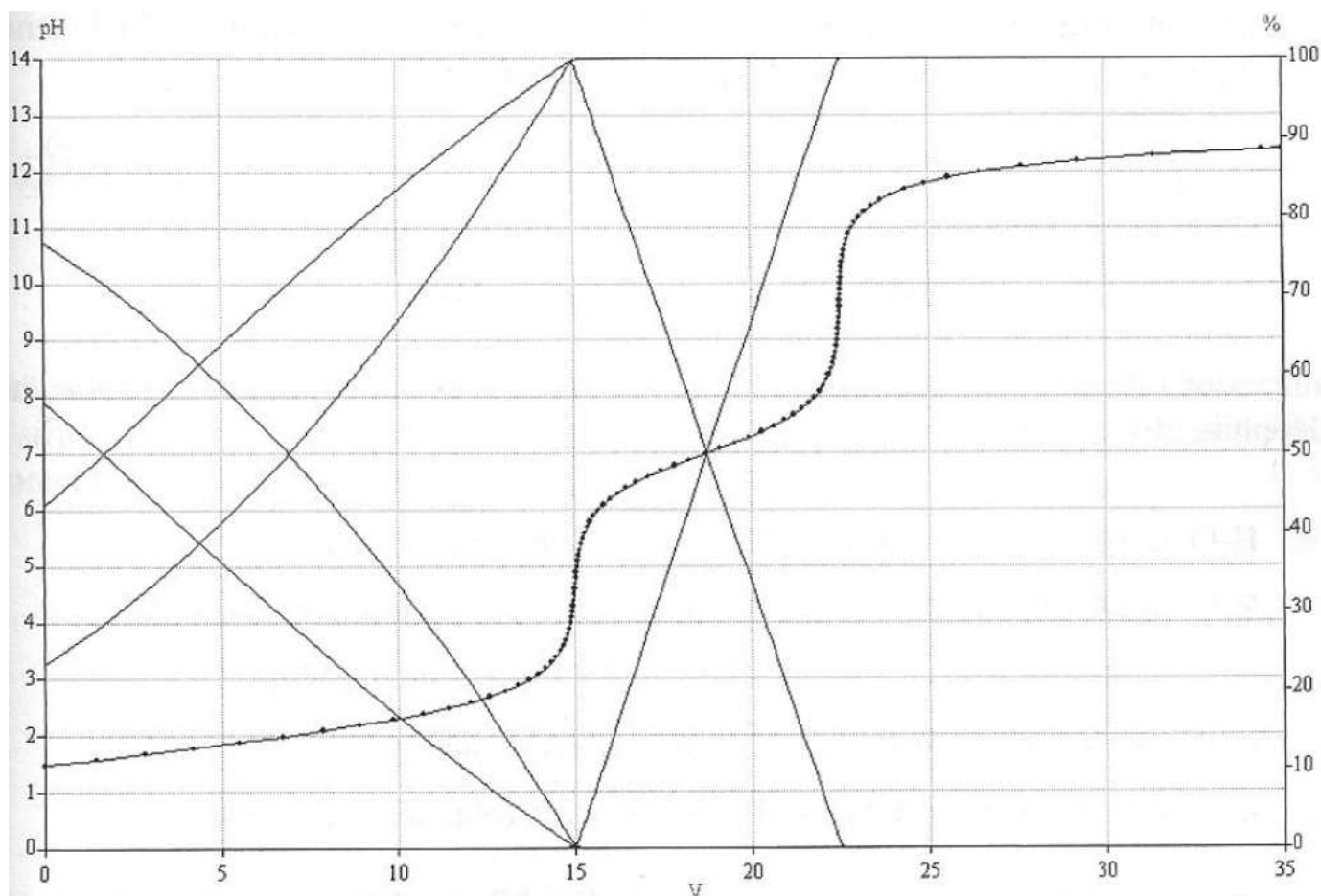


Solutions aqueuses et oxydoréduction

Exercice 1 : Titrage d'un mélange d'acide (15-20 minutes)

1. Indiquer les structures de Lewis de SO_2 , SO_3 , SO_3^{2-} , H_2S , ainsi que leur géométrie prévue par la méthode VSEPR.

2. Le dosage de 30,0 mL d'un mélange de H_2SO_3 et H_2SO_4 par la soude décimolaire est simulée ci-dessous :



2.a. Attribuer clairement, en repassant en couleur, les courbes de distribution aux espèces HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2SO_3 , HSO_3^- et SO_3^{2-} .

2.b. En détaillant votre démarche, déterminer les concentrations en acide sulfureux et en acide sulfurique dans la solution de départ.

2.c. Indiquer le protocole de titrage et le matériel qu'il faut utiliser pour tracer cette courbe de titrage.

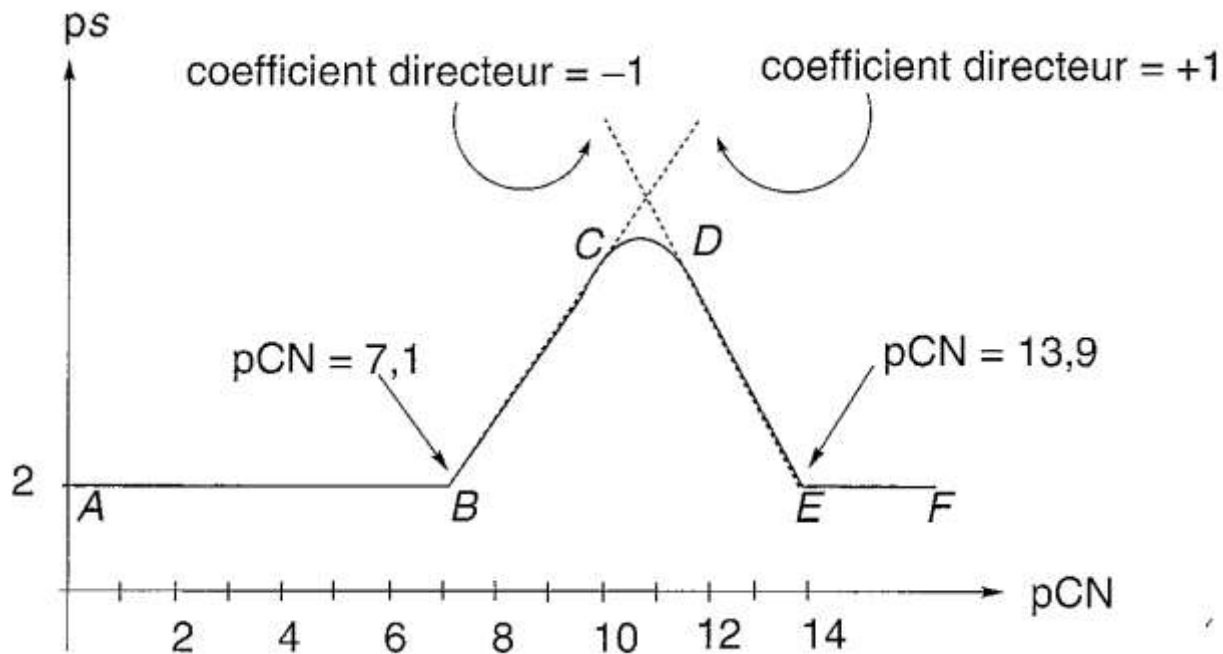
3. Calculer le pH à la deuxième équivalence du titrage.

Données :

- $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,6$
- $\text{pK}_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,0$
- $\text{pK}_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$

Exercice 2 : Solubilité du cyanure d'argent (10-15 minutes)

Une solution de cyanure de sodium est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On considère les espèces suivantes : le cyanure d'argent solide $\text{AgCN}_{(s)}$ et le complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$. On note K_s le produit de solubilité du cyanure d'argent solide et β la constante de formation du complexe. L'allure du graphe $pS = f(p\text{CN})$ à 298 K est fournie à la figure suivante, s désigne la solubilité totale du cyanure d'argent et $p\text{CN} = -\log([\text{CN}^-])$.



Déterminer à partir du graphe la valeur numérique de pK_s , la formule du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{(n-1)-}$ et la valeur numérique de β .

Exercice 3 : Diagramme potentiel – pH du vanadium (20-25 minutes)

On considère le vanadium solide $V_{(s)}$, les espèces solubles dans l'eau : V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ , et les hydroxydes $V(OH)_p$ et $VO_n(OH)_p$. Pour le diagramme E-pH du vanadium, la concentration de tracé est de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

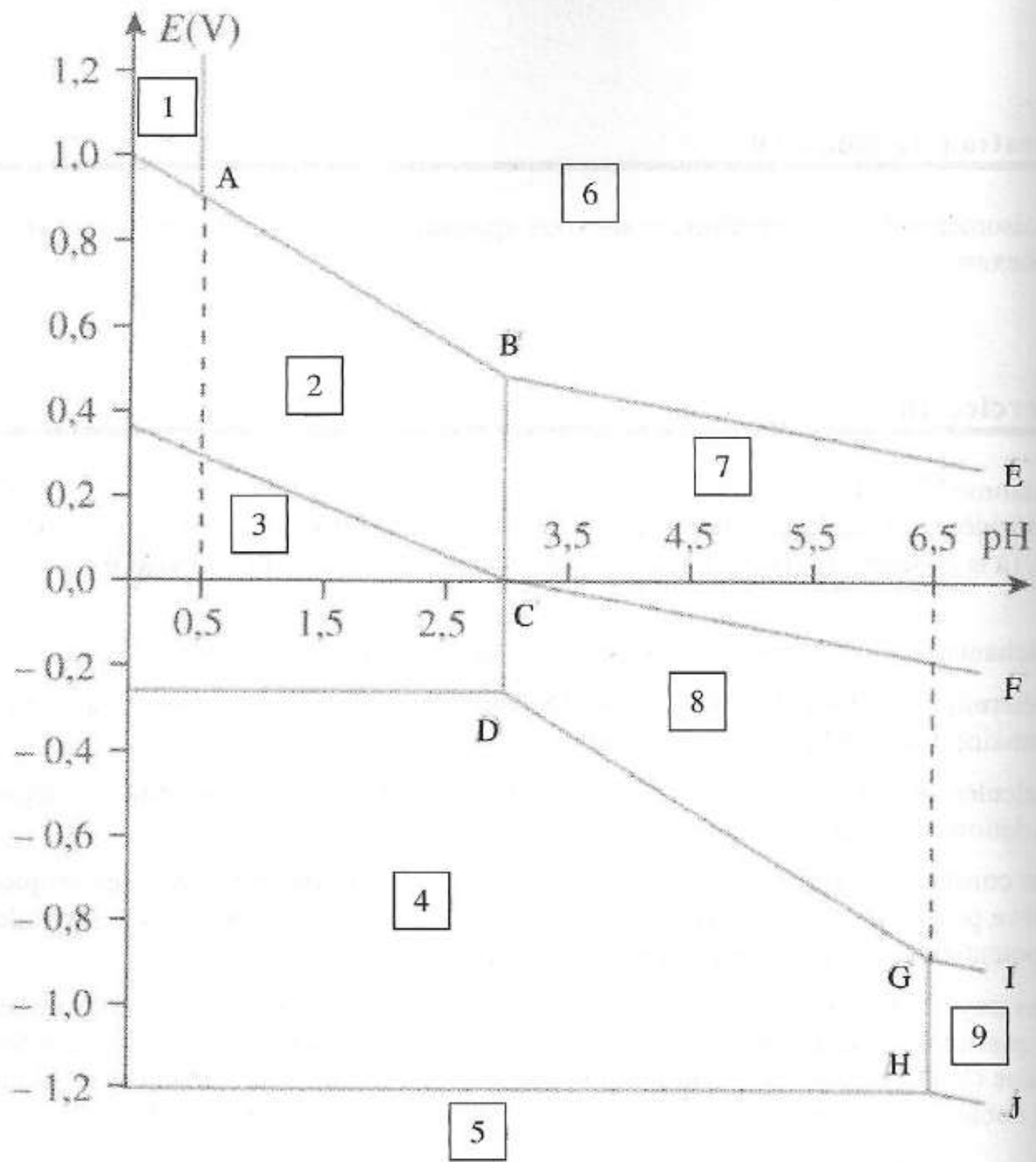
1. Après avoir rappelé les règles de remplissage électronique, donner la configuration électronique du vanadium et indiquer son degré d'oxydation maximal.
2. Déterminer les formules des hydroxydes $V(OH)_p$ associés aux espèces solubles et attribuer les domaines sur le diagramme E-pH donné plus bas.
3. Calculer le produit de solubilité des espèces solides du vanadium au degré d'oxydation (II) et du vanadium au degré d'oxydation (V).
4. Déterminer la valeur de la pente de la portion (BE).
5. On constate que l'hydroxyde qui a le degré d'oxydation maximal est rouge brique. On élève progressivement, à $\text{pH} = 2$, le potentiel d'une solution d'ions V^{2+} . A partir de quel potentiel le précipité rouge brique apparaît-il ?
6. Les oxydes du vanadium (de la forme V_2O_x) correspondant aux quatre hydroxydes de la question 2, occupent pratiquement les mêmes domaines que ceux-ci. Donner les formules (V_2O_x) des quatre oxydes. Sont-ils stables dans l'eau ? Le vanadium est-il un métal noble ? Comment expliquer l'absence de réaction du vanadium dans l'eau ?

Données :

Numéro atomique du vanadium : $Z = 23$

On prendra : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06$

Couple redox	VO_2^+ / VO^{2+}	VO^{2+} / V^{3+}	V^{3+} / V^{2+}	V^{2+} / V	$O_{2(g)} / H_2O$
$E^0(V)$	1,00	0,36	- 0,25	- 1,18	1,23



Exercice 4 : Diagramme E-pI de l'argent (D'après oral Centrale)

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

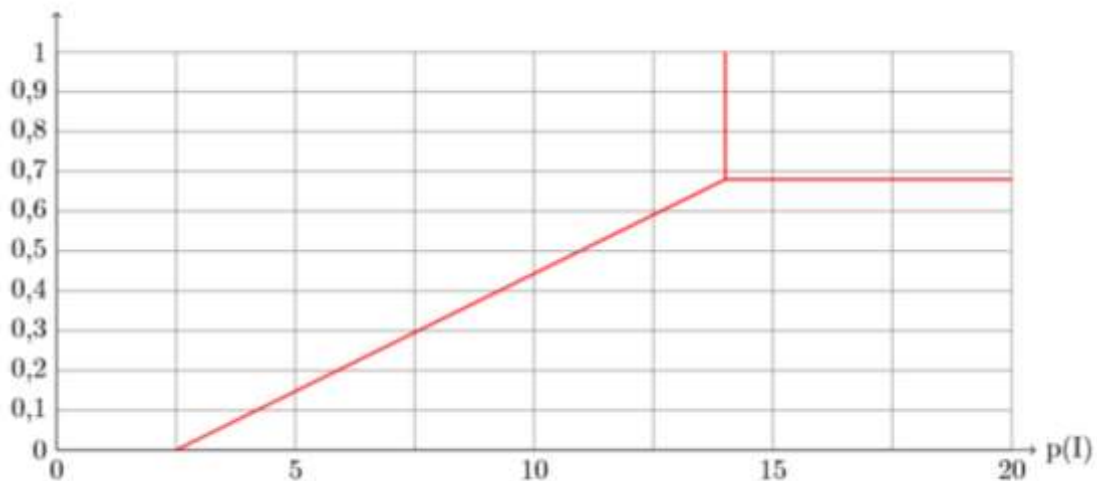
1) À quoi correspond l'état standard des deux premières espèces du tableau suivant ?

À 25°C	$\text{Ag}(s)$	Ag_{aq}^+	$\text{AgI}(s)$	I_{aq}^-
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	105,6	-61,8	-55,2
$\Delta_f G^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	77,1	-66,2	-51,6
S° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	42,6	72,7	115,5	111,3
C_p° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	25,4	21,8	56,8	142,3

Les valeurs relatives aux espèces dissoutes sont données dans l'échelle des concentrations molaires.

2.a) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dissolution de l'iodure d'argent dans l'eau à 25 °C par deux méthodes différentes.

2.b) Montrer que la valeur obtenue est en accord avec le diagramme potentiel-pI ci-dessous.



Simulation du diagramme potentiel-pI de l'argent à 25 °C (espèces $\text{Ag}^+(aq)$, $\text{Ag}(s)$, $\text{AgI}(s)$) pour une concentration de travail : $C_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

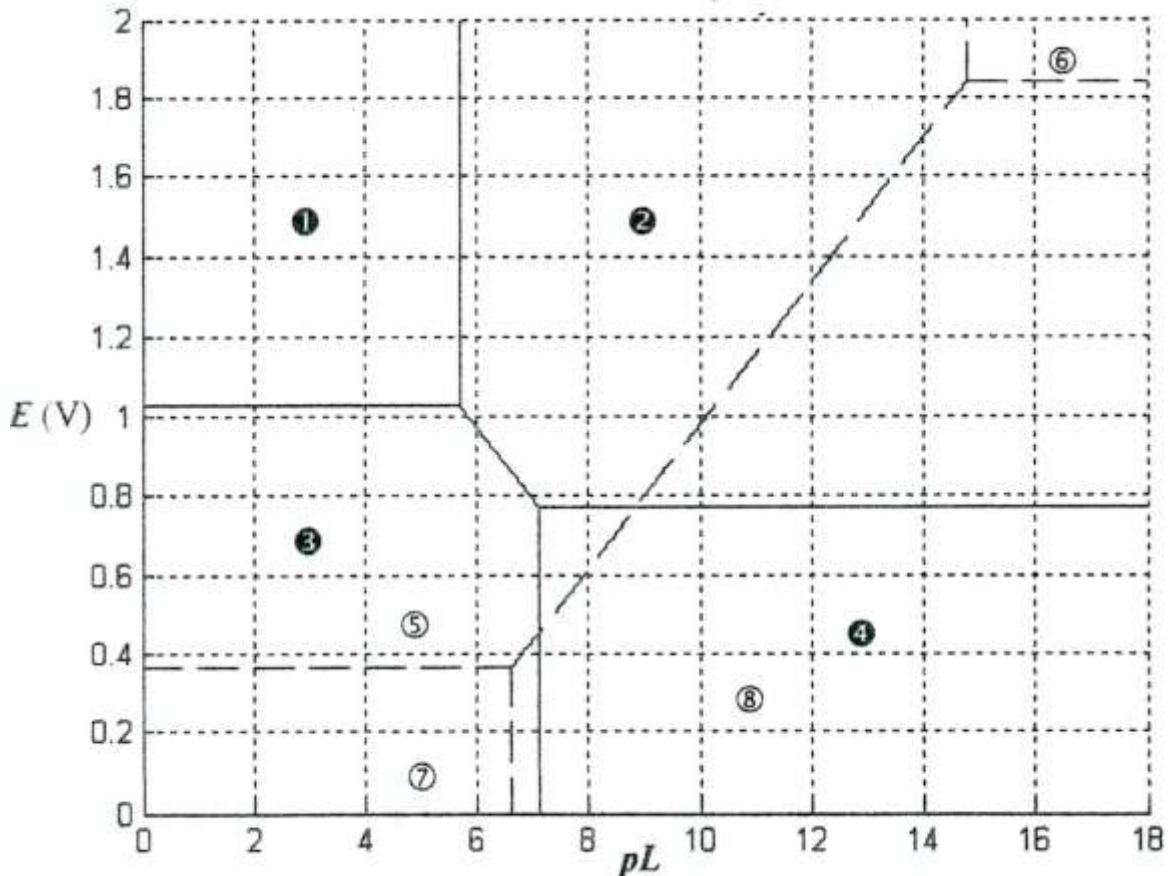
3) Comment est modifié qualitativement ce diagramme lorsque la température augmente ?

Exercice 5 : Dosage redox

L'orthophénantroline notée L est un ligand des ions du fer et du cobalt. Il peut se former les complexes :

- $[\text{FeL}_3]^{2+}$ de constante globale de formation $\beta_a = 10^{21,3}$;
- $[\text{FeL}_3]^{3+}$ de constante globale de formation $\beta_b = 10^{17,1}$;
- $[\text{CoL}_3]^{2+}$;
- $[\text{CoL}_3]^{3+}$.

Le diagramme E – pL des degrés d'oxydation (II) et (III) du fer et du cobalt est tracé pour une concentration en espèces dissoutes égale à 1 mol.L⁻¹. Le diagramme du fer est représenté en trait plein (domaines 1 à 4), le diagramme cobalt en pointillés (domaines 5 à 8).



1. Associer une espèce chimique à chaque domaine.
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, la constante globale de formation du complexe $[\text{CoL}_3]^{2+}$ et la pente de la frontière 5/8.
3. Retrouver par le calcul les équations des frontières du diagramme E – pL du fer. On donne $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$.

Le suivi potentiométrique du dosage d'une solution contenant des ions Fe^{2+} et Co^{2+} par une solution d'ions Ce^{4+} conduit aux résultats suivants :

- En l'absence de L, la courbe potentiométrique présente un unique saut de potentiel pour un volume versé V_1 .
- En présence de L, la courbe potentiométrique présente deux sauts de potentiel pour des volumes versés V'_1 et V'_2 avec $V'_2 - V'_1 = V_1$.

On donne le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,44 \text{ V/ESH}$.

4. Inclure sur le diagramme le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et interpréter les résultats des dosages. Les ions du cérium ne sont pas complexés par le ligand L.

Exercice 6 : HOO^- en solution aqueuse (D'après Centrale 2011)

On se propose d'étudier les portions de droite du diagramme E-pH relatif à HO_2^- formant des couples redox avec H_2O et $\text{O}_2(\text{g})$.

Les équations des deux portions de droite sont (en Volt) :

$$E_1 = 2,08 - 0,09 \text{ pH}$$

$$E_2 = 0,38 - 0,03 \text{ pH}$$

Par convention, il a été considéré pour établir ces équations que sur une frontière :

- Toutes les espèces dissoutes sont à la concentration de $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$
- Tous les gaz sont pris dans les conditions standard à 25°C

HO_2^- est une monobase dans l'eau, de $\text{p}K_A = 12,0$ à 25°C .

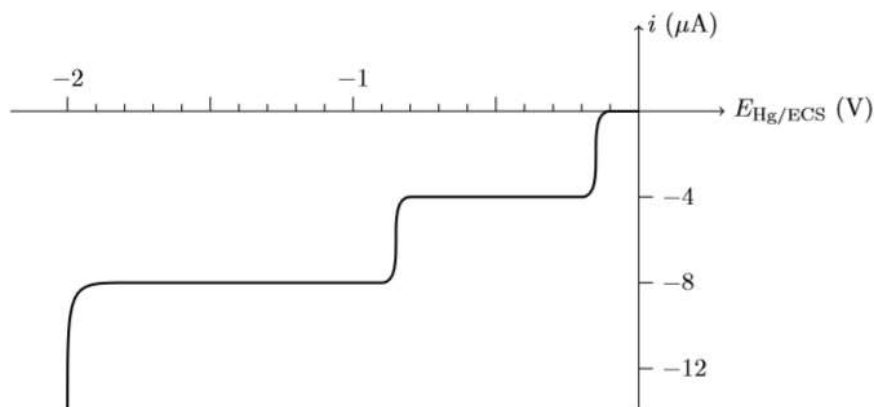
1. Donner une représentation du diagramme E-pH relatif à HO_2^- . Une réponse rigoureuse est attendue.

Pourquoi les solutions aqueuses renfermant HOO^- ont-elles une durée de conservation limitée ?

2. On enregistre les courbes i-E sur un électrode de mercure, dans une solution aqueuse à 25°C renfermant du chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ et **saturée en air**. L'allure est donnée ci-dessous.

On précise que :

- La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de mercure et une électrode au calomel saturé ($E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$) ;
- La hauteur relative des deux paliers est inchangée si le chlorure de potassium est à $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$.



2.a. Décrire succinctement le montage expérimental utilisé pour tracer cette courbe.

2.b. Interpréter précisément la portion de courbe i-E qui vous est donnée.

2.c. Indiquer la relation entre intensité et consommation du réactif pour chacune des transformations.

2.d. Comparer à l'aide de la courbe les surtensions de seuil (surtensions minimales) des différents systèmes.

2.e. Dans quelle zone de potentiel faut-il se placer pour obtenir du peroxyde d'hydrogène dans la solution ? En supposant que ce produit ne se dégrade pas pendant la durée de l'expérience, quelle quantité maximale sera produite en une journée de fonctionnement du système dans les conditions de l'enregistrement des courbes fournies ? On précise que le barbotage d'air est constant de manière à assurer une saturation en air.

2.f. Pour augmenter la quantité de peroxyde d'hydrogène produit, on peut penser modifier :

- L'agitation ;
- L'aire de l'électrode ;
- La valeur du potentiel de l'électrode ;
- La température ;
- La température ;
- La pression.

Commenter chacune des possibilités.