

TD Chimie n°11 : Transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

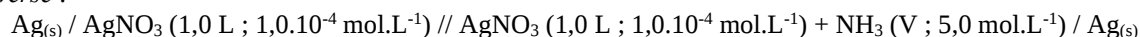
Exercice 1 : Calcul d'un potentiel standard – Influence de la précipitation et de la complexation

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0 = 0,77 \text{ V}$ $\beta(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = \beta_1 = 1,0 \cdot 10^{31}$ $\beta(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = \beta_2 = 1,0 \cdot 10^{24}$

1. Calculer le potentiel standard E^0_{cx} du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en fonction de E^0 , β_1 et β_2 .
2. Le potentiel standard du couple I_2/I^- est $E^0 = 0,62 \text{ V}$. Déterminer si les ions iodure peuvent être oxydés par le fer (III), en l'absence ou en présence d'ions cyanure.

Exercice 2 : Pile et complexation

L'ammoniac donne avec les ions Ag^+ un complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ selon la réaction quantitative $\text{Ag}^+ + n \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ de constante thermodynamique K^0 . Afin de déterminer n et K^0 , on utilise une pile de concentration dont on donne la fem en fonction du volume V d'ammoniac versé :



$V \text{ (mL)}$	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
$fem \text{ (mV)}$	180	216	237	252	273	287	300

1. Quelle est la polarité de la pile ? Préciser les réactions à chaque électrode et le bilan.
2. Déterminer n et K^0 .

Exercice 3 : Pile et précipitation

Données : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Dans un bécher (noté 1), on verse 100 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent. Cette électrode constitue le pôle positif de la pile.

Dans un second bécher (noté 2), on verse 100 cm^3 d'une solution de chlorure de cobalt ($\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) de concentration molaire $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$). On mesure alors une force électromotrice, notée $\square E$, aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : $\Delta E = 1,05 \text{ V}$ à une température de 25°C .

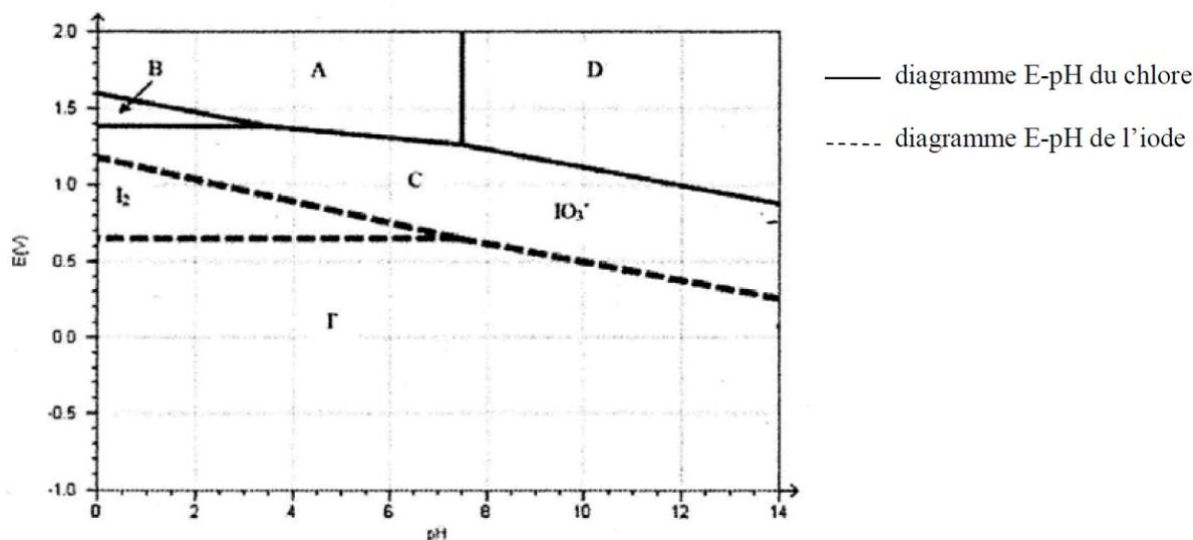
1. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite.
2. A partir de la donnée sur la force électromotrice de la pile, déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(\text{s})}$.

On ajoute dans le bécher 2, contenant des ions Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(\text{s})}$. L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ précipite. On mesure alors la force électromotrice de la pile ainsi constituée et on obtient une valeur $\Delta E' = 1,18 \text{ V}$. Par ailleurs, le pH mesuré vaut 8,9.

3. Déterminer la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

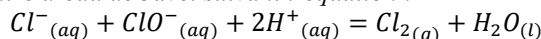
Exercice 4 : Dosage d'une eau de Javel

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode sont respectivement $HClO_{(aq)}$ (acide hypochloreux), $Cl^-_{(aq)}$ (ion chlorure), $ClO^-_{(aq)}$ (ion hypochlorite), $Cl_{2(g)}$ (dichlore) et $I_{2(aq)}$ (diiode), $IO_3^-_{(aq)}$ (ion iodate), $I^-_{(aq)}$ (ion iodure). Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute égale à $C^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La pression partielle de tous les gaz est prise égale à $P_{\text{tracé}} = P^0 = 1,0 \text{ bar}$.



1. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.
2. Déterminer la pente de la portion de droite séparant les domaines A et B.
3. En exploitant le diagramme E-pH du chlore, déterminer la valeur numérique du potentiel standard du couple ($Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$).
4. En exploitant le diagramme E-pH du chlore, déterminer la valeur numérique du pKa du couple ($HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$). Justifier votre démarche.
5. On acidifie une solution aqueuse de dichlore jusqu'à un pH égal à 6,0. Donner le nom de la transformation observée à partir d'un certain pH que l'on précisera. Donner l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire d'ions chlorure, $Cl^-_{(aq)}$, et d'ions hypochlorite, $ClO^-_{(aq)}$. L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à $0^\circ C$ sous $1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel.

Principe du dosage :

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue. On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ et iodure $I^-_{(aq)}$, est ensuite dosé par des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Rappels :

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole du dosage :

- **Étape 1** : on dilue d'un facteur 10 la solution commerciale. On prélève ensuite un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution diluée S_0 .
- **Étape 2** : on ajoute $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)}$, $I^-_{(aq)}$) à la concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en excès.
- **Étape 3** : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.
- **Étape 4** : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

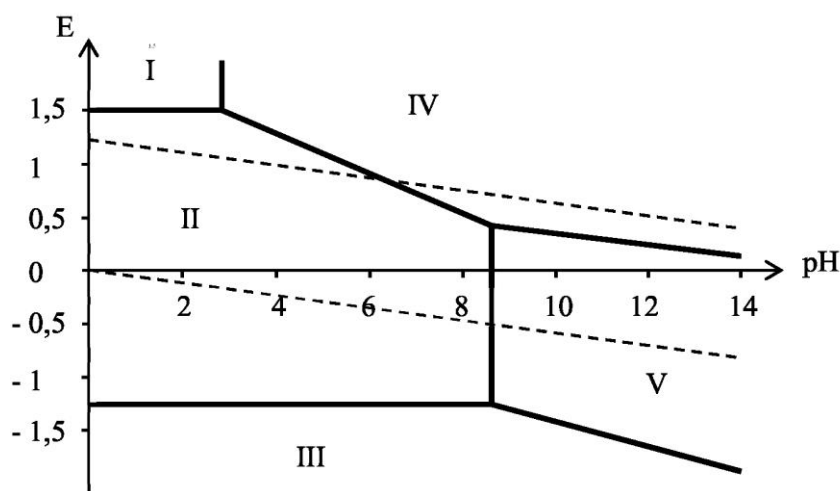
- **Étape 5 :** on dose alors la solution par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+_{(aq)}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration connue $C_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.
- 6. Exploiter les diagrammes potentiel – pH pour identifier la transformation se produisant lors de l'étape 2. Discuter du caractère favorable ou défavorable thermodynamiquement de cette transformation. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2.
- 7. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte la transformation d'oxydo-réduction associée ? Dans la suite, on considèrera les transformations décrivant les étapes 2 et 3 comme quasi-totales.
- 8. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de la solution aqueuse d'iodure de potassium ?
- 9. a. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu par ajout de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium.
b. Rappeler le lien existant entre l'enthalpie libre standard associée à une demi-équation d'oxydo-réduction et le potentiel standard du couple concerné. Etablir alors l'expression de la constante d'équilibre de l'équation de la réaction. Réalisez l'application numérique à 25°C. Conclure.
- 10. Exprimer la concentration C_0 d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale en fonction de V_0 , V_{eq} et C_2 . Réaliser l'application numérique.
- 11. En déduire le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée de 36° lue sur l'étiquette.

Exercice 5 : Dosage du dioxygène dissous

L'eau contient en permanence du dioxygène dissous ; ce dernier y est consommé à la fois par les systèmes chimiques et biologiques qui s'y trouvent. Le dosage du dioxygène dissous dans une eau donnée permet de déterminer sa qualité : une concentration en dioxygène trop faible est en effet signe de pollution.

I. Diagramme potentiel-pH du manganèse :

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (figure 1). On s'intéresse aux espèces suivantes : Mn(s) , $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$, Mn^{2+} , $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ et Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.



Les frontières verticales sont respectivement à pH = 2,8 et à pH = 8,6.

- 1) Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à V.
- 2) D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du pK_s de Mn(OH)_2 et du potentiel standard $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)})$.
- 3) a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux.

De quel gaz s'agit-il ?

b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique (pH $\sim$ 11), on n'observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.

II. Dosage du dioxygène dissous : Méthode de Winkler

1^{ère} étape : On place, dans un grand cristalliseur, destiné à récupérer l'excès de produits introduits, un erlenmeyer de 250 mL rempli à ras bord de l'eau à analyser. On introduit également un barreau magnétique. On ajoute 1,0 g de soude (ou hydroxyde de sodium) NaOH et 1,4 g de chlorure de manganèse solide $MnCl_{2(s)}$. On bouche alors rapidement l'erlenmeyer en veillant à ne pas y emprisonner d'air, et on agite le mélange pendant 30 minutes environ.

4) Écrire l'équation traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} , provenant du chlorure de manganèse, et des ions hydroxyde HO^- , provenant de la soude, en hydroxyde de manganèse (II).
Le produit de solubilité correspondant vaut $K_S = 2 \cdot 10^{-13}$.

5) Montrer que les ions hydroxyde sont en excès par rapport aux ions manganèse (II) et calculer le pH de début de précipitation en supposant une concentration initiale en ions manganèse de $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2^{ème} étape : Le dioxygène présent dans l'eau oxyde alors $Mn(OH)_{2(s)}$ en $Mn(OH)_{3(s)}$ selon la réaction quantitative d'équation, notée (1) : $4Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_{3(s)}$ (1). Ceci se traduit par l'apparition d'un précipité brun dans l'erlenmeyer.

6) Justifier, par l'analyse du diagramme potentiel-pH :

- l'utilisation de la soude pour oxyder le manganèse au degré d'oxydation (II) par le dioxygène.
- la forme prise par le manganèse au degré d'oxydation (III).

7) Le but de la manipulation étant le dosage (indirect) du dioxygène dissous, quel composé, de $Mn(OH)_{2(s)}$ et de $O_{2(aq)}$, doit être en excès ?

On supposera cette condition réalisée pour le dosage de l'exercice.

3^{ème} étape : On ouvre alors l'erlenmeyer, et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique concentré.

En vous aidant du diagramme potentiel-pH :

8) Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le Mn(II) et le Mn(III) ?

9) Au pH où se trouve à présent la solution, le dioxygène dissous peut-il encore oxyder le manganèse au degré d'oxydation (II) ? Est-il alors nécessaire de reboucher l'erlenmeyer après cet ajout ?

4^{ème} étape : On ajoute alors 3 g de iodure de potassium $KI(s)$.

10) Écrire l'équation, notée (4), traduisant la réaction d'oxydoréduction se produisant entre les ions iodure I^- et les ions manganèse (III), Mn^{3+} . Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle quantitative ?

5^{ème} étape : On pipette alors exactement $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon. Soit V_e le volume à l'équivalence.

11) Écrire l'équation, notée (5), traduisant cette réaction de dosage. À quoi sert l'empois d'amidon ajouté ?

12) En utilisant les équations redox écrites, déterminer la relation entre la concentration initiale en oxygène dissous dans cette eau, $[O_{2(aq)}]$, le volume équivalent V_e , le volume pipeté V_0 et la concentration en thiosulfate de sodium C .

13) On obtient un volume équivalent $V_e = 11,0 \text{ mL}$. Déterminer la concentration en dioxygène dissous dans cette eau. Qualifier l'eau dosée d'après le tableau présenté ci-après.

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Industrie alimentaire, abreuvement des animaux, pisciculture, baignade.	Irrigation	Navigation, refroidissement.
O ₂ dissous en mg.L ⁻¹	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3

14) En considérant les équations redox écrites, trouver la relation bilan entre O₂ et I⁻. Quel est donc le rôle des ions Mn³⁺ ?

Données :

Masses molaires (en g.mol⁻¹) :

NaOH : 40 MnCl₂ : 126 O₂ : 32

Couples redox :

Mn³⁺ / Mn²⁺ I₂ / I⁻ S₄O₆²⁻ / S₂O₃²⁻

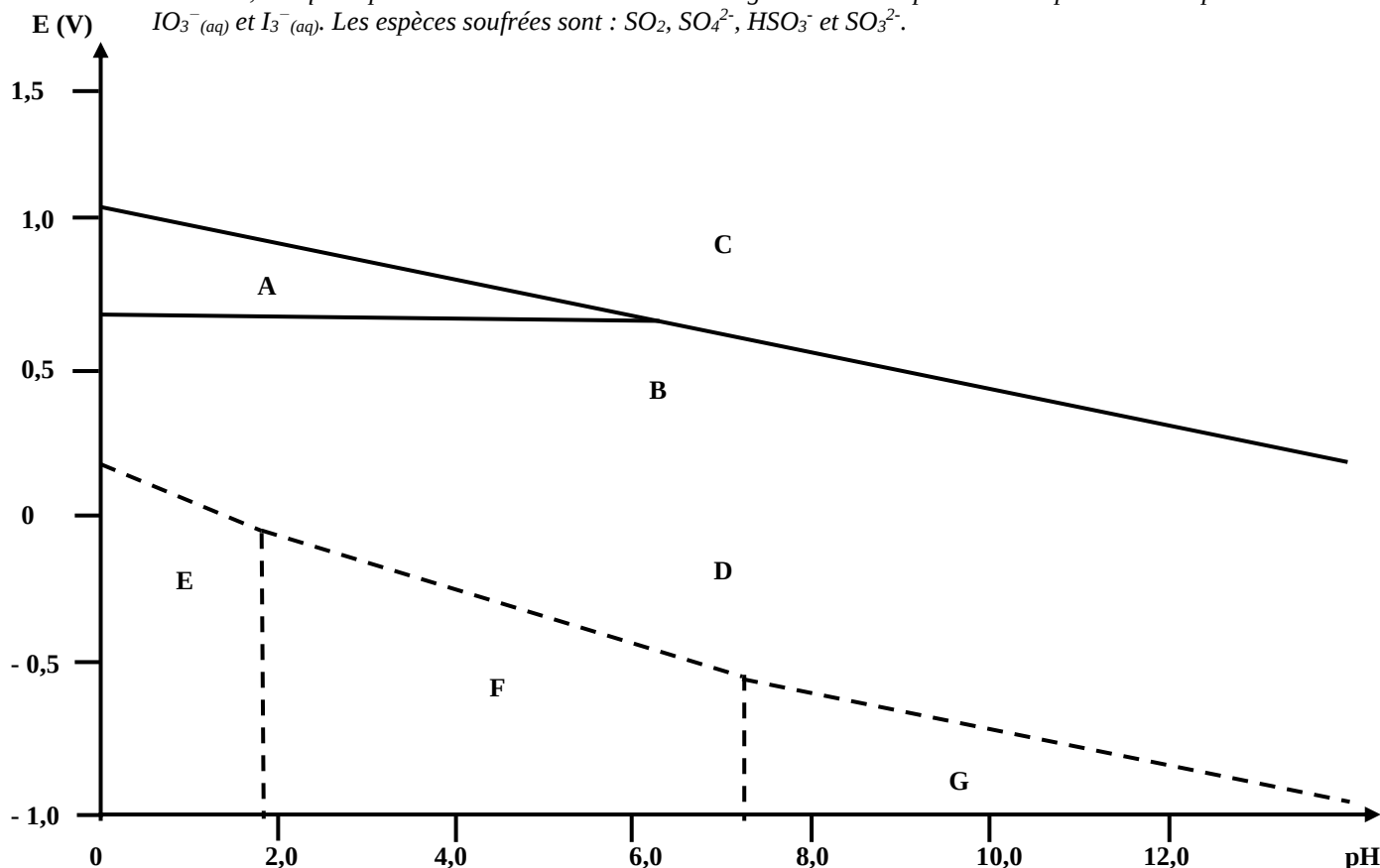
Potentiels standards d'oxydoréduction :

Mn³⁺ / Mn²⁺ : E₁⁰ = 1,51 V

I₂ / I⁻ : E₂⁰ = 1,23 V

Exercice 6 : Diagramme E-pH de l'iode et du soufre

Le diagramme ci-dessous représente les diagrammes E – pH simplifiés de l'iode (en traits pleins) et du soufre (en pointillés). Ces diagrammes correspondent à une concentration molaire de trace $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; on supposera qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, chaque espèce a une concentration molaire égale à c. Les espèces iodées prises en compte sont les ions I⁻(aq), IO₃⁻(aq) et I₃⁻(aq). Les espèces soufrées sont : SO₂, SO₄²⁻, HSO₃⁻ et SO₃²⁻.



1. Etude du diagramme E-pH de l'iode

- Attribuer, en justifiant, chacun des domaines (A, B et C) du diagramme à l'une des espèces iodées (I⁻, I₃⁻ et IO₃⁻). On admettra qu'un nombre d'oxydation peut ne pas être entier.
- Quelle espèce subit une réaction de dismutation ? Au-delà de quel pH ? Donner l'équation-bilan de cette réaction de dismutation.

- c) A partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple I_3^- / I^- .
- d) Déterminer la pente des 3 droites constituant ce diagramme.

2. Etude du diagramme E-pH du soufre

- a) Attribuer chacun des domaines (D, E, F et G) du diagramme à l'une des espèces sulfurées (SO_2 , SO_4^{2-} , HSO_3^- et SO_3^{2-}). Justifier.
- b) Donner les valeurs, en justifiant, des pKa des couples $SO_{2(aq)} / HSO_3^-(aq)$ et $HSO_3^-(aq) / SO_3^{2-}(aq)$.

3. Application

Dans quel domaine de pH l'oxydation du soufre (+IV) par les ions triiodure $I_3^-(aq)$ est-elle possible ? Écrire l'équation de cette réaction, selon le pH de travail.

Exercice 7 : Analyse d'un alliage aluminium-cuivre

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés. On s'intéresse ici à l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m_0 = 1,0$ g est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) à environ $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont versés sur l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur chaque frontière (figures 2 et 3). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

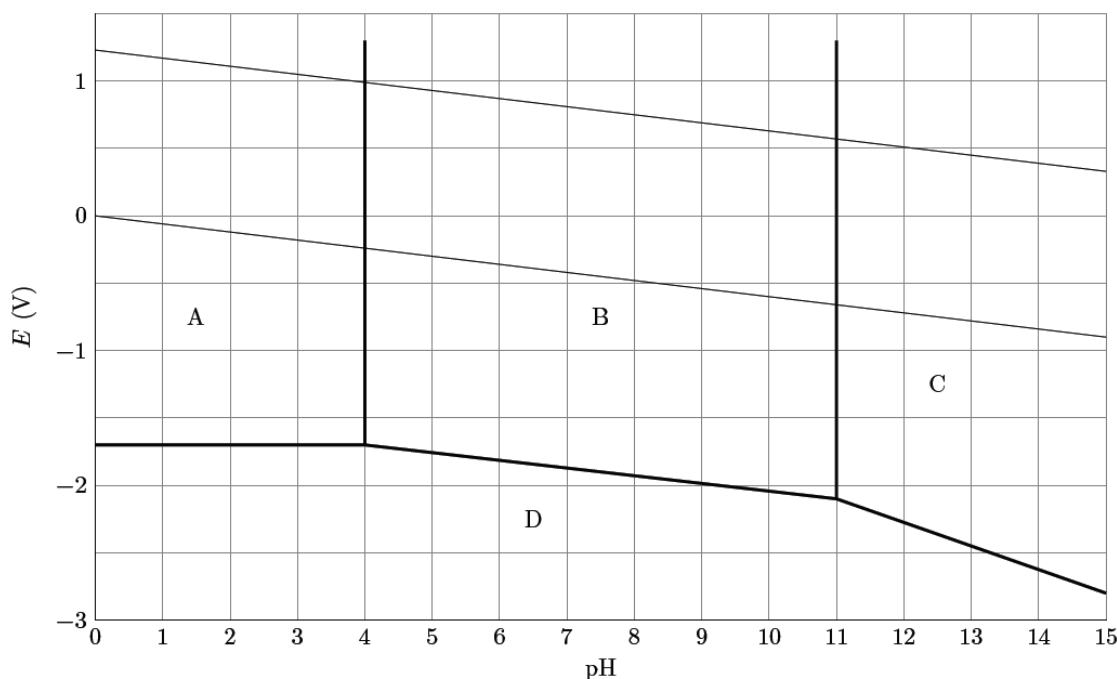


Figure 1 : Diagramme E-pH superposés de l'aluminium et de l'eau.

1. Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $Al_{(s)}$, $Al(OH)_4^-(aq)$, $Al^{3+}_{(aq)}$ et $Al(OH)_3_{(s)}$.

- Retrouver le pH d'apparition du solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans une solution contenant les ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir du graphique, déterminer la constante globale de formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}_{(\text{aq})}$.
- Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$.
- Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.

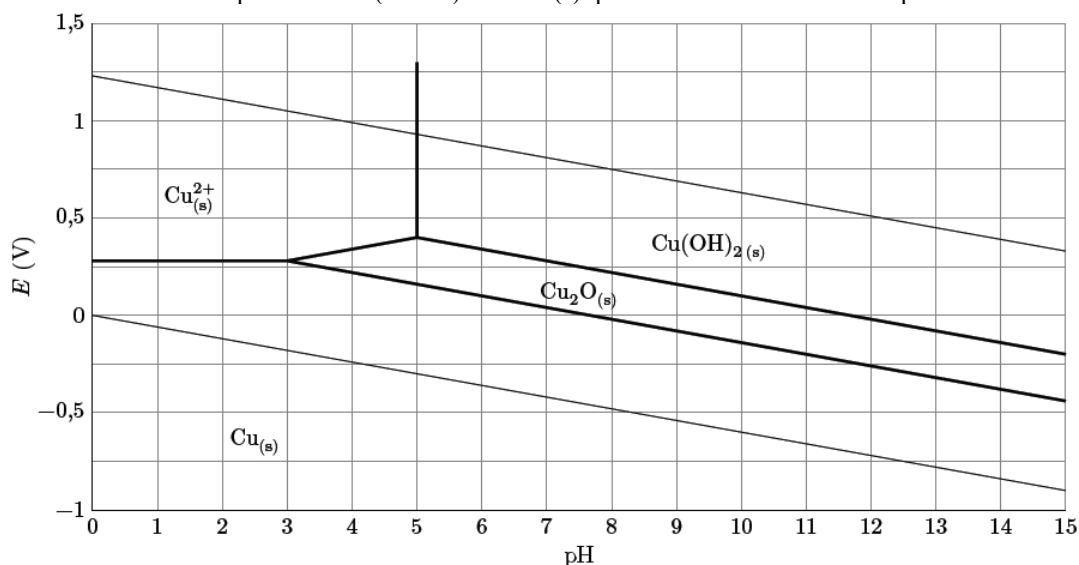


Figure 2 : Diagramme E-pH superposés du cuivre et de l'eau.

- Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?
- Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

Deuxième phase : Dissolution du cuivre

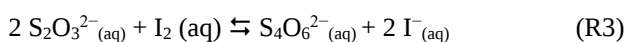
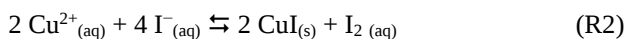
Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

- Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ en présence d'acide nitrique.

Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium ($\text{K}^{+}, \text{I}^{-}$), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 . Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^{+}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_1 = 12,5 \text{ mL}$.

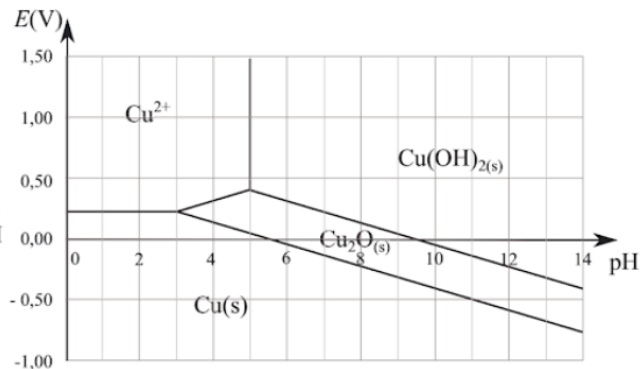
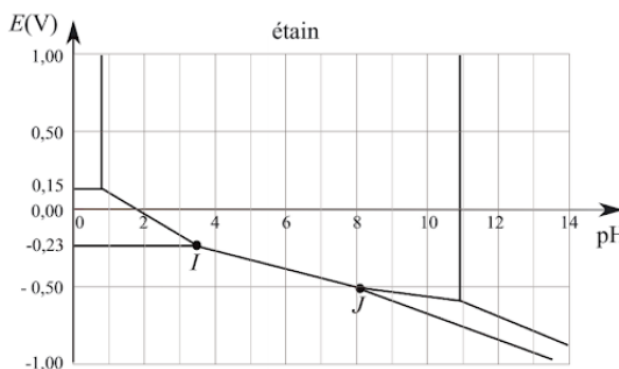
Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



- Justifier, par un calcul, le caractère total de la réaction (R3).
- Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.

Exercice 8 : Composition d'une cloche

Nous allons décrire une méthode pour déterminer la composition en étain du bronze (un alliage d'étain et de bronze) constituant une cloche, sachant que les grosses cloches sont fabriquées avec 21% en masse d'étain et les petites avec 24% ; cela confère à chacune une sonorité particulière. Les diagrammes potentiel-pH de l'étain et du cuivre sont donnés ci-dessous. Pour chaque diagramme, à la frontière, la concentration totale en espèce dissoute est prise égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



1. Compléter le diagramme potentiel-pH de l'étain sachant que les espèces à considérer sont les suivantes : Sn^{4+} , Sn^{2+} , $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{SnO}_{2(s)}$, HSnO_2^- et SnO_3^{2-} .
2. Déterminer les potentiels standards des couples $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.
3. Préciser la pente du segment II.
4. Que se passe-t-il aux points I et J si on augmente le pH ? Donnez les bilans des équations correspondantes.
5. Déterminer le produit de solubilité de K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
6. Décrire les comportements de l'étain et du cuivre dans l'eau.
7. Un échantillon de 1,00 mg d'une cloche en bronze est plongé dans 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On recueille 42 μL du gaz qui se dégage dans un petit ballon. Le gaz est en équilibre thermique et mécanique avec l'atmosphère (1,0 bar et 20°C). Que peut-on dire sur la taille de la cloche ?

Donnée : masse molaire de l'étain : $M = 119 \text{ g.mol}^{-1}$