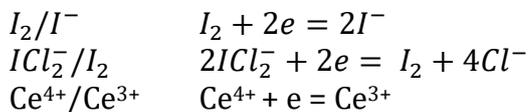


PSI2. Exercices d'Oxydo-réduction en phase aqueuse.**Cours K) Dosage potentiométrique d'oxydoréduction.**

1) Les no sont successivement : -I, 0 et +I. I₂ apparaît à la fois comme l'oxydant du couple I₂/I⁻ et réducteur du couple ICl₂⁻/I₂.



2a) Il faut fabriquer une pile :

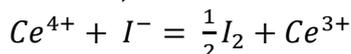
demi-pile 1 : solution dans laquelle plonge une électrode inerte, de Pt par exemple.

demi-pile 2 : autre solution dans laquelle plonge une électrode de référence, généralement ECS, électrode au calomel saturé, dont le potentiel est constant égal à e(ECS)=250mV par rapport à l'ENH, électrode normale à hydrogène qui donne le 0 des potentiels électriques.

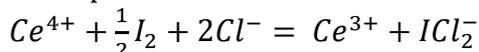
On relie les deux demi-piles par un pont salin. On branche un mVmètre de très haute qualité (résistance d'entrée de 10¹² Ω) entre les deux électrodes. La tension mesurée est e(solution)-e(ECS).

2b) On distingue deux sauts de potentiels qu'on assimile à la détection de deux équivalences de dosage.

Avec les données du 1, on a d'abord le dosage de I⁻ par Ce⁴⁺ selon :



puis le dosage de I₂ par Ce⁴⁺ selon :



Rem : les ions chlorures sont déjà présents en solutions.

Les deux volumes équivalents sont identiques, ce qui est compatible avec le graphe fourni où on les lit égaux à environ 3mL semble-t-il par valeurs inférieures. La première équivalence n'est pas très nette et la lecture n'est pas précise car il n'y pas beaucoup de points au voisinage des deux équivalences.

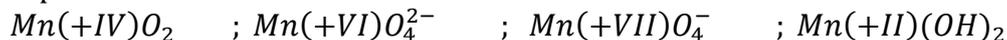
Au départ c₀v₀ en I⁻. A la première équivalence, on a versé c.v_{e1} en ions Ce⁴⁺. La réaction est totale, se fait mol à mol et les deux corps sont en défaut, et on obtient : c₀v₀=c.v_{e1}.

On calcule : c₀≈3mmol/L.

E) Evident pour les ions monoatomiques.

+II pour Zn dans ZnO₂²⁻.

no de Mn entre parenthèses :



Mn a pour structure : [Ar]4s²3d⁵

On pourra l'obtenir entre les no(+II) où il perd ses 2 électrons 4s et no(+VII) où il perd en plus les électrons de la sous-couche 3d.

Bilans simples de matières.

F) Question incomplète : le volume de la solution S n'est pas fourni !! Pour un volume de 1L, il faudra 0,02 mol de KMnO_4 soit 3,16g.

Pour le dosage, la réaction observée est : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$

Avec des notations évidentes, on a au départ $c_a v_a$ mol d'ions Fe^{2+} , on verse $c_b v_b$ mol d'ion permanganate. En faisant intervenir l'avance de réaction à l'équilibre ξ_{eq} , il reste à l'équilibre $c_a v_a - 5\xi_{\text{eq}}$ mol de Fe^{2+} et $c_b v_b - \xi_{\text{eq}}$ mol d'ions permanganate.

La réaction est supposée totale, donc le corps en défaut disparaît. A l'équivalence, les deux corps sont en défaut donc disparaissent : $\xi_{\text{eq}} = c_b v_b = c_a v_a / 5$. On calcule donc $c_a = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

G) On met en présence l'oxydant le plus fort avec le réducteur le plus fort.

La réaction observée est : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

En utilisant la loi de Nernst et l'égalité des potentiel à l'équilibre, on fait apparaître la constante

$$d'equilibre : K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{\frac{2 \cdot (0,34 + 0,76)}{0,06}} \approx 10^{36,7} \gg 1.$$

Les ions cuivriques sont en défaut donc disparaissent quasiment totalement. On obtient alors $[\text{Zn}^{2+}] \approx 0,1 \text{M}$, puis $[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-37,7} \text{M}$ et il reste évidemment du zinc métal, sur lequel s'est déposé du cuivre métal.

H. Calcul d'un potentiel inconnu page 6 :

Attention pour la suite de l'exercice : les indices ne correspondent pas.

Couples du fer : $e^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,037 \text{V}$

Couples du cuivre : $e^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{V}$; l'ion cuivreux Cu^+ a deux domaines de stabilité disjoints, selon qu'il soit considéré comme oxydant ou réducteur, donc dismutation de cette espèce $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$.

Couples de l'eau : on calcule $e^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{V}$, ce qui fait de l'eau oxygénée un oxydant puissant d'où sa principale utilisation. On remarque alors pour H_2O_2 le même comportement que pour Cu^+ , l'eau oxygénée se dismute en formant de l'eau et du dioxygène ; cette réaction quasi-totale est cependant très lente d'un point de vue cinétique.

I) En utilisant la loi de Nernst pour chaque demi-pile, on vérifie que $e_{\text{sol1}} > e_{\text{sol2}}$. Le courant électrique circule donc dans le fil conducteur de l'électrode 1 vers l'électrode 2. Les électrons de conduction vont dans le sens inverse.

Au niveau de l'électrode 2, un électron vient de la solution 2 par $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$. L'électron parcourt le circuit métallique et est récupéré au niveau de l'électrode 1 par $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$.

Le bilan de matière est :

	$(\text{Fe}^{3+})_{\text{sol1}}$	+	$(\text{Fe}^{2+})_{\text{sol2}}$	=	$(\text{Fe}^{2+})_{\text{sol1}}$	+	$(\text{Fe}^{3+})_{\text{sol2}}$
t=0	$2n_0$		$2n_0$		n_0		n_0
équilibre :	$2n_0 - \xi$		$2n_0 - \xi$		$n_0 + \xi$		$n_0 + \xi$

A l'équilibre, on a $e_{\text{sol1}} = e_{\text{sol2}}$. La loi de Nernst permet alors de sortir $\xi = n_0 / 2 = 0,05 \text{mol}$ en ne gardant que les solutions physiquement acceptables.

La charge totale parcourant le circuit est $Q = (N_A e) \cdot \xi = F \cdot \xi = 4825 \text{ C}$.

]Pile à combustible.

$e_1^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$, ce couple sert de référence.

À gauche, on calcule $e_1 = 0 - 0,06\text{pH}$ en V et à droite $e_2 = 1,23 - 0,06\text{pH}$ en V; la ddp est donc de 1,23V indépendante du pH. Le courant circule de l'électrode 2 vers l'électrode 1, donc les électrons de conduction font le chemin inverse.

À l'électrode gauche, consommation de H_2 selon $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, on a oxydation de H_2 , c'est donc une **anode**.

L'électron libéré parcourt le circuit électrique et arrive sur l'électrode droite et va consommer O_2 selon :

$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$. On a réduction de O_2 , donc c'est une **cathode**.

Le pôle + est à la cathode, le pôle - à l'anode.

Tant qu'on maintient les pressions et concentrations constantes, la ddp reste égale à $E_o = 1,23\text{V}$.

La puissance débitée est $P = E_o \cdot I = E_o (dQ/dt)$.

La charge Q débitée pendant τ est donc $Q = (P/E_o)\tau \approx 2,93 \cdot 10^7 \text{C}$ ce qui correspond à environ 300 mol d'électrons.

La pile consomme donc 150mol (soit 300g) de H_2 et 75 mol (soit 2400g) de O_2 par heure de fonctionnement.

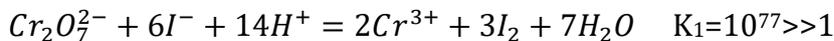
Dosages.**K)Iodométrie.**

$$e_1 = e_1^o + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right)$$



$$e_2 = e_2^o + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

Elimination des électrons :



Pour le calcul de la constante d'équilibre, il faut **forcément** refaire le calcul complet à partir d'une des 2 méthodes du cours.

Par exemple, à l'équilibre chimique, on a : $e_2=e_1$ soit :

$$e_2^o + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right) = e_1^o + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right)$$

$$e_2^o + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right) = e_1^o + \frac{0,06}{2 * 3} \log \left(\frac{[I_2]^3}{[I^-]^{2*3}} \right)$$

$$e_2^o - e_1^o = \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr^{3+}]^2 [I_2]^3}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14} [I^-]^6} \right) = \frac{0,06}{6} \log(Q_{\text{équilibre}}) = 0,01 \log(K_1)$$

$$K_1 = 10^{100 * (1,33 - 0,54)} = 10^{77} \gg 1$$

Pour la seconde réaction chimique :



Les deux réactions peuvent être considérées comme quasiment totales.

2a) Il s'agit ici d'un dosage indirect ou en retour.

Quand on fait le mélange initial, il se produit la réaction 1, qui produit I_2 qui est violet, mais il ne se passe rien de particulier à l'équivalence ... En supposant l'ion iodure et les ions hydronium en excès (présence d'acide sulfurique concentré), on forme donc $3c_3v_3$ mol de I_2 à partir des c_3v_3 mol de bichromate. $v_3=10\text{mL}$ et c_3 est inconnu.

On va maintenant doser le diode formé par le thiosulfate. On dispose maintenant d'indicateur de fin de réaction : à l'équivalence, I_2 est entièrement consommé et sa couleur disparaît.

2b) L'écriture de l'équivalence de la seconde réaction s'écrit : $3c_3v_3=c_2v_2/2$.

On calcule $c_3 \approx 8,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

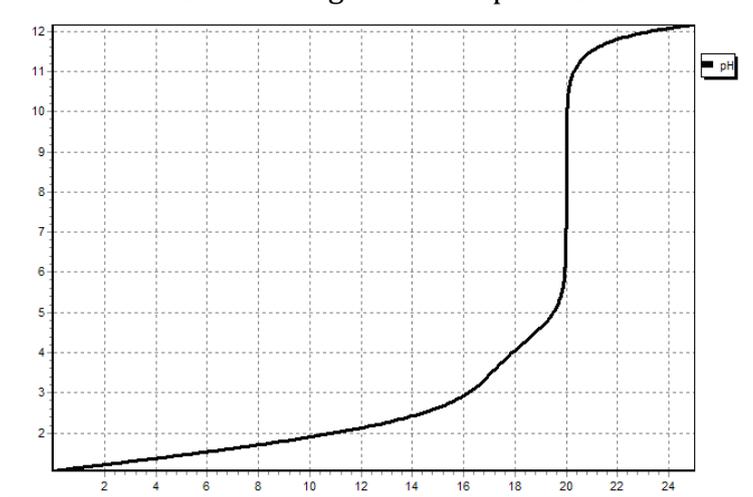
L)Manganimétrie.

(a) permet de calculer c_2 . Utiliser l'avancement pour obtenir $5c_3v_3=2c_2v$ à l'équivalence. $c_2=0,03\text{M}$.

(b) permet de calculer $2(c_1+c_2)$: les deux acides réagissent en même temps donc on a accès à la concentration globale ; d'autre part, ce sont des diacides donc ils réagissent deux fois. L'énoncé affirme que les quatre acidités sont dosées en même temps.

La relation à l'équivalence est $2(c_1+c_2)v=c_4v_4$. ce qui donne finalement $c_1=0,07\text{M}$.

Une simulation du dosage donne le profil suivant :



ce qui confirme bien un dosage global.

CHIMIE. Extrait centrale psi. PEU DE CALCULS, MAIS...

A1) Dans Mn^{2+} et $Mn(OH)_2$, $no(Mn)=+II$ Dans Mn^{3+} et $Mn(OH)_3$, $no(Mn)=+III$

Donc les deux premières espèces sont au-dessous des deux dernières.

D'autre part, on peut écrire $Mn^{2+} + 2 OH^- = Mn(OH)_2$ donc Mn^{2+} est un acide donc la base associée est $Mn(OH)_2$. Mn^{2+} est à gauche et $Mn(OH)_2$ est à droite.

On fait pareil avec Mn^{3+} .

A2) La zone de stabilité de Mn au no +II descend au fur et à mesure que le pH augmente donc il devient de plus en plus réducteur. A pH faible, les zones de stabilité de Mn^{2+} et de O_2 se recouvrent donc ils réagissent peu ensemble. Par contre, à pH élevé, il y aura une réaction quantitative entre $Mn(OH)_2$ et O_2 .

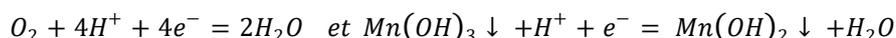
B1) On veut doser le dioxygène de l'eau. Il ne faut donc pas qu'il y ait d'air en plus.

B2) $Mn^{2+} + 2 OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow$ Réaction totale.

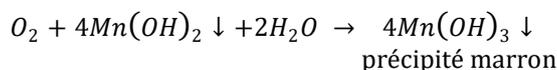
Si vous regardez le diagramme pot-pH, vous verrez alors que $Mn(OH)_2$ est beaucoup plus réducteur que Mn^{2+} et que la réaction avec le dioxygène de l'eau sera totale car les domaines de prédominance sont disjoints.

B3) Le dioxyde de manganèse réagit complètement avec le dioxygène dissous.

Les couples sont :



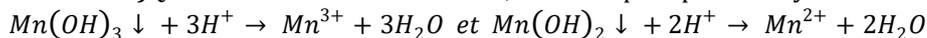
Et le bilan est :



Appelons n_o le nombre de mol de O_2 dans 1L de solution. On a donc au départ $n_o/4$ mol de O_2 . Si nous supposons O_2 en défaut, il est entièrement consommé et on obtient alors **n_o mol de $Mn(OH)_3$** .

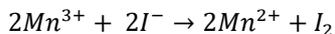
La réaction se fait entre une espèce dissoute et une phase solide. Elle ne peut avoir lieu qu'à la surface de contact entre la phase solide et la phase aqueuse ; elle est donc lente. On doit donc attendre suffisamment.

B4) Quand on réacidifie la solution, les deux précipités d'oxyde de manganèse se dissolvent dans l'eau selon :



On récupère donc **n_o mol de Mn^{3+}** , qui est un oxydant puissant.

Celui-ci va donc réagir totalement avec les ions iodure selon :



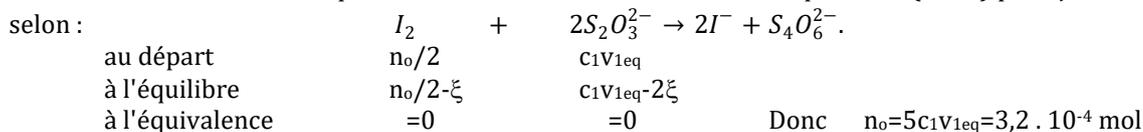
Si Mn^{3+} est en défaut, on récupère donc **$n_o/2$ mol de I_2** qui est une molécule colorée.

B5) Il faut juste que le chlorure de manganèse soit en excès pour que tout le dioxygène dissous soit consommé. Il en est de même pour l'iodure de potassium.

B6) Maintenant, si du dioxygène de l'air se dissout à nouveau, il n'attaquera pas les ions Mn^{2+} restants car les deux espèces peuvent coexister en milieu acide. Cela ne changera pas la quantité de I_2 .

B7) Les deux couples sont : $I_2 + 2e^- = 2I^-$ et $S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$

La différence entre les deux potentiels standard est suffisamment importante (0,7V) pour justifier une réaction totale selon :



La masse molaire de O_2 est de $32g \cdot mol^{-1}$, ce qui fait donc une masse de 10,2mg.

La concentration massique volumique en O_2 dissous de cette eau est donc de 10,2mg/L. On a donc une eau d'excellente qualité.

Ah, il y aurait qd même un petit défaut. Vous l'avez vu ?

C) Pour $Mn(OH)_2$, on prend la frontière verticale qui passe par B.

A cet endroit, le produit de solubilité est atteint et $[Mn^{2+}] = 10^{-2} M$.

On lit $pH = 8,6$ soit $pOH = 5,4$ ou encore $[OH^-] = 10^{-5,4} M$

Puis on fait $K_s = [Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 10^{-12,8}$ et $pK_s = 12,8$.

Pour $Mn(OH)_3$, on prend la frontière verticale qui passe par A.

A cet endroit, le produit de solubilité est atteint et $[Mn^{3+}] = 10^{-2} M$.

On lit $pH = 2,8$ soit $pOH = 11,2$ ou encore $[OH^-] = 10^{-11,2} M$.

Puis on fait $K_s = [Mn^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 10^{-35,6}$ et $pK_s = 35,6$.

Couple : Mn^{3+}/Mn^{2+} $Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$ $e = e^o + 0,06 \log \left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \right)$

A la frontière, les deux concentrations sont égales donc $e = e^o = 1,51 V$

D)

Segment AB : couple $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$ $Mn(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Mn^{2+} + 3H_2O$

On écrit Nernst en sortant uniquement l'influence du pH :

$$e = e^o + 0,06 \log \left(\frac{a(Mn(OH)_3) a(H^+)^3}{a(Mn^{2+}) \cdot 1} \right) = e^o + 0,06 \log(a(H^+)^3) + \dots = e^o - 0,18 pH + \dots$$

Pente de $-0,18 V$

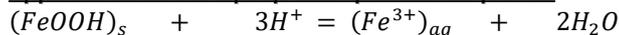
Pour l'autre segment couple $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$, vérifier Pente de $-0,06 V$

Etude d'un diagramme-potentiel pH du fer.

Commençons par classer les espèces par no décroissant :

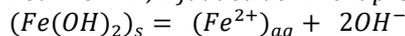
no=3 :	$(Fe^{3+})_{aq}$ et $(FeOOH)_s$	espèces 1 et 2
no=2	$(Fe^{2+})_{aq}$, $(Fe(OH)_2)_s$ et $(HFeO_2^-)_{aq}$	espèces 3 à 5
no=0	$(Fe)_s$	espèce 6

Approche acidobasique pour séparer les espèces :

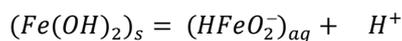


Base donc 2 acide acide donc 1

Pour no=+II, il faut évidemment prendre les bons couples donc il peut y avoir des hésitations.



Base acide base

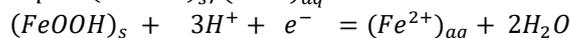


Acide base acide

$(Fe(OH)_2)_s$ est donc à la fois base et acide donc 4.

$(Fe^{2+})_{aq}$ est 3 et $(HFeO_2^-)_{aq}$ est 5.

Il nous faut maintenant étudier le couple : $(FeOOH)_s/(Fe^{2+})_{aq}$



Et on écrit Nernst en ne gardant que l'influence du pH :

$$e = e^o + 0,06 \log \left(\frac{a((FeOOH)_s) a(H^+)^3}{a((Fe^{2+})_{aq}) \cdot 1} \right) = e^o + 0,06 \log(a(H^+)^3) + \dots = e^o - 0,18 pH + \dots$$

Pente de $-0,18 V$