
EXERCICE 6

- 1) Calculer les potentiels des frontières de stabilité des espèces stables du manganèse à $\text{pH}=0$. S'agit-il de frontières d'existence ou de prédominance ? Tracer le diagramme.
- 2) On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de manganèse et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium toutes deux à $C_1 = C_2 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à $\text{pH}=0$.

Données :

$$E^\circ_1(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V} ; E^\circ_2(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V} ; M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

EXERCICE 7

En solution aqueuse acide, (on prendra $\text{pH} = 0$ pour simplifier), on peut rencontrer deux ions du mercure, correspondant aux nombres d'oxydation +I et +II, respectivement l'ion mercurieux, qui est un ion dimère de formule Hg_2^{2+} , et l'ion mercurique, monoatomique, Hg^{2+} .

On donne les potentiels standard :

$$\text{Couple } \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)} : E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} : E^\circ_2 = 0,91 \text{ V}$$

$$\text{Couple } \text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O} : E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$$

- 1) Tracer le diagramme de stabilité du mercure et de ses ions, en prenant une concentration de tracé de $C_{\text{tra}} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Préciser la nature des frontières, prédominance ou existence. La convention de frontière choisie pour la prédominance est l'égalité de concentration en atomes dans chaque espèce du couple.
- 2) Tracer le diagramme de stabilité de l'eau à $\text{pH} = 0$ par rapport au gaz O_2 , en prenant comme frontière une pression de dégagement de $p^\circ = 1 \text{ bar}$ pour O_2 .
- 3) Dédurre des diagrammes précédents pourquoi il est difficile de conserver une solution acide d'ions mercurieux au laboratoire.
- 4) Une solution (S), de $\text{pH} = 0$ et de concentration initiale $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions mercurieux a été partiellement oxydée par le dioxygène de l'air. Elle contient maintenant $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions mercuriques. Afin de régénérer les ions mercurieux, on ajoute quelques gouttes de mercure liquide et on agite longuement jusqu'à l'équilibre, en l'absence d'air.
 - a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit, la qualifier en terme d'oxydoréduction, et calculer sa constante d'équilibre.
 - b) Déterminer l'état final du système, sachant que du mercure est toujours présent à l'équilibre. L'ajout de mercure est-il un bon moyen pour remédier au problème de conservation des solutions d'ions mercurieux ?

EXERCICE 8

On veut titrer, en milieu très acide, $V_0 = 100$ mL de solution de sulfate de fer (II) de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$ de même concentration. Soit V le volume versé.

- Déterminer les nombres d'oxydation des atomes dans les espèces intervenant dans ce titrage, sachant que :
 - l'édifice $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est symétrique et que la liaison entre les deux atomes de soufre s'y fait par un pont peroxy $\text{O} - \text{O}$;
 - dans l'édifice SO_4^{2-} , l'atome de soufre est central.
- Écrire la réaction support de titrage, calculer sa constante d'équilibre et conclure.
- Faire un schéma annoté du montage envisagé. Combien d'électrodes sont nécessaires ? En préciser la nature et le rôle.
- Quel est le volume équivalent V_E ?
- Établir la relation entre le potentiel E et le volume V avant et après l'équivalence. Tracer l'allure de $E = f(V)$ après avoir déterminé les volumes V_1 et V_2 pour lesquels le potentiel des couples présents vaut respectivement E_1^0 et E_2^0 .
- Parmi les indicateurs redox proposés ci-après, quel est celui qui conviendrait pour réaliser colorimétriquement le dosage ci-dessus ?

indicateur	Couleurs (Ox, Red)	E^0 / V
Diphénylamine	violet, incolore	0,76
Acide N-phénylanthranilique	rouge, incolore	0,89
Orthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,06
5-nitroorthophénantroline ferreuse	bleu pâle, rouge	1,25

Données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ_1 = 0,77 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E^\circ_2 = 2,01 \text{ V}$$

EXERCICE 9

Alerté par la présence d'un dépôt foncé ($\text{MnO}_{2(s)}$) sur les parois d'une bouteille contenant une solution de permanganate de potassium (dont la concentration initiale était de $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), on désire vérifier la concentration de cette solution.

Protocole : On introduit à 298 K une masse $m_0 = 127$ mg d'oxalate de sodium (2Na^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) dans 25 mL d'une solution aqueuse acide puis une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (MnCl_2). L'ensemble est titré par la solution de permanganate de potassium, dont on note c_0 la concentration. On mesure, à la goutte près, un volume $v_{\text{éq}} = 18,7$ mL à l'équivalence. Lors de cette réaction, aucune formation de solide ($\text{MnO}_{2(s)}$) n'est observée.

- Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
- Comment l'équivalence est-elle repérée ?
- Le protocole indique que l'on a ajouté une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) (dont la quantité n'est pas maîtrisée). Quel est son rôle ?
- La mesure de m_0 est réalisée sur une balance, dont la précision est de ± 1 mg. La burette utilisée est de classe AS et affiche une tolérance de $\pm 0,03$ mL. Ses graduations sont espacées de 0,1 mL. Calculer la concentration c_0 , accompagnée de son incertitude.

Données à 298 K :

$$\text{Couple } \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E^\circ_1 = 1,51 \text{ V} ; \text{couple } \text{CO}_{2(g)}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : E^\circ_2 = -0,49 \text{ V}$$

$$\text{Masse molaire de } \text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4) : M = 133,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$