cathode, en utilisant une anode qui est en fer. Ces deux électrodes sont plongées dans une solution acide contenant des ions $Sn^{2+}_{(aq)}$ à la concentration $C_0 = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au cours de l'électrolyse, on observe un dégagement gazeux au niveau de l'anode, et on montre que le gaz produit permet de raviver une flamme.

On donne :

- les potentiels standards à 25°C : $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,\text{V}$, $E^\circ_{H^+/H_2} = 0{,}00\,\text{V}$ et $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}13\,\text{V}$;
- la constante de Faraday : $F = 96\,500\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- la masse molaire de l'étain : $M_{Sn} = 118{,}7\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Établir la demi-équation électronique de la réaction qui a lieu à la cathode.
2. Établir la demi-équation électronique de la réaction qui a lieu à l'anode.
3. En déduire l'équation-bilan de cette réaction d'électrolyse.
4. Le sens de la réaction est-il cohérent avec les potentiels standards des couples mis en jeu ?

L'électrolyseur fournit un courant d'intensité $I = 5{,}5\,\text{A}$ pendant une durée $\tau = 10\,\text{min}$.
5. Calculer la masse d'étain m_{Sn} qui recouvre la pièce de cuivre à la fin de l'électrolyse.
6. En supposant la réaction totale, calculer le volume minimum V_{min} de la solution d'ions $Sn^{2+}_{(aq)}$ à utiliser pour réaliser cet électrolyse.

Exercice 5 : Détermination de la formule d'un laiton

Un laiton est un alliage de zinc et de cuivre dont la formule peut s'écrire Zn_xCu_y, avec $x + y = 1$. Pour déterminer sa composition, on l'oxyde avec une solution d'acide nitrique HNO_3 selon une réaction quantitative afin d'obtenir les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ et $Cu^{2+}_{(aq)}$ en solution.

On rappelle les masses molaires : $M_{Zn} = 65{,}4\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{Cu} = 63{,}5\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
1. Écrire les demi-équations électroniques pour les couples $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ et $NO^-_{3(aq)}/NO_{(aq)}$.
2. En déduire l'équation-bilan de l'oxydation d'un laiton de formule Zn_xCu_y.
3. Donner l'expression de la masse molaire du laiton en fonction de M_{Zn}, M_{Cu} et x.

On réalise l'oxydation d'une masse $m = 1{,}548\,\text{g}$ de laiton avec de l'acide nitrique en excès dans un volume $V = 500\,\text{mL}$ de solution. Pour déterminer la concentration en ions $Cu^{2+}_{(aq)}$, on réalise une mesure de l'absorbance de la solution, et on obtient $A_0 = 0{,}486$. Une droite d'étalonnage a été réalisée précédemment dans les mêmes conditions, elle relie l'absorbance A d'une solution de $Cu^{2+}_{(aq)}$ à sa concentration par la formule :

$$A = 15{,}67 \times \left[Cu^{2+}\right]$$

où $\left[Cu^{2+}\right]$ s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
4. Déterminer la quantité de matière de cuivre contenue dans cette masse de laiton.
5. En déduire la valeur de x, puis la formule du laiton.

Exercice 6 : Équilibre du bromure d'argent

On souhaite étudier la solubilité du bromure d'argent $AgBr_{(s)}$ dans différentes solutions à 25°C.

On donne pour une température de 25°C :

- $pK_s = 12{,}3$ pour $AgBr_{(s)}$;
- $E_1^\circ = 1{,}71\,V$ pour le couple $Ce^{4+}_{(aq)}/Ce^{3+}_{(aq)}$;
- $E_2^\circ = 1{,}09\,V$ pour le couple $Br_{2(aq)}/Br^-_{(aq)}$.

1. Déterminer la solubilité du bromure d'argent dans l'eau pure.

2. Déterminer la solubilité du bromure d'argent dans une solution contenant des ions bromure $Br^-_{(aq)}$ à la concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$.

3. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu entre les ions cérium $Ce^{4+}_{(aq)}$ et les ions bromure $Br^-_{(aq)}$.

4. Déterminer la solubilité du bromure d'argent dans une solution contenant des ions cérium $Ce^{4+}_{(aq)}$ à la concentration $C_0 = 1{,}0.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$ (on pourra utiliser un solveur numérique pour la résolution).