

TD Chimie n°5 - Révisions d'oxydoréduction en solution aqueuse

1 Réaction d'oxydoréduction

On donne $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V$ et $E^0(H_2O/H_2) = 0 V$. Préciser quel est le meilleur oxydant et le meilleur réducteur en déterminant les nombres d'oxydations des éléments oxydés/réduits. En déduire la réaction d'oxydoréduction qui peut se produire spontanément dans les conditions standard (lorsque toutes les concentrations sont égales à $c^0 = 1 mol.L^{-1}$ et les pressions des gaz à $P = P^0 = 1 bar$).

2 Nombres d'oxydation

Déterminer le nombre d'oxydation des éléments de chacun des ions suivants : ClO^- , ClO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , PO_4^{3-}

Pour ClO^- et NO_2^- seulement, on fera le lien avec la configuration électronique des éléments et la formule de Lemis

3 Pile électrochimique zinc-argent

On considère la pile suivante : (1) $Ag|Ag^+(c)||Zn^{2+}(c')|Zn$ (2)
avec $c = 0,18 mol.L^{-1}$ et $c' = 0,30 mol.L^{-1}$, les deux compartiments ayant le même volume $V = 100 mL$.

1. Déterminer la polarité de la pile et l'équation de la réaction qui se produit lors du fonctionnement de la pile.
2. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.
3. En déduire la quantité d'électricité ayant traversé le circuit.
4. Si la pile débite un courant de 0,1 A, quelle est sa durée de fonctionnement ?

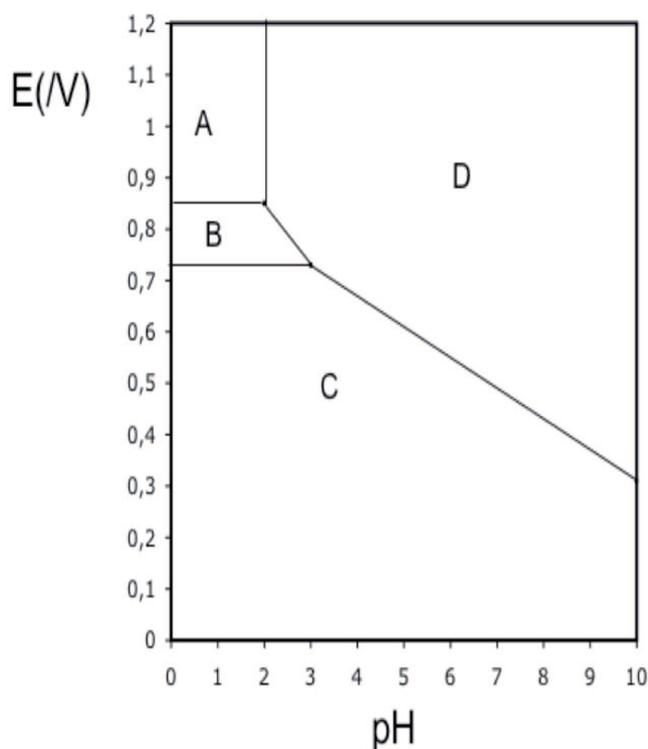
Données : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$; $E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 V$.

4 Le mercure (d'après Mines-MP-2010)

On donne $Z(\text{Hg}) = 80$.

- 1- Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?
- 2- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de mercure.
- 3- Quels sont les degrés d'oxydation stables du mercure ? Justifier.

Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en espèces dissoutes en solution de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont $\text{Hg}(l)$, $\text{HgO}(s)$, $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$.



les coordonnées (pH ; E) du point commun aux domaines A, B et D sont (2,00 ; 0,85) et celles du point commun à B, C et D sont (3,00 ; 0,73).

- 4- A quoi correspond chaque domaine ? Justifier.
- 5- Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standard des couples $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ à 25°C.
- 6- A quelle réaction correspond la frontière entre A et D ? Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 7- Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D.
- 8- Que se passe-t-il si on met en présence le mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte) ? Justifier. Citer un autre métal ayant le même comportement.

5 Résolution de problème - Composition d'un gong

Le gong désigne une variété d'instruments de musique de percussion en métal, originaires de l'Asie du Sud-Est. Sa sonorité est, entre autres, liée au matériau utilisé pour sa fabrication : le bronze, alliage de cuivre et d'étain. Cette sonorité dépend du pourcentage d'étain constituant le bronze.



Pour analyser le bronze d'un gong, on plonge un échantillon de 3,00 g d'un gong dans un demi-litre d'acide chlorhydrique de concentration décimolaire. Un gaz se dégage. Son volume est mesuré grâce à un tube à dégagement introduit dans une éprouvette graduée remplie d'eau. En fin d'expérience le volume de gaz dégagé est de 153 mL.

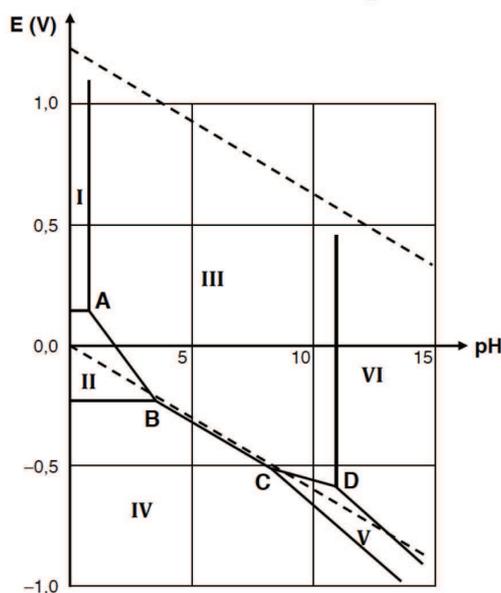
Quel est le pourcentage massique d'étain du bronze constituant le gong ?

Quelques diagrammes E-pH :

□ Diagramme E-pH de l'étain : Il fait intervenir les espèces $\text{SnO}_2(s)$, $\text{Sn}(s)$, $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Sn}^{4+}_{(aq)}$, $\text{SnO}_3^{2-}_{(aq)}$ et $\text{HSnO}_2^-_{(aq)}$.

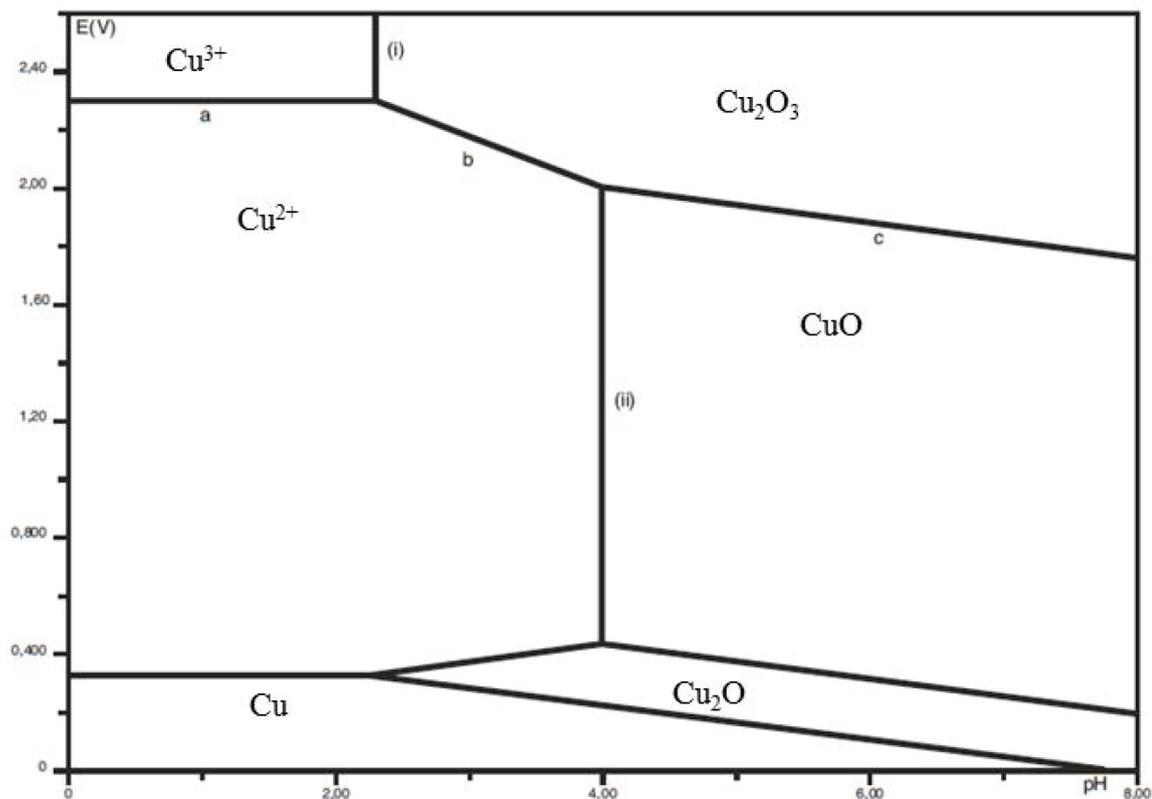
Espèce	$\text{Sn}(s)$	Sn^{2+}	HSnO_2^-	Sn^{4+}	SnO_2	SnO_3^{2-}
Domaine	IV	II	V	I	III	VI

Le tracé a été effectué à 25°C pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



On donne $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

□ Diagramme E-pH du cuivre : Il fait intervenir les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{CuO}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cu}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_3_{(s)}$.
Le tracé a été effectué à 25°C pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1 mol/L.



6 Méthode de Winkler - Dosage du dioxygène dissout dans une solution

La solubilité du dioxygène O_2 dans l'eau dépend de la valeur de la pression partielle de O_2 au-dessus de l'eau ainsi que de celle de la température. Le dioxygène dissout O_2 est en permanence consommé par les systèmes chimiques et biologiques. La concentration en dioxygène O_2 dissout est un indicateur de qualité de l'eau. Une eau ne peut servir en irrigation que si la concentration massique en dioxygène dissout est supérieure à $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.A – Diagramme E-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K pour une concentration molaire totale en espèces dissoutes de $c_T = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On ne considère que les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

On superpose le diagramme E-pH de l'eau en pointillé.

Q 8. Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.

Q 9. Calculer le pH de début d'apparition du précipité $Mn(OH)_{3(s)}$.

Q 10. Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$. En déduire les équations des droites $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}$ et $E_{H_2O_{(l)}/H_{2(g)}}$. On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.

Q 11. Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$.

Q 12. Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E_{Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}}^\circ$ du couple $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$.

Q 13. Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

II.B – Dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler

Le dosage s'effectue en 3 étapes.

II.B.1) Première étape

- Remplir une fiole jaugée de volume $V = 250 \text{ mL}$ de l'échantillon d'eau à analyser.
- Ajouter des pastilles de soude.
- Ajouter 2,00 g de chlorure de manganèse hydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$).
- Boucher la fiole sans emprisonner d'air et la maintenir sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète des réactifs.
- Agiter 30 minutes.
- Observer l'apparition d'un précipité brun.

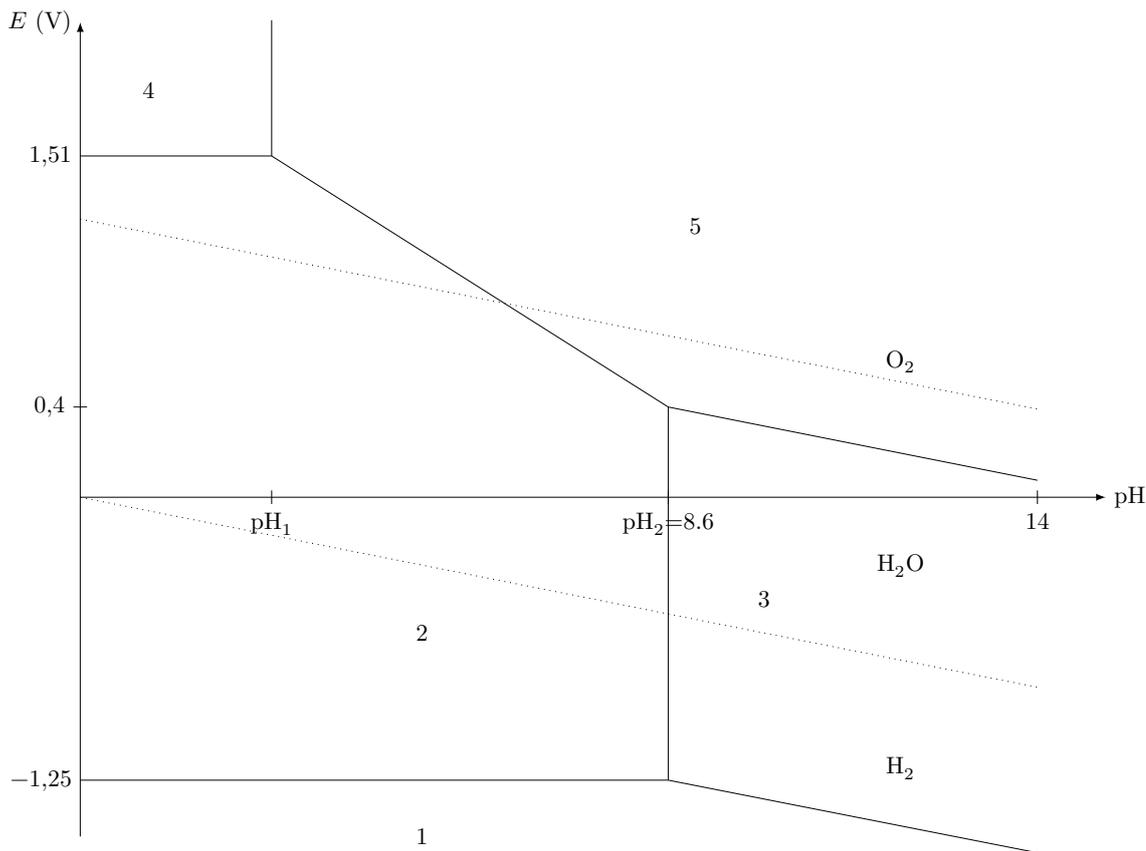


Figure 3

Q 14. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions manganèse II $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et les ions hydroxyde $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$.

Q 15. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre le composé obtenu et le dioxygène dissout $\text{O}_{2(\text{g})}$.

II.B.2) Deuxième étape

— Acidifier l'échantillon jusqu'à $\text{pH} = 1,5$ avec de l'acide chlorhydrique concentré HCl .

— Ajouter 3,0 g d'iodure de potassium KI .

— Observer la formation d'un précipité et l'apparition d'une solution limpide orangée.

Q 16. Écrire l'équation de réaction modélisant la dissolution du précipité de $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en milieu acide.

Q 17. Écrire l'équation de réaction modélisant la réaction d'oxydoréduction entre les ions $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ à $\text{pH} = 1,5$ pour former $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}$.

II.B.3) Troisième étape

— Prélever un volume $V_0 = 50$ mL de la solution obtenue.

— Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q 18. Écrire l'équation de réaction support du titrage entre les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2 pour former $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et I^- .

Q 19. On repère l'équivalence par un ajout de volume équivalent $V_{\text{eq}} = 5,0$ mL de thiosulfate de sodium. Montrer que la concentration molaire en dioxygène dissout C_{O_2} s'écrit

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C_1 V_{\text{eq}}}{4V_0}.$$

Q 20. En déduire la concentration massique c_{O_2} en dioxygène dissout dans l'échantillon. Conclure quant à son utilisation en irrigation.

II.C – Simulation de Monte-Carlo

On souhaite dans cette sous-partie évaluer grâce à la méthode de Monte-Carlo la valeur moyenne de la concentration massique c_{O_2} ainsi que l'écart-type associé.

Le tableau 1 précise les données correspondant à l'expérience réalisée.

Grandeurs	V_{eq}	V_0	C_1
Valeurs	5,00 mL	50,0 mL	$1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Incertitude-type	0,050 mL	0,020 mL	$1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Tableau 1

La figure 4 donne une partie du programme Python pour réaliser la simulation de Monte-Carlo.

```

1  # Importation des bibliothèques
2  import numpy as np
3  import numpy.random as rd
4  import matplotlib.pyplot as plt

5  # Entrée des données du problème
6  M02 = 32.0  #g/mol
7  Veq = 5.0   # en mL
8  u_Veq = 0.05 # en mL
9  V0 = 50.0  # en mL
10 u_V0 = 0.02 # en mL

11 # À compléter
12 # À compléter

13 # Simulation de N = 10000 Titrages par la méthode Monte-Carlo

14 N = 10000 # nombre de tirages à réaliser
15 Veq_sim = Veq + rd.normal(0,u_Veq, N) # simulation des valeurs de Veq
16 V0_sim = V0 + rd.normal(0,u_V0,N) # simulation des valeurs de V0
17 # Simulation sur C1 à compléter

18 cO2_sim = C1_sim*Veq_sim * M02 / (4 * V0_sim) # simulation des valeurs de cO2

19 # Représentation de l'histogramme
20 plt.hist(CO2_sim, bins='rice')
21 plt.show()

22 ## Analyse statistique des résultats de la simulation MC

23 cO2_moy = np.average(cO2_sim) # Calcul de la valeur moyenne de cO2_sim
24 u_cO2 = np.std(cO2_sim,ddof=1) # Ecart-type de cO2_sim
25 print(cO2_moy, '\n', u_cO2) #Afficher les valeurs de cO2_moy et u_cO2

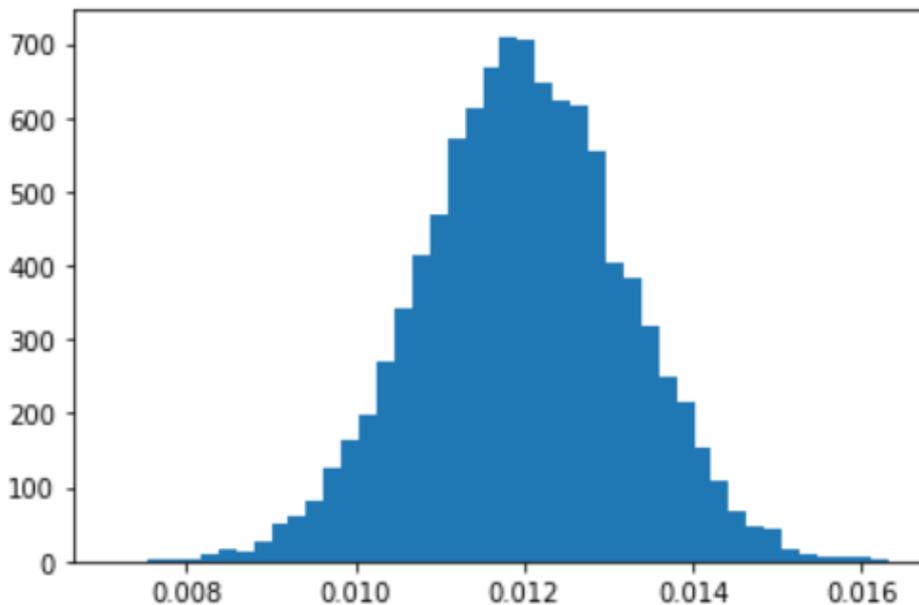
```

Figure 4

Q 21. Compléter les lignes 11, 12 (données manquantes) et 17 sur votre copie.

Le programme ainsi complété permet d'obtenir le résultat de la figure 5.

Q 22. Déduire de la simulation de Monte-Carlo une écriture du résultat pour la concentration massique en dioxygène dissout c_{O_2} .



0.011986168775442464
0.0012094679234147948

Figure 5

Données

Données en rapport avec l'eau

Masse volumique de l'eau

$$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Accélération de la pesanteur

$$g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$$

Données thermodynamiques à 298 K

Produit ionique de l'eau

$$K_e = 10^{-14}$$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse

$$K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 10^{-35,6}$$

Potentiel standard du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$E^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}} = 1,23 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$

$$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}} = 0,00 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$

$$E^\circ_{\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}} = 0,62 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

$$E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}} = 0,08 \text{ V}$$

Masses molaires

Oxygène

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tétrahydrate de chlorure de manganèse

$$M(\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}) = 198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Iodure de potassium

$$M(\text{KI}) = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$