

DEVOIR SURVEILLE 1

OXYDOREDUCTION ET ACIDE-BASE

Ce sujet comporte 5 pages.

De nombreuses questions sont très largement indépendantes.

Des données sont fournies en début d'exercice.

Les calculatrices sont autorisées uniquement pour l'exercice 1.

L'exercice 2 est un type Mines-Ponts, entraînez-vous sans calculatrice.

Durée de l'épreuve : 2 h

PARTIE 1

LE MERCURE ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSE

Le mercure liquide Hg (liquide, abrégé en l) est seul dans sa phase. La température sera toujours de 298 K.

Données :

Masses atomiques en g.mol⁻¹ : Hg = 200,6 O = 16,0 H = 1,0

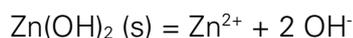
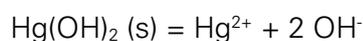
1 faraday = 1F = 96500 C.mol⁻¹

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

En solution aqueuse à 298 K, on prendra $(RT/F)\ln(10) = 0,06V$

Produit de solubilité K_s : Hg(OH)₂ (s) : $K_{S1} = 2,36 \times 10^{-26}$ Zn(OH)₂ (s) : $K_{S2} = 7,08 \times 10^{-18}$

Ce sont les constantes des réactions de dissolution suivantes :



Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0 :

Couple Ox/red	Hg ₂ ²⁺ /Hg (l)	Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺ /Hg (l)	O ₂ (g)/H ₂ O (l)	Zn ²⁺ /Zn(s)
E° (V)	0,80	0,91	0,86	1,23	-0,76

1 – LE MERCURE

1) Pour chaque forme du mercure rencontrée dans l'énoncée, donner son nombre d'oxydation.

2 – LES SOLUTIONS AQUEUSES D'IONS MERCUREUX

- 2) L'ion mercureux existe en solution aqueuse acide sous la forme d'un ion condensé dimère de formule Hg₂²⁺. Ecrire la demi-équation redox associée au couple (Hg²⁺/ Hg₂²⁺).
- 3) L'ion mercureux Hg₂²⁺ est oxydé en solution aqueuse acide en ion mercurique Hg²⁺ par le dioxygène O₂ atmosphérique qui se dissout dans l'eau. Justifier qualitativement cette observation pour pH = 0 puis écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Afin de conserver une solution acide d'ions mercureux au laboratoire, on y introduit quelques gouttes de mercure Hg liquide. Les ions Hg₂²⁺ sont ainsi régénérés au fur et à mesure de leur oxydation par le dioxygène atmosphérique.

4) Quelle réaction peut se produire entre l'ion mercurique Hg²⁺ et le mercure liquide Hg (l) introduit ? Justifier.

5) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rapportée à une mole de Hg^{2+} .

Une solution S, de concentration initiale $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Hg_2^{2+} a été partiellement oxydée par O_2 dissous. Elle contient maintenant $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Hg^{2+} et on considère qu'il ne reste plus d' O_2 dans cette solution (quantité négligée).

- 6) Quelle est la concentration des ions Hg_2^{2+} restant dans cette solution ?
- 7) Afin de régénérer les ions mercureux, on y ajoute sans variation de volume quelques gouttes de mercure liquide. Quelle est la concentration en ion Hg^{2+} après cette addition sachant qu'il reste du mercure liquide ?
- 8) Quel est le pourcentage des ions Hg_2^{2+} ainsi éliminés, par rapport à la quantité présente dans la solution S oxydée par O_2 ?

3 – UTILISATION DU MERCURE AU DEGRE +II DANS LA PILE AU MERCURE, OU « PILE BOUTON »

L'ancienne « pile bouton » au mercure, autrefois largement utilisée, est aujourd'hui remplacée par la pile au lithium, à cause de sa forte potentialité de pollution des eaux et des sols, si elle n'est pas recyclée.

Sa description simplifiée est schématisée ci-dessous :



La demi-pile (1) contient du mercure Hg (l) au contact de l'hydroxyde mercurique $\text{Hg(OH)}_2 \text{ (s)}$ et d'une solution de soude concentrée.

La demi-pile (2) contient du zinc Zn(s) au contact d'hydroxyde de zinc $\text{Zn(OH)}_2 \text{ (s)}$ et de la même solution de soude concentrée.

- 9) Donner la fonction de la solution de soude.
- 10) Exprimer les potentiels E_1 et E_2 des couples redox de chaque demi-pile en fonction des potentiels standard fournis, des cologarithmes des produits de solubilité (pK_s), du cologarithme du produit ionique de l'eau (pK_e) et du pH de la solution de soude. Donner les expressions numériques de E_1 et E_2 en volt, en fonction du pH.
- 11) En déduire le pôle positif et le pôle négatif de la pile. Montrer que la force électromotrice e de la pile est indépendante de la concentration en électrolyte. Quelle est sa valeur ?
- 12) Ecrire les équations des réactions électrochimiques à chaque électrode ainsi que l'équation bilan de la réaction se produisant dans la pile entre les espèces condensées. Quelle électrode constitue la cathode et laquelle l'anode ? Justifier.
- 13) On veut conférer à cette pile une autonomie de $2,0 \text{ A.h}$ à 298 K (c'est-à-dire que la pile est capable de délivrer une intensité de $2,0 \text{ A}$ pendant 1 h avant d'être usée). Quelle masse minimale de $\text{Hg(OH)}_2 \text{ (s)}$ doit-on utiliser ?

ETUDE DU COMPLEXE DE CHROME CrO_5

Données :

Constantes d'acidité à 298K : $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{HCrO}_4^-$: $\text{p}K_{a1} = -0,8$ $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$: $\text{p}K_{a2} = 5,9$

$\text{CrO}_5(\text{H}^+)/\text{CrO}_5$: $K_a = 8$

Numéros atomiques : H (Z=1) O (Z=8) Cr(Z=24)

Potentils standards d'oxydoréduction à 298 K :

Couple Ox/red	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
E° (V)	1,77	0,69

1) Indiquez la formule de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Quel est le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule ?

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps en raison d'une dismutation.

- Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K. Commenter cette valeur.

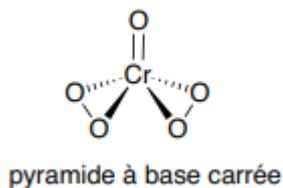


Figure 1 : Structure de la molécule de CrO_5

4) Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule (figure 1) ?

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de chromate de potassium K_2CrO_4 avec le peroxyde d'hydrogène. Les études envisagées dans la suite de l'épreuve sont conduites à des concentrations maximales de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chromate de façon à ne pas prendre en compte la formation de dimères (espèces contenant deux atomes de chrome comme l'ion bichromate).

5) Proposer une formule de Lewis pour l'acide chromique H_2CrO_4 .

Une série d'expériences a été conduite à pH variables et fixés, tous supérieurs à 1, en présence de légers excès variables de peroxyde d'hydrogène. La concentration en élément chrome est fixée, dans toutes les expériences, à $8,00\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. C'est le réactif en défaut.

- A l'aide des données, établir le diagramme de prédominance des couples acide-base associés à l'acide chromique H_2CrO_4 . Sous quelle forme acido-basique trouve-t-on en solution l'acide chromique lorsque le pH est fixé à 1,50 ?
- Écrire la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de l'espèce déterminée à la question précédente, des ions hydroxonium H_3O^+ , de peroxyde d'hydrogène et d'eau. Cette réaction est-elle une réaction

d'oxydoréduction ? Exprimer la constante d'équilibre standard associée à cette transformation, en fonction des activités à l'équilibre des différents participants.

On se placera ensuite dans le cadre des solutions diluées avec l'eau liquide comme solvant. Cette constante est déterminée par spectrophotométrie en travaillant à la longueur d'onde de 580 nm, où la seule espèce absorbante est la molécule CrO_5 .

8) Rappeler la loi de Beer-Lambert pour l'espèce CrO_5 .

On note C_{Cr} la concentration initiale en élément chrome (au nombre d'oxydation +VI) introduit en solution et ϵ^* l'absorptivité molaire apparente définie par :

$A = l \epsilon^* C_{\text{Cr}}$ où A est l'absorbance de la solution et l la longueur de la cuve d'étude (loi de Beer-Lambert)

9) Dresser le tableau d'avancement de la réaction considérée. Lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente, que dire du taux de conversion du chrome initial en CrO_5 ? Pour rappel, le taux de conversion d'une espèce est le rapport entre la concentration du produit formé contenant cette espèce et celle du réactif la contenant.

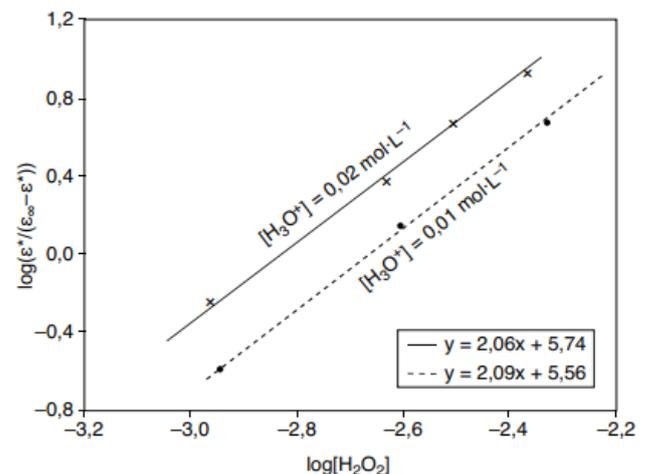
10) Montrer que le coefficient ϵ^* tend vers une limite (ϵ_∞), que l'on explicitera, lorsque la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène croît. Montrer la relation $\frac{\epsilon^*}{\epsilon_\infty - \epsilon^*} = \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{Cr}]}$ où $[\text{Cr}]$ est la concentration à l'équilibre de l'espèce de chrome déterminée à la question 6.

Dans un souci de précision, on souhaite tenir compte de la différence qui existe entre la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène introduite dans le système, notée $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, et la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, notée $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

11) Montrer que : $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2 \frac{\epsilon^*}{\epsilon_\infty} C_{\text{Cr}}$

La Figure 2 représente le tracé, pour deux séries d'expériences conduites à des pH différents, de $\log \frac{\epsilon^*}{\epsilon_\infty - \epsilon^*}$ en fonction de $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Figure 2 : Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'équilibre de formation de CrO_5 .



En encadré, équations des deux droites de corrélation linéaire pour chaque condition de pH.

12) Déterminer la relation entre $\log \frac{\epsilon^*}{\epsilon_\infty - \epsilon^*}$ et $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$. Justifiez l'effet observé du pH. Montrez que ces résultats confirment la stœchiométrie de la réaction. Donnez deux estimations de la constante d'équilibre de la réaction de formation de CrO_5 (question 7).