

Révisions MPSI - Réactions d'oxydoréduction

Exercice 1 Propriétés redox du thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) est le réducteur usuel du diiode. Les couples mis en jeu sont $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}$ $E_1^\circ = 0,62 \text{ V}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $E_2^\circ = 0,09 \text{ V}$

1. Donner le nombre d'oxydation moyen du soufre dans les ions thiosulfate et les ion tétrathionate ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).
2. Écrire les demi équation redox des couples mis en jeu.
3. En déduire l'équation de la réaction de titrage du diiode par les ions thiosulfate et calculer sa constante.
4. Proposer une méthode pour visualiser l'équivalence.

Exercice 2 Oxydation sélective selon le pH

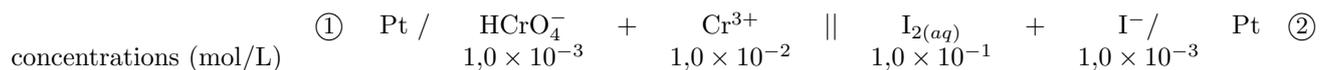
On dispose d'un mélange KI $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ et KBr $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. On veut titrer sélectivement les ions iode par le bichromate de potassium.

Entre quelles valeurs limites de pH doit-on travailler pour oxyder au moins 99,9% des ions iode sans oxyder plus de 0,1% des ions bromure par $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à $0,10 \text{ mol/L}$?

Données : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,30 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,10 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,65 \text{ V}$

Exercice 3 Dosage du diiode dans une pile

On réalise la pile suivante :



Le volume de solution dans chaque compartiment est de $10,0 \text{ mL}$; $\text{pH}_1 = 1$; $\text{pH}_2 = 2$.

1. Déterminer la polarité de la pile et la f.e.m. de la pile.
2. En déduire sa réaction de fonctionnement

Au compartiment de droite, on ajoute un volume V d'une solution de thiosulfate de sodium à $c = 0,1 \text{ m/L}$ tout en agitant.

3. Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors dans le compartiment $\textcircled{2}$. Cette réaction est-elle quantitative ?
4. Calculer la f.e.m de la pile pour $V = 5 \text{ mL}$, 20 mL , 30 mL .
5. Ouvrir le fichier `titrage_pile_diiode.py`. Indiquer la valeur du potentiel E_1 (ligne 13) et compléter la boucle `for` (ligne 20) afin d'obtenir une liste de valeurs de f.e.m de la pile associée à la liste des volumes de thiosulfate de sodium versé.
6. Proposer une procédure permettant de calculer la dérivée de la tension en fonction du volume de thiosulfate de sodium versé.
7. Définir une fonction `maxi` qui prend en argument une liste de valeurs numérique et renvoie la position dans la liste de la plus grande valeur.
8. Afficher le volume à l'équivalence.



Données : $E^\circ(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^3) = 1,38 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$.

Exercice 4 Dismutation de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée appartient à deux couples redox : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ_1 = 1,77 \text{ V}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $E^\circ_2 = 0,69 \text{ V}$

Déterminer les différents domaines de prédominance des composés oxygénés dans le cas où $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,10 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4$ et le dioxygène est pris dans son état standard. Conclure.

Exercice 5 Attaque du cuivre par une eau acidulée aérée

Montrer que le cuivre ne réduit pas l'eau acidulée. Montrer par contre qu'il y a oxydation du cuivre si l'eau acidulée ($\text{pH} = 0$) contient du dioxygène.

Données : $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ pour Cu^{2+}/Cu et $E^\circ = 0,52 \text{ V}$ pour Cu^+/Cu

Exercice 6 Stabilisation par précipitation

À une solution contenant CuSO_4 et NaCl telle que $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cl}^-]}{2} = 0,10 \text{ mol/L}$ on ajoute du cuivre en excès.

1. Montrer qu'il se produit la réaction $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{CuCl}$
2. Calculer la constante K° de cette réaction.
3. En déduire l'état final de la solution.

Données : $\text{p}K_S = 7$ pour $\text{CuCl}_{(s)}$, $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ pour Cu^{2+}/Cu et $E^\circ = 0,52 \text{ V}$ pour Cu^+/Cu

Exercice 7 Composition du laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc noté Zn_xCu_y (avec $x + y = 1$). Très facile à usiner, il est utilisé pour la fabrication d'instruments de précision, d'instruments de musique, de robinetterie ou de serrurerie.

Données :

- $M(\text{Zn}) = 65,390 \text{ g/mol}$
- $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$
- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,35 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$
- La réaction d'oxydation du laiton par l'acide nitrique est considérée comme totale.
- L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort.

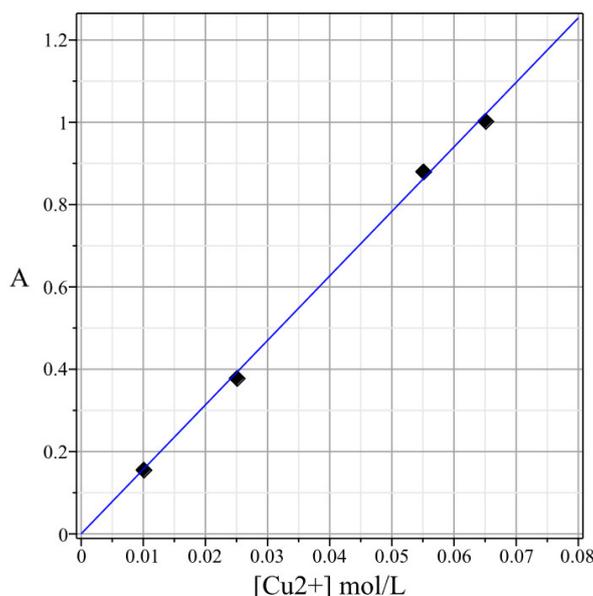


FIGURE 1 – Absorbance mesurée à $\lambda = 811 \text{ nm}$ à 25°C dans une solution d'acide nitrique

Afin de déterminer la composition d'un laiton, on l'oxyde par de l'acide nitrique. Cette oxydation conduit à la formation d'une solution contenant des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Le dosage du cuivre ionique et du zinc ionique présents dans la solution permet alors de déterminer sa composition.

1. Exprimer la masse molaire M du laiton en fonction de y .
2. Écrire l'équation bilan traduisant l'oxydation du laiton Zn_xCu_y par les ions nitrate NO_3^- .

On oxyde une masse $m = 1,5484$ g de laiton par un excès d'acide nitrique. Le volume de la solution résultante vaut $V = 500$ mL. Le cuivre présent dans la solution après réaction est dosé par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorbance A de la solution. Pour ce dosage, la droite d'étalonnage $A = f([\text{Cu}^{2+}])$ est donnée figure 1. L'absorbance de la solution obtenue lors de l'oxydation du laiton est $A = 0,506$

3. Expliquer le principe de cette courbe d'étalonnage.
4. Déterminer la formule statistique du laiton Zn_xCu_y de l'échantillon de laiton testé.

Exercice 8 Pile avec Zinc/Argent

On considère la pile suivante : $\ominus\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \parallel \text{AgNO}_3/\text{Ag}\oplus$

Les solutions qui composent cette pile ont chacune un volume $V = 100$ mL et contiennent, à $t = 0$ $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 à $0,10$ mol/L.

1. Schématiser la pile. Préciser le sens du courant, le sens de circulation des électrons et des ions.
2. Calculer la f.e.m de la pile à $t = 0$.
3. Calculer les concentrations des solution de $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et AgNO_3 lorsque la pile ne débite plus.
4. Calculer la quantité d'électricité disponible dans cette pile.
5. Combien de temps cette pile peut-elle fonctionner en débitant un courant de 100 mA ?

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ V.

Exercice 9 Diagramme potentiel-pH du chlore

On donne le diagramme potentiel-pH du chlore en figure 2.

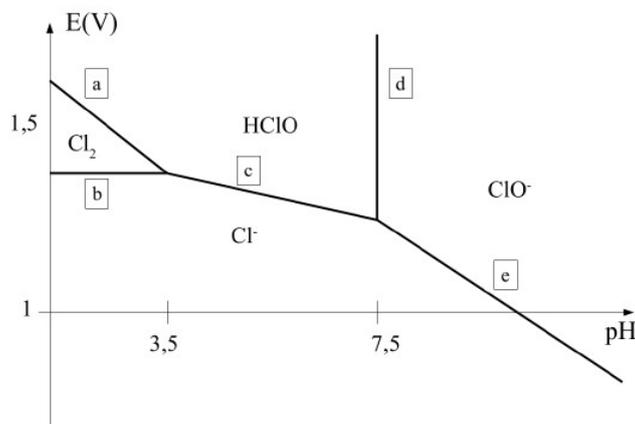


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pH du chlore

Conventions frontières :

- Concentrations égales à 1 mol/L
- pression 1 bar

1. Justifier la position de la frontière d.
2. Calculer la pente de la frontière c.
3. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple HClO/Cl^- .
4. L'eau de Javel est une solution contenant des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- . Pourquoi est-il dangereux d'utiliser simultanément de l'eau de Javel et un détartrant (type acide chlorhydrique) ?



Données :

- Potentiels standards à pH= 0 : $E^\circ(\text{Cl}_{2(aq)}/\text{Cl}^-) = E^\circ_1 = 1,4 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_{2(aq)}) = E^\circ_2 = 1,6 \text{ V}$.
- $\text{pK}_A(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$

Exercice 10 Corrosion du zinc

On peut étudier les aspects thermodynamiques de la corrosion du zinc par voie humide à l'aide du diagramme potentiel-pH (figure 3), tracé à 25 °C pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ pour les espèces Zn, HZnO_2^- , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO_2^{2-} , Zn^{2+} . Les conventions frontières sont :

- il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèce dissoutes ;
- à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à c_0 .
- Pour les espèces gazeuses, la pression partielle $p_i = 1 \text{ bar}$.

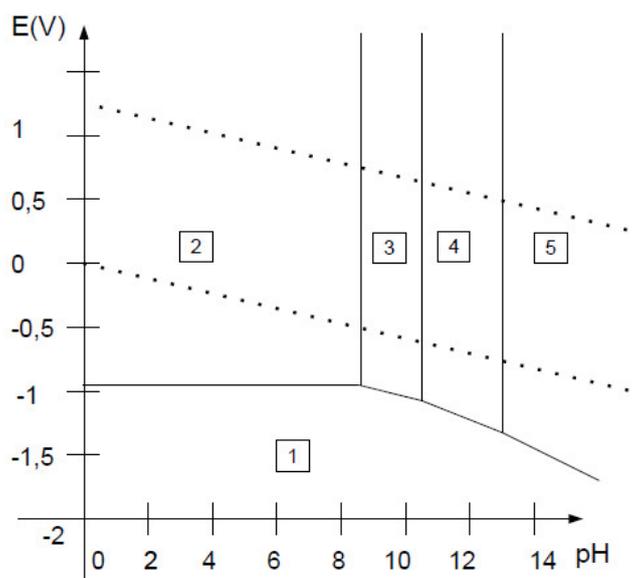


FIGURE 3 – Diagramme potentiel-pH du zinc et de l'eau

1. Montrer que les espèces HZnO_2^- , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO_2^{2-} et Zn^{2+} sont liées par des équilibres acido-basiques. Classer ces espèces par basicité croissante.
2. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de 1 à 5, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.
3. On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples Ox/Red correspondants et établir l'équation des deux droites.
4. Une lame de zinc est placée en solution aqueuse désaérée. Le zinc est-il corrodé ? Écrire l'équation de réaction associée dans la solution de pH= 4 puis pour une solution de pH= 9.
5. Le diagramme permet-il de savoir si la corrosion du zinc a bien lieu et si elle se déroule rapidement ?

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Exercice 11 Hydrométallurgie d'un minerai de cuivre

Les minerais de cuivre sont de deux types principaux : les minerais dits sulfurés dans lesquels l'élément cuivre est associé à l'élément soufre et les minerais oxydés dans lesquels il est associé à l'élément oxygène. On s'intéresse ici au traitement d'un minerai contenant l'élément cuivre uniquement sous forme de l'oxyde CuO . Le minerai est tout d'abord broyé, puis subit une lixiviation sulfurique (avec un acide fort de concentration 0,8 mol/L en excès).

1. La lixiviation donne des ions Cu^{2+} . Écrire l'équation de la réaction correspondante.

Une des principales impuretés métalliques contenues dans le minerai de départ correspond à l'élément fer. Ce fer passe en solution lors de la lixiviation sous forme d'ions Fe^{2+} . Avant de réaliser l'électrolyse de la solution obtenue, il convient de la purifier de ces ions Fe^{2+} .

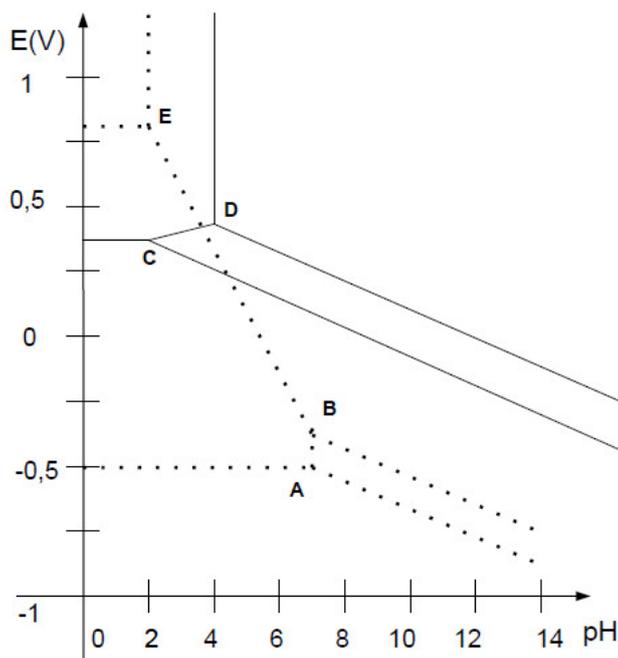


FIGURE 4 – Diagramme potentiel-pH du fer et du cuivre. A(7,5;-0,5), B(7,5;-0,22), C(2;0,34), D(2;0,77), E(2;0,46)

Sur la figure 4, se trouvent superposés les diagrammes potentiel-pH du fer (en pointillés) et du cuivre (traits pleins). La convention de tracé est une concentration totale en espèces solubles de 1 mol/L pour le cuivre et de 0,001 mol/L pour le fer. Les espèces prises en compte pour le fer sont Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et pour le cuivre Cu , Cu^{2+} , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

2. Placer les différentes espèces dans les différents domaines de ce diagramme.
3. Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar.
4. On insuffle de l'air ou du dioxygène pur dans la solution obtenue après lixiviation. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu et calculer sa constante d'équilibre.
5. Proposer alors une opération à réaliser pour pouvoir séparer ensuite l'élément fer de l'élément cuivre par simple filtration.

Exercice 12 Acier inoxydable

L'acier inoxydable est un alliage majoritairement composé de fer, de moins de 1,2% (en masse) de carbone et contenant également au moins 10,5% (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

1. Le chrome a pour numéro atomique $Z = 24$. En appliquant les règles usuelles de remplissage, proposer une configuration électronique de l'atome de chrome dans son état fondamental.
2. En réalité la configuration électronique du chrome dans son état fondamental fait exception à l'une des règles de remplissage et se termine par $ns^1(n-1)d^5$. Justifier ce comportement particulier.

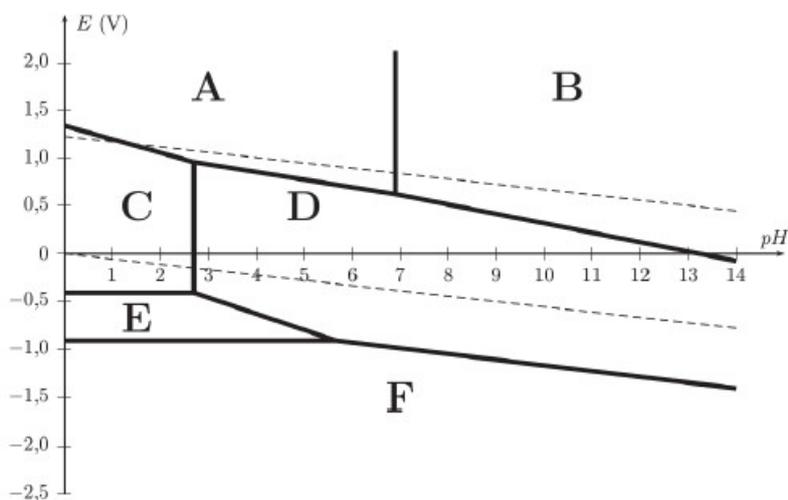


FIGURE 5 – Diagramme potentiel-pH du chrome

La figure 5 présente un diagramme potentiel-pH simplifié du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol/L. Ce diagramme fait intervenir les 6 espèces suivantes : $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Cr}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$, $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$

3. Montrer que $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ sont des couples acide-base.
4. Identifier l'espèce chimique correspondant à chacun des domaines (A,B,C,D,E,F) du diagramme.
5. Sur ce diagramme ont été portées les deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles.
6. Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

Dans le cas d'un acier inoxydable, une couche de passivation dite native se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. L'acier inoxydable résiste toujours très bien à la corrosion.

7. Cette constatation peut-elle être expliquée par l'analyse précédente ?