Chimie | Chapitre 8 | Correction TD (C8)

Exercice n°1 • Diagramme du fer *cours*

Cf. cours.

Exercice n°2 • Diagramme du zinc ★☆☆

1) Degré d'oxydation du zinc : 0 pour Zn et +II pour Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$.

2) Pour les solides (Zn et $Zn(OH)_2$) : domaine d'existence. Pour les ions (Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$) : domaine de prédominance.

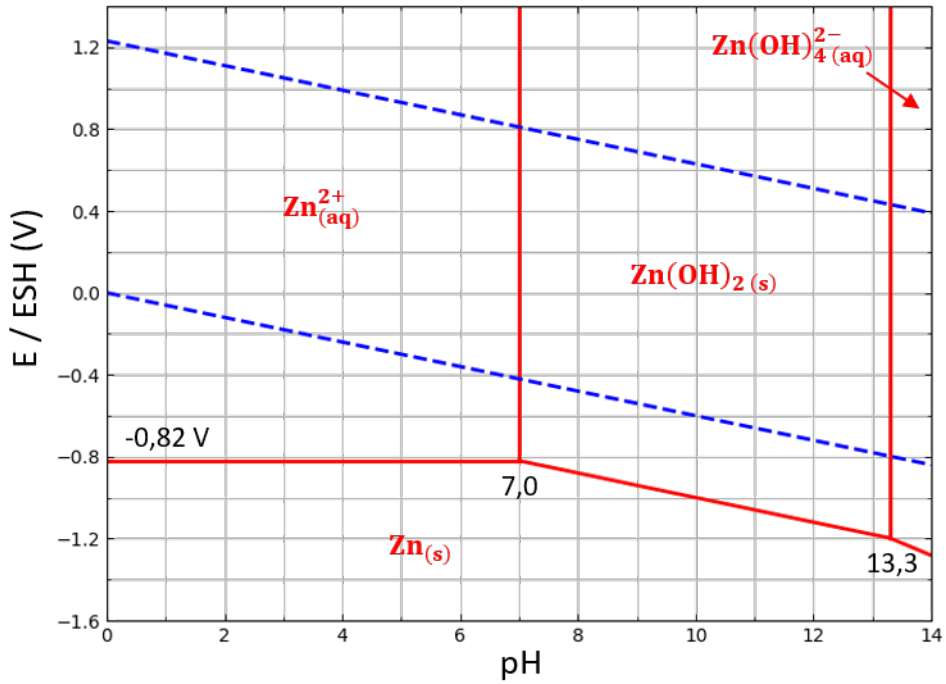
Zn a le degré d'oxydation le plus faible : il se trouve en bas du diagramme. Les trois autres sont en haut, séparés par des frontières verticales. Il s'agit donc de couples acido-basiques. De plus,

$$Zn^{2+} + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,H^+$$

Donc Zn^{2+} est plus acide que $Zn(OH)_2$. Enfin,

$$Zn(OH)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_4^{2-} + 2\,H^+$$

Donc $Zn(OH)_2$ est plus acide que $Zn(OH)_4^{2-}$. On en déduit le diagramme suivant.



3) Frontière Zn^{2+}/Zn :

Demi équation :

$$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn \quad \Rightarrow \quad E = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ}\right)$$

Pente de $\boxed{0}$.

Frontière $Zn(OH)_2/Zn$:

Demi équation :

$$Zn(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = Zn + 2\,H_2O$$

$$\Rightarrow \quad E = E^\circ(Zn(OH)_2/Zn) + \frac{0,06}{2}\log\left(\left(\frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ}\right)^2\right) = cte - 0,06\,pH$$

Pente de $\boxed{-0,06\,pH}$.

Frontière $Zn(OH)_4^-/Zn$:

Demi équation :

$$\text{Zn(OH)}_4^- + 4\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{Zn} + 4\,\text{H}_2\text{O}$$

$$\Rightarrow \quad E = E^\circ(\text{Zn(OH)}_4^-/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[\text{Zn(OH)}_4^-]\,[\text{H}^+]^4}{(C^\circ)^5}\right) = cte - 0,12\,pH$$

Pente de $\boxed{-0,12\,pH}$.

4) Fait en cours :

$$\boxed{E = -0,06\,pH} \qquad \boxed{E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\,pH}$$

5) Zone d'immunité : zone de Zn. Zone de passivation : zone de Zn(OH)_2. Zone de corrosion : zones de Zn^{2+} et de Zn(OH)_4^-.

6) Oui car la zone d'immunité du zinc est disjointe de la zone de prédominance de l'eau.

7) Non, la thermodynamique ne donne aucune information sur la cinétique.

8) Frontière Zn^{2+}/Zn :

Sur la frontière, $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tr}$. Ainsi,

$$\text{Zn}^{2+} + 2\,\text{e}^- = \text{Zn} \quad \Rightarrow \quad E_{fr} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) = -0,82\ \text{V}$$

On en déduit :

$$\boxed{E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\ \text{V}}$$

Frontière $\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}^{2+}$:

$$\text{Zn(OH)}_2 = \text{Zn}^{2+} + 2\,\text{HO}^- \qquad K_s$$

Or, sur la frontière, $[\text{Zn}^{2+}] = C_{tr}$, $pH = 7,0$ et Zn(OH)_2 existe. Donc à l'équilibre, sur la frontière :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]\,[\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3} = 10^{-16} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pK_s(\text{Zn(OH)}_2) = 16}$$

Exercice n°3 • Diagramme du molybdène ★★☆

1) Degré d'oxydation du molybdène :

Mo	Mo^{3+}	MoO_2	MoO_3	$HMoO_4^-$	MoO_4^{2-}
0	+III	+IV	+VI	+VI	+VI

2) Pour les solides (Mo, MoO_2 et MoO_3) : domaine d'existence. Pour les ions (Mo^{3+}, $HMoO_4^-$ et MoO_4^{2-}) : domaine de prédominance.

Rappel : à pH fixe, plus le potentiel est important, plus le degré d'oxydation est grand. Cela permet de placer Mo, Mo^{3+} et MoO_2 (on se place par exemple à $pH = 2$: plus on monte en potentiel, plus le do augmente) dans les trois zones du bas, et MoO_3, $HMoO_4^-$ et MoO_4^{2-} dans les zones du haut, séparées par des frontières verticales.

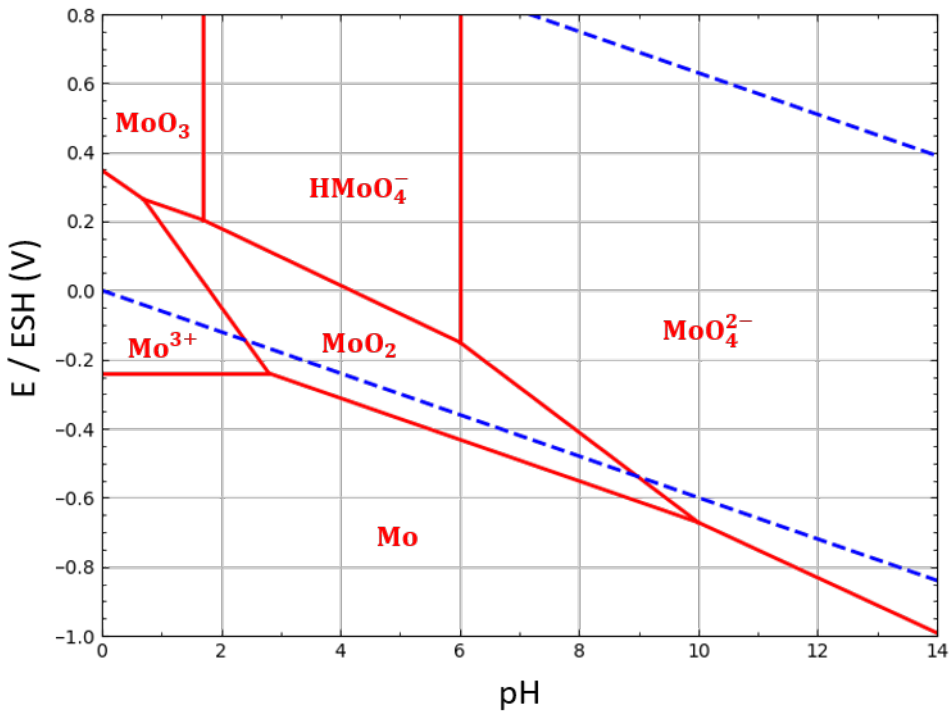
Pour trier ces trois derniers, cherchons les réactions acido-basiques associées.

$$\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HMoO}_4^- + \text{H}^+$$

Donc MoO_3 est plus acide que $HMoO_4^-$

$$\text{HMoO}_4^- = \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+$$

Donc $HMoO_4^-$ est plus acide que MoO_4^{2-}. On en déduit le diagramme suivant.



3) Frontière Mo^{3+}/Mo :

Demi équation :

$$Mo^{3+} + 3\,e^- = Mo \quad \Rightarrow \quad E = E^\circ(Mo^{3+}/Mo) + \frac{0,06}{3}\log\left(\frac{[Mo^{3+}]}{C^\circ}\right)$$

Or, sur la frontière, $[Mo^{3+}] = C_{tr}$. Donc :

$$E_{fr} = -0,24 = -0,20 + 0,02\log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_{tr} = 10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}}$$

4) Frontière $MoO_4^{2-}/HMoO_4^-$:

Demi équation :

$$HMoO_4^- = MoO_4^{2-} + H^+ \qquad K_a$$

Or, sur la frontière, $[HMoO_4^-] = [MoO_4^{2-}] = \dfrac{C_{tr}}{2}$ et $pH = 6$. Donc, à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[MoO_4^{2-}]\,[H^+]}{[HMoO_4^-]\,C^\circ} = 10^{-6} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pK_a = 6}$$

5) Dismutation de MoO_2 en Mo et MoO_4^{2-}.

6) Médiamutation de $HMoO_4^-$ et Mo en MoO_2 .

Exercice n°4 • Diagramme du brome ★★☆

1) Degré d'oxydation du brome :

Édifice	Br_2	Br^-	BrO_3^-
do	0	-I	+V
Zone	B	A	C

2) Pour des pH trop élevés, Br_2 se dismute selon la réaction (r).

$$\begin{array}{rl} (1) & Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^- \\ (2) & 2\,BrO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = Br_2 + 6\,H_2O \\ (r) = 5\cdot(1) - (2) & \boxed{6\,Br_2 + 6\,H_2O = 2\,BrO_3^- + 10\,Br^- + 12\,H^+} \end{array}$$

3) Frontière Br_2/Br^- :

Demi équation :

$$Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^- \quad \Rightarrow \quad E = E_1^\circ + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[Br_2]\,C^\circ}{[Br^-]^2}\right)$$

Or, sur la frontière, $[Br_2] = [Br^-] = C_{tr}$. Donc :

$$E_{fr} = 1,18 = 1,09 + 0,03\log\left(\frac{C^\circ}{C_{tr}}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_{tr} = 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}}$$

4) Frontière BrO_3^-/Br_2 :

Demi équation :

$$2\,BrO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- = Br_2 + 6\,H_2O$$

$$\Rightarrow \quad \begin{array}{rcl} E & = & E_2^\circ + \dfrac{0,06}{10}\log\left(\dfrac{[BrO_3^-]^2\,[H^+]^1\,2}{[Br_2]\,(C^\circ)^1\,3}\right) \\ & = & E_2^\circ + \dfrac{0,06}{10}\log\left(\dfrac{C_{tr}}{C^\circ}\right) - 0,072\,pH \\ & = & \boxed{1,452 - 0,072\,pH} \end{array}$$

Frontière BrO_3^-/Br^- :

Demi équation :

$$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- = Br^- + 3\,H_2O$$

$$\Rightarrow \quad \begin{array}{rcl} E & = & E_3^\circ + \dfrac{0,06}{6}\log\left(\dfrac{[BrO_3^-]\,[H^+]^6}{[Br^-]\,(C^\circ)^6}\right) \\ & = & \boxed{E_3^\circ - 0,06\,pH} \end{array}$$

5) Pour trouver E_3°, il faut trouver le point d'intersection entre les droites 1 et 2.

Équation des deux droites :

$$E_1 = 1,18 \quad \text{et} \quad E_2 = 1,452 - 0,072\,pH \quad \Rightarrow \quad \left\{\begin{array}{l} E_{inter} = 1,18\ \text{V} \\ pH_{inter} = 3,78 \end{array}\right.$$

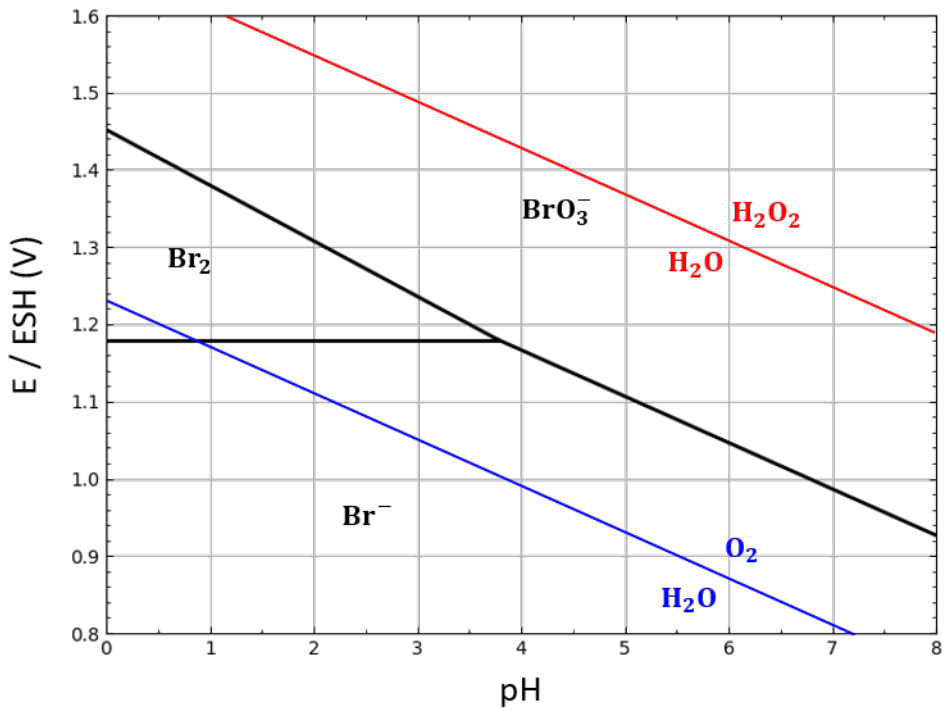
On injecte ces coordonnées dans l'équation de la droite frontière de BrO_3^-/Br^- :

$$E_{inter} = E_3^\circ - 0,06\,pH_{inter} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_3^\circ = 1,41\ \text{V}}$$

6) Frontière H_2O_2/H_2O :

Demi équation :

$$\begin{aligned} & H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O \\ E &= E_4^\circ + \frac{0,06}{6}\log\left(\frac{[H_2O_2]\,[H^+]^2}{(C^\circ)^3}\right) \\ \Rightarrow \quad &= E_4^\circ + \frac{0,06}{6}\log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) - 0,06\,pH \\ &= \boxed{1,67 - 0,06\,pH} \end{aligned}$$



7) On a :

$$\begin{aligned} (1) \quad & Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^- \\ (2) \quad & H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O \\ (r) = (2) - (1) \quad & \boxed{H_2O_2 + 2\,Br^- + 2\,H^+ = Br_2 + 2\,H_2O} \end{aligned}$$

Deux électrons sont échangés, ainsi :

$$\boxed{K = 10^{\frac{2}{0,06}(1,76-1,09)} = 10^{22,3} \gg 1}$$

8) On superpose également la frontière O_2/H_2O (cf. ci-dessus). On constate que :

- Les solutions aqueuses de dibrome sont stables si $pH < 1,8$ (environ). Si $1,8 < pH < 3,78$, le dibrome oxyde l'eau. Si $pH > 3,78$, le dibrome se dismute naturellement.
- Les solutions aqueuses de bromate de potassium sont instables : BrO_3^- oxyde H_2O pour former Br_2 et O_2.
- Les solutions aqueuses de bromure de potassium sont stables.
- Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont instables : H_2O_2 se dismute naturellement.

Exercice n°5 • [Dosage] Dosage d'un biocarburant ★★★

1) Degré d'oxydation du manganèse :

Édifice	Mn	MnO_2	$Mn(OH)_2$	Mn^{2+}	MnO_4^-	MnO_4^{2-}
do	0	+IV	+II	+II	+VII	+VI
Zone	6	3	5	4	1	2

De plus, on a la réaction :

$$Mn^{2+} + 2\,H_2O = Mn(OH)_2 + 2\,H^+$$

Mn^{2+} (zone 4) est donc plus acide que $Mn(OH)_2$ (zone 5).

2) Frontière $Mn^{2+}/Mn(OH)_2$:

Réaction de dissolution de $Mn(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2 = Mn^{2+} + 2\,HO^- \qquad K_s = 10^{-12,7}$$

À la frontière, $Mn^{2+} = C = 10^{-2}$ mol·L^{-1} et le solide existe. On en déduit :

$$K_s = 10^{-12,7} = \frac{[Mn^{2+}]\,[HO^-]^2}{(C^\circ)^3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH = 8,65}$$

3) Frontière CH_3COOH/CH_3COO^- : Il s'agit d'une frontière verticale, donc entre les deux espèces d'un couple AB. À la frontière, $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$, donc :

$$\boxed{pH = pK_a = 4,8}$$

4) Frontière MnO_2/Mn^{2+} :

Réaction :

$$\text{MnO}_2 + 4\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\,\text{H}_2\text{O}$$

On se place à $pH = 0$ (milieu très acide). On a $\text{Mn}^{2+} = C = 10^{-2}$ mol·L^{-1}. On pose $E_4^\circ = E^\circ\big(\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}^{2+}\big)$. Potentiel de Nernst :

$$E = 1,3\,\text{V} = E_4^\circ + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C^\circ}{C}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_4^\circ = 1,24\,\text{V}}$$

5) Protocole :

- Prélever 5 mL de la solution mère S_1 à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL.
- Verser dans une fiole jaugée de 50 mL.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

6) À l'aide du graphique, on constate que l'éthanol va se transformer en acide acétique.

$$\text{MnO}_4^- + 8\,\text{H}^+ + 5\,\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\,\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CH}_3\text{COOH} + 4\,\text{H}^+ + 4\,\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$$

On en déduit la réaction finale : $(r) = 4\cdot(1) - 5\cdot(2)$. Cette réaction est totale et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est le réactif limitant. On note n_d la quantité restante de MnO_4^- que l'on va doser dans la suite.

	$4\,\text{MnO}_4^-$	$+$	$12\,\text{H}^+$	$+$	$5\,\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$=$	$4\,\text{Mn}^{2+} + 11\,\text{CH}_3\text{COOH} + 11\,\text{H}_2\text{O}$
EI	C_3V_3		/		n_{EtOH}		
EF	n_d		/		0		

Avec :

$$n_d = C_3V_3 - \frac{4n_{\text{EtOH}}}{5}$$

7) Demi-réaction :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \text{MnO}_4^- + 8\,\text{H}^+ + 5\,\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\,\text{H}_2\text{O} \\ (2) \quad & \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \\ (r) = (1) - 5\cdot(2) \quad & \text{MnO}_4^- + 8\,\text{H}^+ + 5\,\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 4\,\text{H}_2\text{O} + 5\,\text{Fe}^{3+} \end{aligned}$$

8) Une réaction du dosage doit être rapide et totale. On ne peut pas doser directement l'éthanol par MnO_4^- car la réaction est lente et nécessite un chauffage.

9) Calcul de la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2, ainsi que la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1.

D'après la question 8, à l'équivalence, on a :

$$n_d = \frac{C_4V_E}{5} = C_3V_3 - \frac{4n_{\text{EtOH}}}{5}$$

On en déduit la quantité d'éthanol dans les $V_2 = 2$ mL de S_2 prélevé.

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{5}{4}\left(C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5}\right)$$

Il faut multiplier ce nombre par 25 pour avoir la quantité totale d'éthanol dans les 50 mL de la solution S_2.

$$\boxed{n_2 = 25 \times \frac{5}{4}\left(C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5}\right) = 18,75\cdot 10^{-3}\ \text{mol}}$$

On en déduit alors la concentration dans S_2 puis la concentration dans S_1.

$$\boxed{C_2 = \frac{n_2}{50\ \text{mL}} = 0,375\ \text{mol·L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad C_1 = 10 \times C_2 = 3,75\ \text{mol·L}^{-1}}$$

10) Le mélange est acide pour ne pas former Mn(OH)_2. La réaction chimique est possible puisque MnO_4^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ n'ont pas de domaine commun, donc ils sont instables.

Exercice n°6 • Diagramme du cuivre ★★★

1) Degré d'oxydation du cuivre :

Édifice	Cu	Cu^+	Cu^{2+}	Cu_2O	Cu(OH)_2
do	0	+I	+II	+I	+II

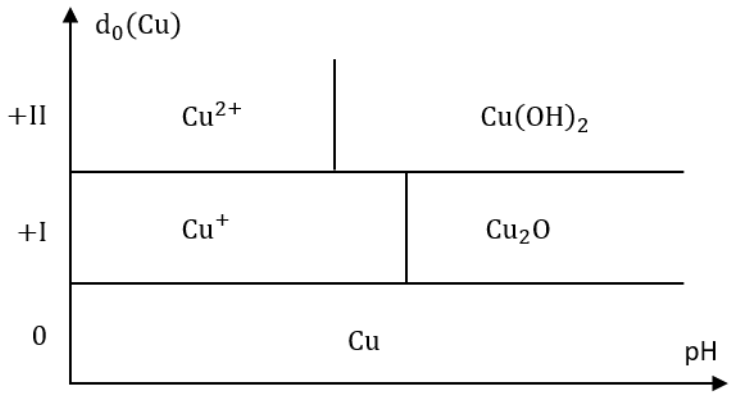
Déterminons les couples acido-basiques.

$$2\,\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\,\text{H}^+$$

Donc Cu^+ est plus acide que Cu_2O.

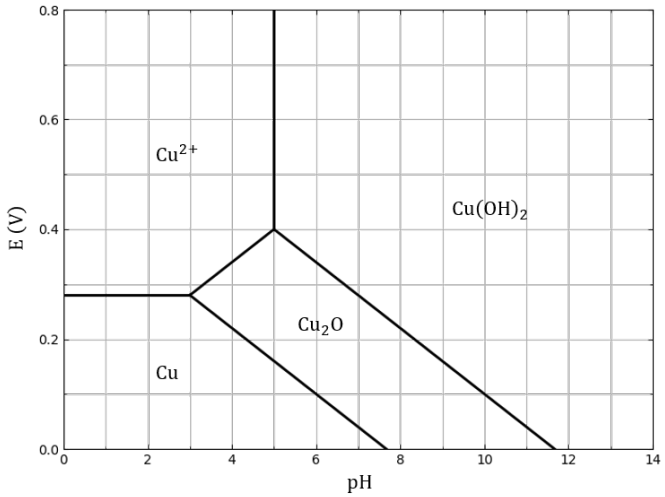
$$\text{Cu}^{2+} + 2\,\text{H}_2\text{O} = \text{Cu(OH)}_2 + 2\,\text{H}^+$$

Donc Cu^{2+} est plus acide que Cu(OH)_2.



2) Dans le couple Cu^{2+}/Cu^+, Cu^+ prédomine lorsque $E < E_1^\circ = 0,16$ V quelque soit le pH. Dans le couple Cu^+/Cu, Cu^+ prédomine lorsque $E > E_3^\circ = 0,52$ V quelque soit le pH. Il n'existe donc pas de zone de potentiel où Cu^+ peut prédominer en solution. Il se dismute spontanément pour toute valeur de pH.

3) On a :



4) Frontière Cu^{2+}/Cu :

$$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu \quad \Rightarrow \quad E_{fr} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) = \boxed{0,28\text{ V}}$$

Frontière $Cu^{2+}/Cu(OH)_2$:

$$Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2\,HO^- \quad \Rightarrow \quad K_s = \frac{C_{tr}\,[HO^-]^2}{(C^\circ)^3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH_{fr} = 3}$$

Frontière Cu_2O/Cu :

$$Cu_2O + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2Cu + H_2O \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_{fr} = cte - 0,06\,pH}$$

Frontière $Cu(OH)_2/Cu_2O$:

$$2\,Cu(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cu_2O + 3\,H_2O \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_{fr} = cte - 0,06\,pH}$$

Frontière Cu^{2+}/Cu_2O :

$$2\,Cu^{2+} + H_2O + 2\,e^- = Cu_2O + 2\,H^+ \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_{fr} = cte + 0,06\,pH}$$