

PSI 2020 - 2021*
TD CHIMIE N°1
Révisions d'Oxydo-Réduction

Exercice 1 : Potentiels d'électrode

- Pour chaque couple rencontré, déterminez les nombres d'oxydation de l'élément concerné et écrire chaque $\frac{1}{2}$ équation rédox.
- Indiquez pour chaque exemple quelles constantes thermodynamiques sont nécessaires à la résolution ; celles-ci seront données au fur et à mesure de l'avancement du TD.

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution contenant des ions MnO_4^- et des ions Mn^{2+} en même concentration 0,01 mol/L et de $\text{pH} = 1$;
- d'argent plongée dans une solution d'ions argentiques Ag^+ de concentration 0.001 mol.L^{-1} ;
- de cuivre plongeant dans une solution contenant des ions cuivriques de concentration 0.001 mol.L^{-1} et de l'ammoniaque de concentration 0.1 mol.L^{-1} ;
- d'argent plongeant dans une solution contenant de l'iodure de potassium de concentration 0.01 mol/L et du nitrate d'argent de concentration 0.001 mol/L.

Exercice 2 : Electrode au sulfate mercureux

« L'électrode » au sulfate mercureux est une demi-pile de référence utilisée en potentiométrie à la place de l'ECS lorsque les ions chlorures interviennent dans les réactions étudiées.

Le système électrochimie de cette électrode est le suivant :
 $\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} / \text{solution de } \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \text{ saturée en } \text{K}_2\text{SO}_{4(s)}$.

Expliquer le fonctionnement de cette électrode en indiquant le rôle des différentes parties qui la constituent. Exprimer son potentiel en fonction de différentes constantes thermodynamiques que l'on introduira.

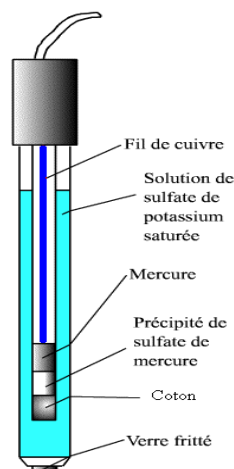


Schéma de l'ESM

Exercice 3 : Dosage de l'oxygène dissous – Centrale PSI 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 : Mn_{aq}^{2+} ,

Mn_{aq}^{3+} , $Mn(OH)_2(s)$ et $Mn(OH)_3(s)$. 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 $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$.

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

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

Mode opératoire :

a) 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.

b) Agiter pendant quelques minutes et attendre trente minutes. Un précipité marron apparaît.

c) Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré puis 3 g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.

d) Prélever un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ 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 ?

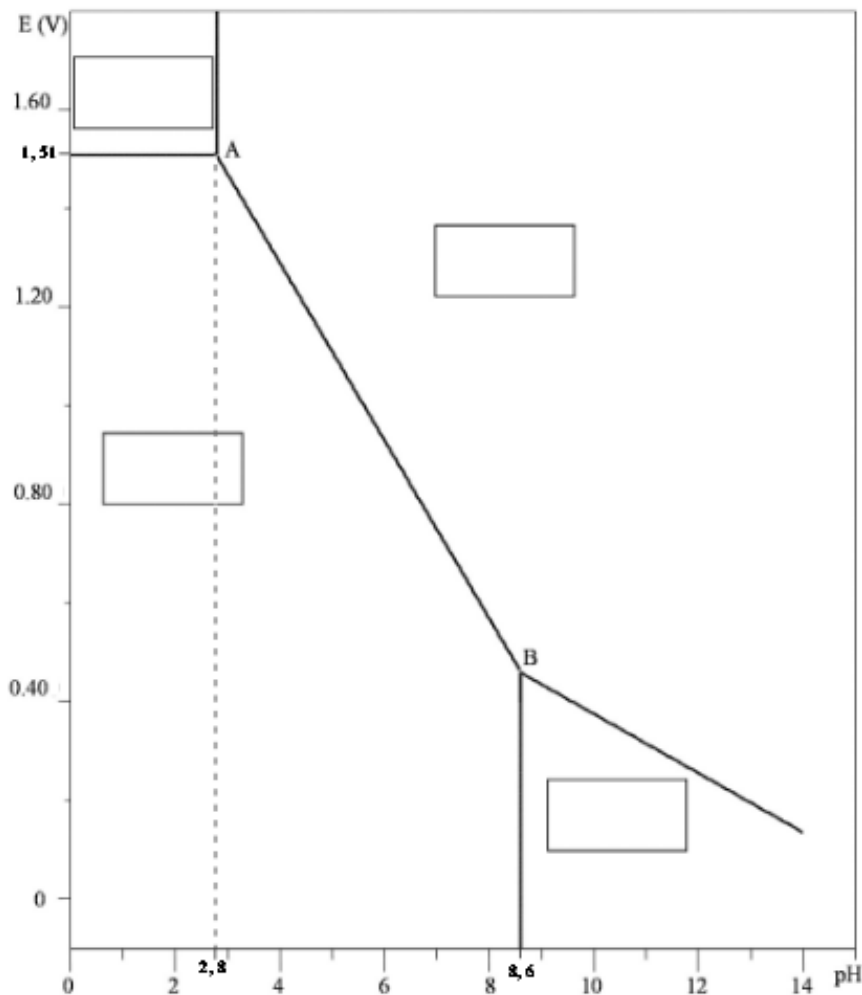
IV.B.4) Écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de l'ajout d'acide sulfurique puis lors de l'ajout des ions iodure.

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 $V_{1 \text{ éq}} = 5,1 \text{ mL}$. 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 ?



- Potentiels standard à 25° C et à $pH = 0$:

$Mn_{aq}^{3+}/Mn_{aq}^{2+}$	$E_1^0 = 1,51\text{ V}$
$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	$E_2^0 = 1,23\text{ V}$
$I_{2(aq)}/I_{aq}^-$	$E_3^0 = 0,62\text{ V}$
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$E_4^0 = 0,08\text{ V}$

- À 298 K, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06\text{ V}$, où $F = 96500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 25° C : $K_e = 10^{-14}$
- Numéros atomiques :

Élément :	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>
<i>Z</i> :	1	8	25

- Masses molaires atomiques :

Élément :	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Ag</i>	<i>I</i>
Masse molaire atomique $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:	1,0	14,0	16,0	23,0	35,5	39,1	52,0	54,9	107,9	126,9