

Correction du TD d'entraînement

I Stabilisation du cuivre I par précipitation

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre de n.o.(Cu) = I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

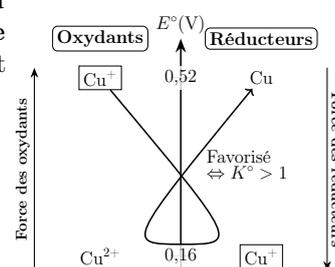
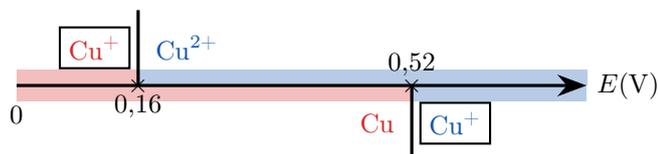
$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = E_1^\circ = 0,52 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$$

- 1) Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Réponse

On trace une échelle en potentiels limites, ici confondables avec les potentiels standard puisque les concentrations sont unitaires, et on voit que la **réaction prépondérante** est celle de la **dismutation** et qu'elle est **favorisée** (gamma sens direct) : Cu^+ est donc bien instable.

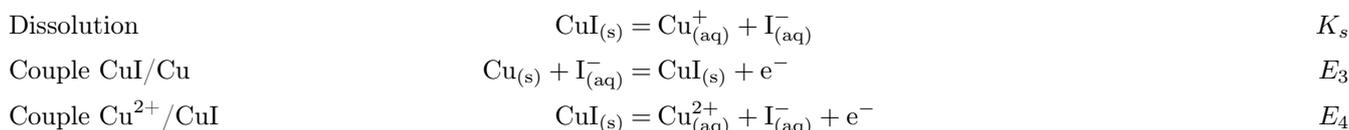
On trouve la même chose avec un diagramme de prédominance :



Les ions cuivre I forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

- 2) Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis les demi-équations rédox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.

Réponse



- 3) En déduire la relation de NERNST pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standard E_3° et E_4° , respectivement. Exprimer alors E_3° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_1° d'une part, puis E_4° en fonction de $\text{p}K_s$ et E_2° d'autre part. Calculer les valeurs numériques.

Réponse

On a
$$E_3 = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E_4 = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$$

Comme le précipité est présent (sinon les demi-équations n'existeraient pas), on est à l'équilibre du solide en solution saturée, soit

$$K_s = \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}} \quad (\text{S})$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{I}^-]}{c^\circ} = \frac{c^\circ K_s}{[\text{Cu}^+]} \quad (\text{I})$$

Unicité potentiel $\Rightarrow E_1 = E_3 \Leftrightarrow E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{c^\circ} = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{I}^-]}$

$$\Leftrightarrow E_3^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}} \quad \text{avec (S)}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{E_3^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{p}K_s} \Rightarrow \underline{E_3^\circ = -0,14 \text{ V}}$$

Également,

$$E_2 = E_4 \Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{c^{\circ 2}}$$

$$\Leftrightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_4^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_s}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{avec (I)}$$

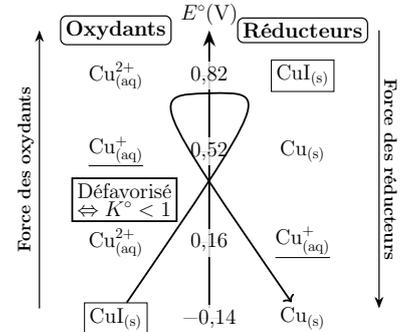
$$\Leftrightarrow \boxed{E_4^\circ = E_2^\circ + 0,06pK_s} \Rightarrow \underline{E_4^\circ = 0,82 \text{ V}}$$



- 4) Expliquer alors en quoi les ions cuivre I sont stabilisés en présence d'ions iodure.

Réponse

La question n'est pas de discuter de la stabilité des ions $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, mais du **cuivre au n.o. +I**. Sous la forme ionique, en effet il y a spontanément dismutation et ils ne sont pas stables. En revanche, en présence d'ions iodure ils vont précipiter pour former du $\text{CuI}_{(\text{s})}$, mais le cuivre **reste au n.o. +I**. Or, avec une échelle en E° , on voit que cette fois la réaction de $\text{CuI}_{(\text{s})}$ sur lui-même est défavorisée : $\text{CuI}_{(\text{s})}$ est stable, et ainsi le **cuivre I a été stabilisé par précipitation**.



★★ II Dosage colorimétrique en retour

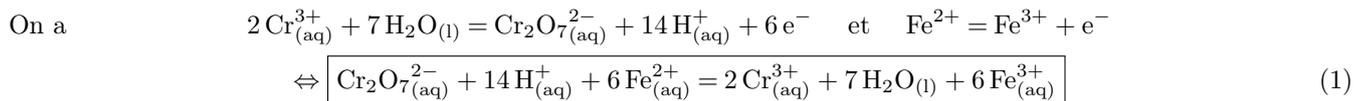
On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer II en présence d'acide sulfurique, garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E_1^\circ = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome III est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

- 1) Écrire l'équation bilan du titrage rédox direct.

Réponse



- 2) Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre, puis la calculer. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?

Réponse

Par unicité du potentiel, on trouve

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 13}} = E_2^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6}$$

$$\Leftrightarrow \frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} - \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 14}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2 c^{\circ 13}}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = \log K^\circ$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K^\circ = 10^{\frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)}} \Rightarrow \underline{K^\circ = 10^{56} \gg 1}$$

Cette réaction est donc **quantitative**, ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit également rapide). Cependant, elle consomme une espèce orange et une espèce verte, et forme une espèce orange et une espèce verte : le **changement de couleur** à l'équivalence **risque d'être peu visible**.



- 3) Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Réponse

Cette réaction est une **réaction rédox** : on peut donc mesurer son potentiel pour rendre compte de sa composition, et ainsi de suivre le titrage.

Pour déterminer le sens du saut de potentiel, il faut déterminer les espèces prédominantes de chaque couple avant et après l'équivalence. L'énoncé indique (implicitement) que ce sont les ions fer II qui sont ajoutés progressivement au milieu. Ainsi :

- ◇ **Avant l'équivalence**, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est limitant, et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est en excès. Comme la réaction est peu avancée au début du titrage, on a peu de $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ et de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$; ainsi qualitativement

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > [\text{Cr}^{3+}] \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]}$$

c'est-à-dire que ce sont les **oxydants qui prédominent**, ainsi **le potentiel de la solution est élevé**.

- ◇ **Après l'équivalence**, et vers la fin du titrage, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est limitant et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est en excès. La réaction n'avance plus et les produits sont présents avec la même quantité qu'à l'équivalence, soit

$$\boxed{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] < [\text{Cr}^{3+}] \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] < [\text{Fe}^{2+}]}$$

donc ce sont les **réducteurs qui dominent**, et **le potentiel de la solution est faible**.

En conclusion, le **saut de potentiel observé est descendant**.



Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration c_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer II en milieu sulfurique, de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_{\text{eau}} = 90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $c_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque que $V_{3,\text{eqv}} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

- 4) Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer II ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?

Réponse

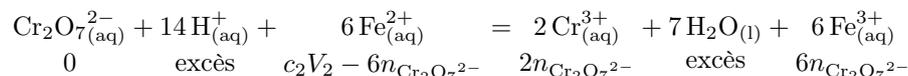
On imagine, même si c'est peu explicite, qu'avec un grand excès d'ions fer II en solution on aura une couleur verte au lieu de la couleur orangée des ions dichromate.



- 5) Écrire l'équation bilan du titrage en retour.

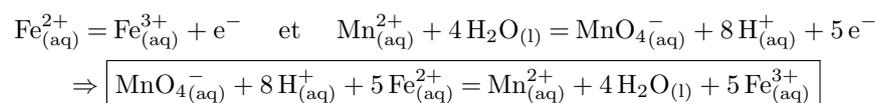
Réponse

Dans un titrage en retour, on **dose l'excès connu de réactif**. On peut cependant s'interroger sur les réactions possibles : après la première réaction (1), on a les quantités



donc il serait possible d'utiliser les ions permanganate, très oxydants, pour réagir avec le réducteur Fe^{2+} ou le réducteur Cr^{3+} ; cependant avec une échelle en E° comme $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$, c'est bien la réaction avec les ions fer et le permanganate qui est la réaction prépondérante.

Ainsi, on écrit les demi-équations :



- 6) Déterminer la concentration c_1 de la solution de dichromate de potassium.

Réponse

La quantité de dichromate est $c_1 V_1$. Le second titrage étant également total, à l'équivalence du dosage en retour on aura consommé tout les ions fer II restant de la première avec l'ajout d'ions permanganate de la burette, soit

$$c_3 V_{3,\text{eqv}} - \xi_f = 0 \quad \text{et} \quad c_2 v_2 - 6c_1 V_1 - 5\xi_f = 0$$

$$\Leftrightarrow c_3 V_{3,\text{eqv}} = \frac{c_2 V_2 - 6c_1 V_1}{5} \Leftrightarrow 6c_1 V_1 = c_2 V_2 - 5c_3 V_{3,\text{eqv}}$$

$$\Leftrightarrow c_1 = \frac{c_2 V_2 - 5c_3 V_{3,\text{eqv}}}{6V_1} \Rightarrow c_1 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



III Accumulateur lithium métal

oral banque PT

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80% du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .



- ◇ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$.
- ◇ Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 5,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- ◇ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.

- 1) Indiquer la position du lithium dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

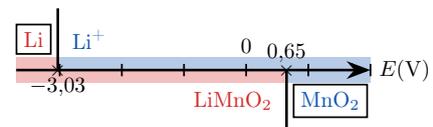
Réponse

Le lithium est situé deuxième ligne, première colonne, sous l'hydrogène. C'est le premier métal alcalin. Comme tous les alcalins, c'est un **très fort réducteur**, qui réagit violemment avec l'eau (de manière explosive).

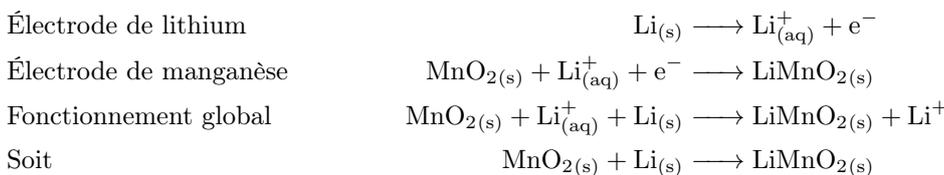
- 2) Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

Réponse

En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces de domaines disjoints. On trace le diagramme de prédominance :



D'où les demi-équations :



Remarque

L'ion lithium joue un rôle analogue à celui des ions H^+ en solution aqueuse.

- 3) La pile contient-elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

Réponse

Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct pour force le transfert d'électrons par l'extérieur du système (et donc être exploitables), il n'y a pas de pont salin nécessaire ici.

- 4) Déterminer la force électromotrice de la pile.

Réponse

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ} \quad \text{et} \quad E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Li}^+]}{c^\circ}$$

$$\Rightarrow e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \Leftrightarrow e = E_2^\circ - E_1^\circ \Rightarrow e = 3,68 \text{ V}$$

- 5) Déterminer la capacité C de la pile en A·h pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Réponse

À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée, la quantité de matière n d'électrons ayant transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. D'où la charge totale :

$$C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \mathcal{N}_A e \Rightarrow C = 3,2 \times 10^4 C = 9,0 \text{ A}\cdot\text{h}$$

★ ★ **IV Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium**

écrit PT 2016

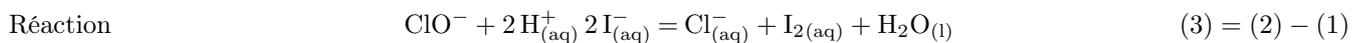
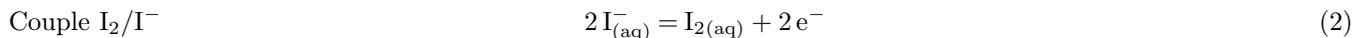
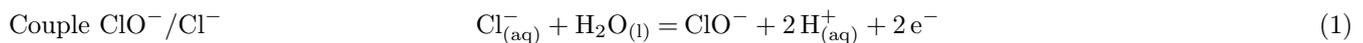
Après avoir introduit un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium (Na^+ ; ClO^-) dans une fiole jaugée de volume $V_f = 100 \text{ mL}$, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. À un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium (K^+ ; I^-) à 15% en masse et 5,0 mL d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ à $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume équivalent est égal à $V' = 16,0 \text{ mL}$.

Données à 298 K

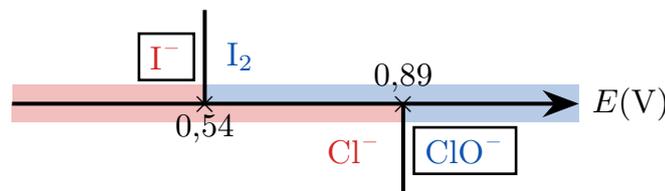
$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

- 1) Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

Réponse

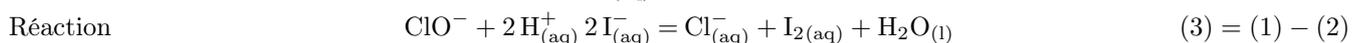
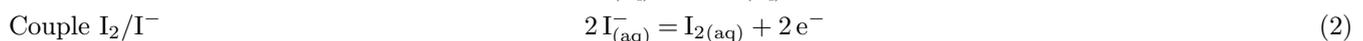
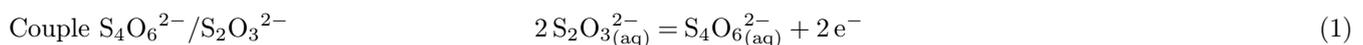


On trace un diagramme de prédominance qualitatif (avec le potentiel frontière égal au potentiel standard) pour montrer que les deux espèces ont des domaines disjoints, et donc que la réaction est favorisée :

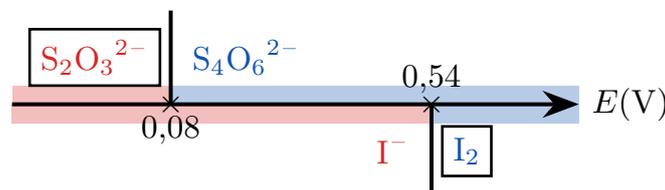


- 2) Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.

Réponse



On trace un diagramme de prédominance qualitatif (avec le potentiel frontière égal au potentiel standard) pour montrer que les deux espèces ont des domaines disjoints, et donc que la réaction est favorisée :



- 3) Sachant que les ions iodure et l'acide éthanoïque sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

Réponse

Raisonnons d'abord sur la deuxième réaction pour déterminer la quantité de matière n_1 de diiode formée par la première réaction. À l'équivalence, le thiosulfate est apporté dans les proportions stœchiométriques par rapport au diiode, un bilan de matière montre donc que

$$n_1 - \xi_{\text{eq}} = 0 \quad \text{et} \quad cV' - 2\xi_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow \boxed{n_1 = \frac{cV'}{2}}$$

Considérons la première réaction totale. Comme le réactif limitant est par hypothèse l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, un bilan de matière montre que la quantité de matière initiale d'ion hypochlorite est égale à la quantité de matière de diiode formé, c'est-à-dire n_1 . Ainsi, compte-tenu du processus de préparation des solutions,

$$n_1 = Vc_f \Leftrightarrow c_f = \frac{n_1}{V}$$

et par conservation de la matière au cours de la dilution, on a la concentration c_0 de la solution commerciale :

$$c_0V_0 = c_fV_f$$

D'où en rassemblant,

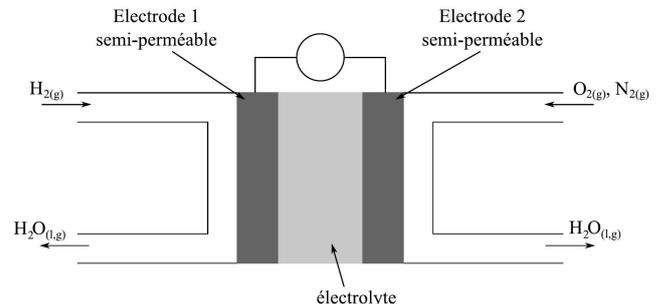
$$c_0 = \frac{V_f}{V_0}c_f = \frac{V_f}{V_0} \frac{n_1}{V} \Leftrightarrow \boxed{c_0 = \frac{V_fV'}{2V_0V}C} \Rightarrow \underline{c_0 = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$



V Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma de la Figure ci-contre.

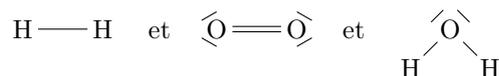


Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints, alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

- 1) Indiquer la position des atomes constitutifs des réactifs et du produit dans le tableau périodique. En déduire leur nombre d'électrons de valence et ainsi les schémas de LEWIS des trois molécules.

Réponse

L'hydrogène est dans la première ligne, première colonne donc 1 électron de valence et respecte la règle du duet ; l'oxygène deuxième ligne, 16^e colonne donc 6 électrons de valence et respecte la règle de l'octet. Ainsi,



- 2) À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

Réponse

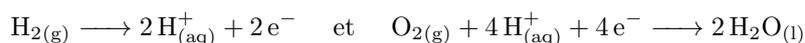
Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, l'oxydant associé : il y a donc **oxydation du dihydrogène**, et **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement à l'électrode 2 il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé : il y a donc **réduction du dioxygène**, et **l'électrode 2 est la cathode**. Ainsi, les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.



- 3) Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

Réponse

D'après la question précédente,



Signe des demi-équations

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des signes « = », mais comme la pile débite on suppose qu'on s'intéresse au sens de fonctionnement ; on peut insister sur la transformation avec une flèche.

- 4) Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

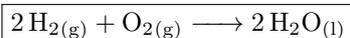
Réponse

Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé, c'est donc lui le combustible.

- 5) En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Réponse

En combinant les demi-équations :



Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

- 6) Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

Réponse

La masse molaire du dihydrogène est $M_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; la quantité de matière nécessaire pour parcourir 250 km est donc

$$n = \frac{m}{M} = 750 \text{ mol}$$

Or, gaz parfait donc

$$V = \frac{nRT}{P} \Leftrightarrow V = 1,8 \times 10^4 \text{ L}$$

- 7) Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Réponse

Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. L'inconvénient majeur de la pile envisagée ici est bien sûr la production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.

Remarque

Le stockage du dihydrogène pour les piles à combustible est un domaine de recherche très actif. Il est a priori produit par électrolyse de l'eau (i.e. l'inverse de la réaction ayant lieu dans la pile), l'énergie nécessaire à l'électrolyse pouvant venir d'une source d'énergie propre. Il est ensuite stocké selon différentes modalités : bouteille de gaz ou de liquide, stockage dans des hydrures métalliques solides, etc. Voir la page Wikipédia « Pile à combustible » pour plus d'informations.