

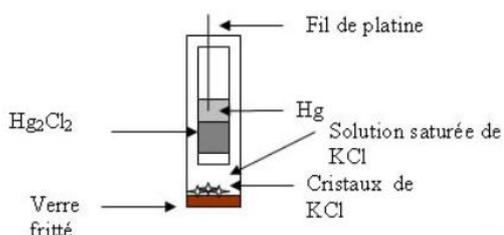
PSI 17 - 18*
TD CHIMIE N°1
Révisions d'Oxydo-Réduction

EXERCICE 1 : Potentiels d'électrode

Pour chaque exemple indiquez quelles sont les grandeurs thermodynamiques nécessaires à la résolution ; les valeurs numériques correspondantes seront données au fur et à mesure du TD.

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} de même concentration $0,1 \text{ mol/L}$;
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} ;
- d'argent dans une solution contenant des ions argent de concentration 0.001 mol.L^{-1} et des ions Cl^- de concentration 0.01 mol.L^{-1} ;
- au calomel saturé :



Pourquoi peut-on dire que l'expression « électrode au calomel saturé » est impropre ?
Montrer qu'il s'agit en fait d'une partie de pile dont on identifiera les différents éléments ;
pourquoi ce dispositif est-il utilisé comme référence ?

- de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} de concentration $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'ions CN^- de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions du fer donnent des complexes hexacoordonnés avec les ions cyanures.

EXERCICE 2 : Diagramme E(pH) du Silicium (Mines-Ponts PSI 2017 – extrait)

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont $\text{Si}(s)$, H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

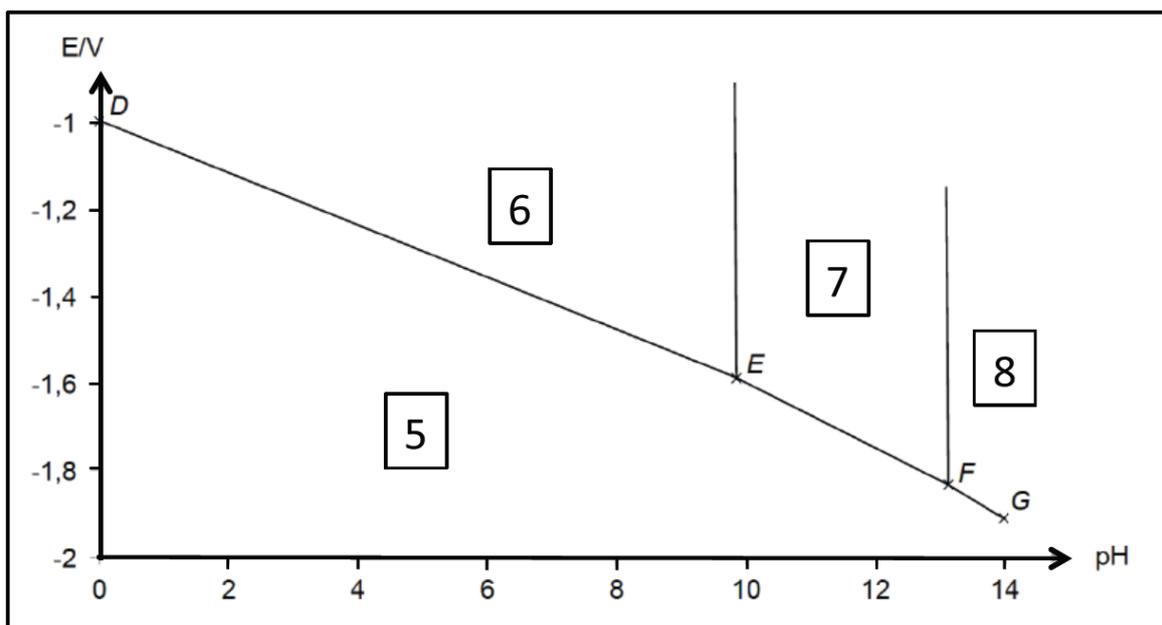
$D(0,0 ; -0,996 \text{ V})$; $E(9,8 ; -1,584 \text{ V})$; $F(13,1 ; -1,832 \text{ V})$ et $G(14,0 ; -1,913 \text{ V})$

11- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 5 à 8 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b.pH + c.log(C_6)$, C_6 correspondant à la concentration de l'espèce 6.

12- Déterminer les valeurs de a, b et c.

13- Quelle est la concentration de tracé utilisée pour établir ce diagramme ?



14- En justifiant la réponse, déterminer les pK des constantes d'acidité (qu'on notera pK_{a1} et pK_{a2}) des couples acido-basiques du système étudié.

15- Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

$E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})/\text{Si}(\text{s})) = -0,951 \text{ V à pH}=0$

EXERCICE 3 : Méthode de WINKLER (Centrale PSI 2006 – extrait)

Partie IV - Le dioxygène dissous dans l'eau de mer

IV.A - Diagramme potentiel-pH du manganèse

IV.A.1) Quel est le degré d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate MnO_4^- ? Donner la configuration électronique du manganèse. Justifier alors que le degré d'oxydation précédent est l'un des plus stables du manganèse.

Le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse est donné sur le document réponse à rendre avec la copie. Il est tracé pour les espèces suivantes : $\text{Mn}_{\text{aq}}^{2+}$, $\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$. Conventions de tracé : la concentration totale en espèces dissoutes est $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atome de manganèse.

IV.A.2) Sur le diagramme (à rendre avec la copie), attribuer, en justifiant, les différents domaines aux espèces concernées. Ajouter les frontières correspondant aux couples $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}^-$.

IV.A.3) Utiliser le diagramme pour déterminer le produit de solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.

IV.B - Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Mode opératoire :

- Remplir à ras bord un flacon de 250 mL avec l'échantillon d'eau de mer ; y ajouter quelques pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II) puis boucher le flacon.
- Agiter pendant quelques minutes et attendre trente minutes. Un précipité marron apparaît.
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré puis 3 g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.

d) Prélever un volume $V_0 = 50,0$ mL de la solution du flacon et doser avec une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $c_1 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

IV.B.1) Pourquoi faut-il remplir le flacon à ras bord et le boucher ?

IV.B.2) Écrire l'équation de la réaction des ions hydroxyde OH^- sur les ions manganèse (II) Mn_{aq}^{2+} .

IV.B.3) Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans le flacon. Quel est le précipité marron formé ? Pourquoi faut-il attendre 30 minutes avant d'effectuer le dosage ?

IV.B.4) Écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de l'ajout d'acide sulfurique puis lors de l'ajout des ions iodure.

IV.B.5) Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'introduire une quantité précise de chlorure de manganèse (II) dans le flacon puis d'iodure de potassium ?

Quelle est la seule précaution à prendre ?

IV.B.6) Pourquoi n'est-il plus nécessaire d'isoler la solution après l'étape c) ?

IV.B.7) Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_{1\text{éq}} = 5,1$ mL. En déduire la concentration molaire volumique du dioxygène dans l'échantillon d'eau de mer. Une eau d'excellente qualité présente une concentration massique volumique en O_2 supérieure à $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Est-ce le cas ici ?

On donne :

- $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$
- $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$
- $Z(Mn) = 25$

